

На правах рукописи

Капицкая Яна Владимировна

**АДГЕЗИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ СЭВИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ**

05.17.06-Технология и переработка полимеров и композитов

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань - 2004

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Стоянов Олег Владиславович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Вольфсон Светослав Исаакович

доктор технических наук,
профессор Абдрахманова Ляйля Абдулловна

Ведущая организация: Институт физической химии РАН
(г. Москва)

Защита состоится «22» декабря 2004 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д" 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан «19» ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент Охотика Н.А.Охотика

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Необходимость совершенствования и расширения ассортимента адгезионных композиций, применяемых в заводской и трассовой антикоррозионной изоляции стальных трубопроводов, диктуется ростом объемов их использования, необходимостью успешно конкурировать с зарубежными аналогами и постоянно растущим уровнем технических требований. Один из путей решения этой задачи - разработка новых материалов на базе отечественного сырья.

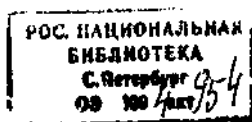
В научной и патентной литературе имеются данные (А.Г.Сирота, Н.И.Егоренков, М.М.Калнинь, Р.Я.Дебердеев, О.В.Стоянов и др.), свидетельствующие об успешной модификации термопластичных адгезивов минеральными наполнителями, низкомолекулярными и олигомерными добавками с целью повышения адгезионной способности. Показана эффективность использования бинарных смесей полимеров в качестве основы композиций с повышенной адгезионной прочностью к стали. Также показано, что сочетание специальных адгезионноактивных добавок с физической модификацией полимерной матрицы путем смешения полимеров позволяет получить композиции с улучшенными адгезионными характеристиками. Это, в первую очередь, касается смесей промышленных сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА), отличающихся содержанием винилацетатных групп (Э.Р.Мухамедзянова и др.).

Однако, несмотря на имеющиеся положительные результаты в этом направлении, остается ряд нерешенных вопросов, касающихся, в первую очередь, взаимосвязи структуры и свойств смесей различных СЭВА, совершенствования рецептур адгезионных композиций на их основе заводского и трассового нанесения, улучшения их технологических свойств.

Таким образом, **целью настоящей работы** является разработка и исследование адгезионных материалов для заводской и трассовой изоляции трубопроводов на основе сэвленовых смесей, выявление связи между их структурными особенностями и физико-химическими, механическими и адгезионными свойствами.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить структурные характеристики бинарных смесей СЭВА с различным содержанием винилацетатных групп и выявить их связь со свойствами композиций.
- Изучить связь между структурно-механическими характеристиками смесевых композиций и прочностью их адгезионного соединения с металлом.
- Изучить влияние состава адгезионной композиции на долговременные адгезионные характеристики и оптимизировать ее рецептуру.
- Разработать способ улучшения технологических свойств сэвленовой адгезионной композиции для трассовой изоляции стыковых соединений труб.
- Изучить возможность использования композиций на основе смесей СЭВА в качестве адгезивов в трехслойной конструкции покрытия порошковая эпоксидная краска - адгезив - полиэтилен.



- Изучить возможность использования смесевых композиций на основе СЭВА в качестве основы термически усаживающихся лент с пониженной температурой усадки.
- Осуществить практическую реализацию результатов работы.

Научная новизна работы. Бинарные смеси СЭВА с невысокой разницей в содержании винилацетатных звеньев имеют более высокую по сравнению с аддитивными значениями степень кристалличности как для отожженных образцов со структурой, близкой к равновесию, так и для закристаллизованных в обычных условиях. Эффект выражен сильнее для отожженных образцов с преобладанием в смеси СЭВА с большим содержанием винилацетата за счет образования в условиях отжига кристаллитов с низкой температурой плавления. Для смесей СЭВА с высокