

文章编号: 1000-8241(2013)02-0181-04

湿热老化对热熔胶粘剂结构稳定性的影响

赵吉诗¹ 冯少广¹ 王舰² 李睿¹ 李荣光¹ 刘萌萌¹ 林伟³ 杜中杰³

1. 中国石油管道科技研究中心·油气管道输送安全国家工程实验室, 河北廊坊 065000;
2. 中国石油管道公司, 河北廊坊 065000; 3. 北京化工大学, 北京 100029

摘要: 热收缩带由辐射交联聚乙烯层、热熔胶粘剂及配套液态环氧底漆组成, 其是 3PE 管道应用最广泛的补口材料。在热收缩带的补口过程中, 主管道 PE 层及焊缝两侧的环氧底漆层通过热熔胶粘剂作用与热收缩带形成有效粘结, 热熔胶粘剂的结构稳定性将对热收缩带补口的长期有效性产生重要影响。为此, 采用红外光谱(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)等分析方法研究了湿热老化对国内外 5 种具有代表性的补口热收缩带热熔胶粘剂化学结构稳定性的影响, 结果表明: 湿热老化导致热熔胶粘剂组分发生了明显的结构变化, 一方面存在部分酯基水解和小分子脱除, 另一方面部分组分存在降解/交联反应。(表 2, 图 3, 参 8)

关键词: 3PE; 热收缩带补口; 湿热老化; 热熔胶粘剂; 化学结构; 稳定性

中图分类号: TE988

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2013.02.015

Influence of hygrothermal ageing on structural stability of hot-melt adhesives

Zhao Jishi¹, Feng Shaoguang¹, Wang Jian², Li Rui¹, Li Rongguang¹,

Liu Mengmeng¹, Lin Wei³, Du Zhongjie³

1. National Engineering Laboratory of Transportation Safety of Oil & Gas Pipeline, PetroChina Pipeline R & D Center, Langfang, Hebei, 065000; 2. PetroChina Pipeline Company, Langfang, Hebei, 065000;
3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029

Abstract: The heat shrinkable sleeves composed of radiation cross-linked polyethylene layer, hot-melt adhesives and matching liquid epoxy primer is most widely used in the joint coating material in 3PE pipeline. During the joint coating process of heat shrinkable sleeves, PE layer of the main pipe and the epoxy primer on both sides of the weld seam form effective bonding with heat shrink sleeves through the action of hot-melt adhesives, and the structural stability of hot-melt adhesives will have a major impact on the long-term effectiveness of heat shrinkable sleeves joint coating. For this purpose, the impact of hygrothermal ageing on chemical structure stability of hot-melt adhesive is studied for 5 typical joint coating heat shrinkable sleeves at home and abroad with infrared spectroscopy (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC) method, etc. The results show that hygrothermal ageing cause significant structural changes in components of hot melt adhesive, that is, there exists partial hydrolysis of ester groups and small molecules removal and there exists degradation/cross-linking reaction in some components. (2 Tables, 3 Figures, 8 References)

Key words: 3PE, heat shrinkable sleeves for joint coating, hygrothermal ageing, hot-melt adhesives, chemical structure, stability

目前国内大多数新建管道采用 3PE 防腐技术, 与之相配套的现场防腐层补口主要采用环氧底漆、热熔胶粘剂和交联辐射聚乙烯三层结构的热收缩带^[1-2]。根据对国内相关管道热收缩带现场应用的调查结果, 热收缩带补口存在一定程度的早期失效现象, 主要表

现为底漆从钢管表面脱落、热熔胶粘剂与环氧底漆粘接失效以及热收缩带与主管道 PE 的粘接失效等, 这与热收缩带中热熔胶粘剂层的性能密切相关。热熔胶粘剂的稳定性直接影响热收缩带补口的长期有效性, 因此开展湿热老化对热熔胶粘剂化学结构稳定性的影

响研究,将有助于改进现有热熔胶粘剂的性能,进而提高热收缩带补口质量。为此,采用红外光谱(FT-IR)及凝胶渗透色谱(GPC)等分析手段,研究了国内外5种具有代表性的热收缩带产品所用热熔胶粘剂化学结构随湿热加速老化时间的变化,分析了化学结构变化对热收缩带补口质量长效性可能产生的影响,为热熔胶粘剂的性能改进提供理论依据。

1 研究对象与方法

选取国内外5种具有代表性的热收缩带产品(1[#]~5[#])进行长期性能研究,其中1[#]样品为干膜施工工艺,其余样品均为湿膜施工工艺。

将制备好的样品置于70℃恒温水浴箱中浸泡,促使其加速老化。加速老化时间为84d,每间隔7d,将每种样品取出3个平行样进行分析测量。①官能团的变化:采用美国Thermo公司的Nicolet 6700红外光谱仪对5种热熔胶粘剂产品进行红外扫描,通过分析FT-IR谱图,得到产品官能团的变化信息。②数均分子质量 \bar{M}_n 的变化:取5mg热熔胶粘剂样品置于小瓶中,加入10mL四氢呋喃(THF),密封后置于40℃油浴中溶解48h后取样,利用GPC测量溶解样品数均分子质量的变化。

2 结果分析

2.1 官能团的变化

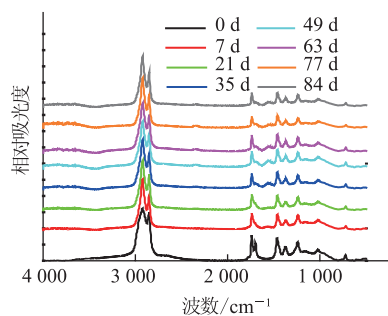
高分子材料的成分分析鉴定方法通常分为两类:一是基于高分子特征化学反应的化学方法,如燃烧试验、元素分析、官能团分析及显色反应等;二是基于高分子某些物理性质的物理方法,如FT-IR、核磁共振波谱(NMR)及质谱(MS)等仪器分析方法。其中FT-IR不仅快速可靠,对固态、液态、气态的有机组分和无机组分均适用,而且较其他物理方法能够提供更多关于分子结构的信息,因而在高分子材料的剖析中占有重要地位^[3]。

红外光谱属电磁波谱的红外区域,是分子振动和转动能级跃迁而产生的吸收光谱。化合物一般处于基态,若受红外光照射,按照量子力学,分子将吸收那些与其能级差值相应的光子的能量而在原子间产生各种形式的振动,这种振动可以检测得到并合成谱图。根

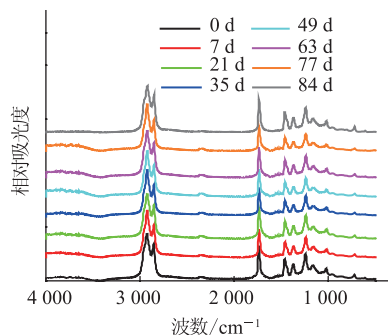
据谱带的数目、位置、形状和强度随化合物和聚集态的不同而变化的特点,确定特征化合物或官能团的存在,从而揭示化合物结构及其变化规律^[4-5]。

任何物质的分子都是由原子通过化学键联结起来而组成的。分子中的原子与化学键都处于不断的运动中,除了原子外层价电子跃迁以外,还有分子中原子的振动和分子本身的转动。分子在发生振动能级跃迁时,需要一定的能量,这个能量通常由辐射体系的红外光来供给。由于振动能级是量子化的,因此分子振动将只能吸收一定的能量,即吸收与分子振动能级间隔的能量相应波长的光线。因此,分子在振动过程中伴随的瞬间偶极距的改变,并在红外光谱中出现相对应的吸收峰。由此,通过FT-IR测试可以展现热熔胶组分和分子链结构的不同及老化前后的变化,对老化过程中分子链的结构变化给予定性分析^[6-8]。

根据1[#]~5[#]样品老化前后的红外谱图(图1),其中1740 cm^{-1} 处是酯基C=O键的特征伸缩振动吸收峰,以2900 cm^{-1} 亚甲基的特征吸收峰(该基团在老化过程中不会发生变化)作为参比,通过内标法分析老化前后酯基的变化情况(表1)。结果表明:老化84d后,1[#]~4[#]样品中的C=O双键相对含量降低,而5[#]样品C=O双键的相对含量反而增加,这表明热熔胶在湿热老化过程中发生了复杂的化学变化,例如酯基的水解、低分子物的脱除等反应。



(a) 1[#] 样品



(b) 2[#] 样品

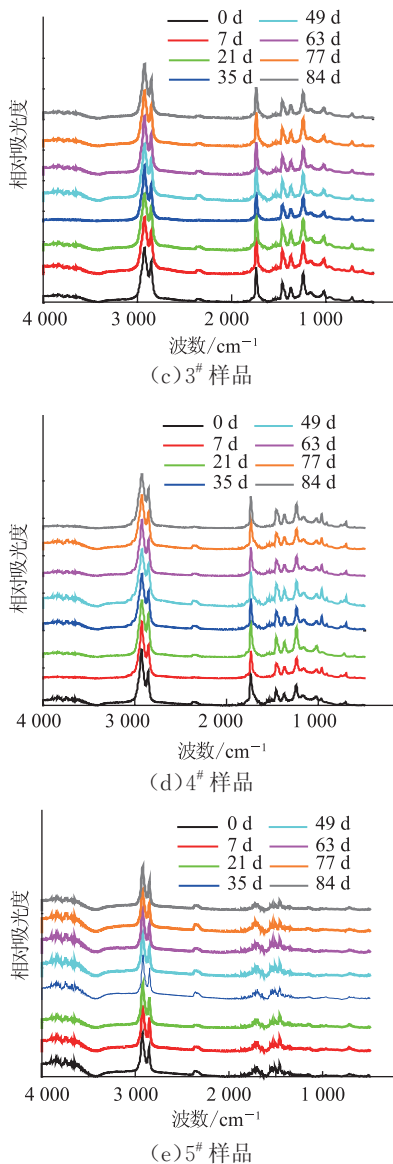


图 1 实验样品老化不同时间后的 FT-IR 谱图

表 1 实验样品老化前后碳氧双键峰面积与亚甲基峰面积之比的变化

样品编号	$S_{C=O} / S_{\text{亚甲基}}$		变化率 %
	0 d	84 d	
1#	0.166 8	0.146 2	-12
2#	0.267 7	0.223 4	-17
3#	0.257 2	0.236 6	-8
4#	0.320 4	0.210 6	-34
5#	0.202 3	0.213 1	5

2.2 数均分子质量的变化

老化过程中可能存在分子链的断裂或交联反应, 通过对聚合物的数均分子质量 \bar{M}_n 的测定可以在一定程度上反映老化对分子链结构的影响。

根据 1#~5# 样品老化前后在 THF 溶液中难溶组分的变化情况(图 2)分析, 老化前 2#、4# 样品没有沉

淀, 而老化后瓶底明显出现了沉淀, 说明老化过程中可能发生了分子链的交联, 形成了难溶于 THF 的组分; 3# 瓶底沉淀物有所增加, 1#、5# 样品未发生明显变化。说明经湿热老化, 2#、4# 样品分子链结构变化最明显。

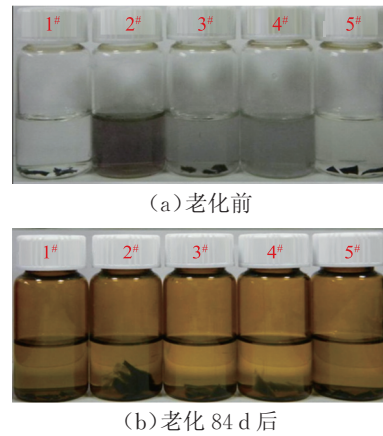
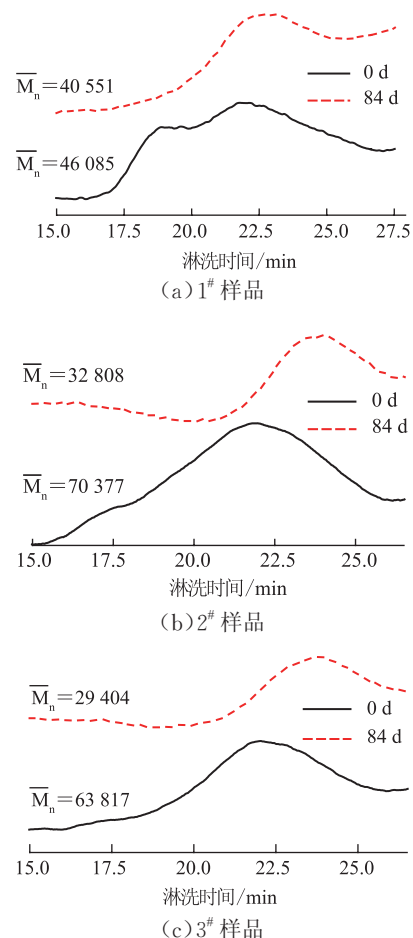


图 2 1#~5# 样品老化前后的溶解情况

根据 1#~5# 样品可溶组分老化前后的 GPC 谱图(图 3)和 THF 可溶组分数均分子质量 \bar{M}_n 的变化情况(表 2), 1#~5# 样品老化后能溶于 THF 组分的数均分子质量均呈下降趋势, 其原因是在老化过程中存在酯基的水解和分子链的断裂。



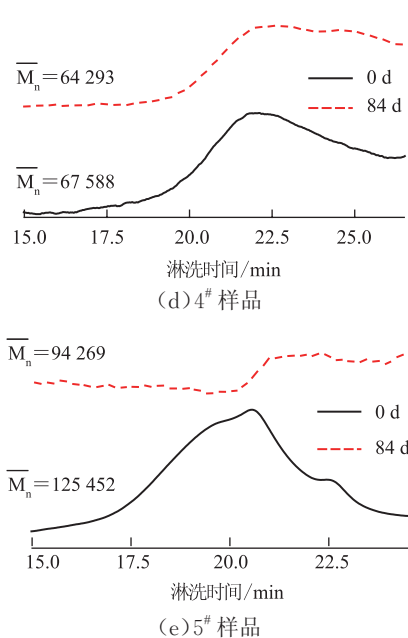


图3 实验样品老化前后的 GPC 谱图

表2 实验样品老化前后溶于 THF 组分的数均分子质量的变化

样品编号	数均分子质量		变化率 %
	0 d	84 d	
1 [#]	46 085	40 551	12
2 [#]	70 377	32 808	53
3 [#]	63 817	29 404	54
4 [#]	67 588	64 293	5
5 [#]	125 452	94 269	25

GPC 的测试结果表明:在湿热老化过程中,可溶于 THF 溶剂中的聚合物分子链发生了明显变化,分子链交联和断裂的现象均有所发生。其中,1[#]、4[#]、5[#] 样品可溶于 THF 溶剂中的组分的数均分子质量变化最小,2[#]、3[#] 样品组分数均分子质量变化较大。其原因是:1[#]、4[#]、5[#] 样品中可溶组分分子链的交联与降解基本平衡,而 2[#]、3[#] 样品中可溶部分分子链以降解为主。

3 结论

(1) FT-IR 光谱分析结果表明,湿热老化导致热熔胶粘剂结构变化,可能引起酯基水解和低分子量产物脱除等反应。在湿热老化过程中,5[#] 样品的稳定性最好,4[#] 样品的稳定性最差。

(2) 溶解性实验表明,老化前后 1[#]、5[#] 样品在 THF

中的溶解性没有明显变化,2[#]~4[#] 样品的溶解性变差。

(3) GPC 分析结果表明,湿热老化后,可溶于 THF 的组分存在明显的降解/交联反应。比较而言,1[#]、4[#]、5[#] 样品的数均分子质量变化最小,2[#]、3[#] 样品的数均分子质量变化较大。因此,通过湿热老化实验可评价热收缩带热熔胶的长期稳定性。

参考文献:

- [1] 白阳. 辐射交联聚乙烯热收缩带及其工程应用[J]. 建材技术与应用, 2003(4): 36-38.
- [2] 折恕平, 赵吉诗, 侯宇, 等. 热收缩带热熔胶粘剂湿热老化性能[J]. 油气储运, 2010, 29(9): 673-676.
- [3] 胡申娟, 李惠琳. 航空用高分子材料红外光谱分析技术[J]. 材料工程, 1982(6): 34-41.
- [4] 张杰, 黄一平. 傅立叶变换红外光谱法在高聚物研究中的应用[J]. 广东化工, 2006, 33(2): 56-57.
- [5] 曾焕庭. 合成橡胶的红外光谱分析(下)[J]. 合成橡胶工业, 1978(3): 59-85.
- [6] 李美超, 胡佳琦, 刘艳娜, 等. 红外光谱法研究苯胺和环氧丙烷的共聚机理及共聚物的表征[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(8): 1 544-1 548.
- [7] 钟山, 冯子刚. 裂解气相色谱-红外光谱联用分析聚合物结构(II)[J]. 分析测试学报, 1996(2): 23-26.
- [8] 杨睿, 刘颖, 汪昆华. 热解-红外光谱分析技术在聚合物研究中的应用[J]. 现代仪器, 2003(4): 5-8.

(收稿日期:2012-02-02;编辑:杜娟)

作者简介: 赵吉诗, 工程师, 1979 年生, 2009 年博士毕业于清华大学化学工程与技术专业, 现主要从事油气管道防腐材料及应用技术的研究工作。

电话: 0316-2072514; Email: kjzhaojs@petrochina.com.cn.

Zhao Jishi, Ph.D, engineer, born in 1979, graduated from Tsinghua University, chemical engineering and technology, in 2009, engaged in the research of corrosion materials and application technology of oil and gas pipelines.

Tel: 0316-2072514, Email: kjzhaojs@petrochina.com.cn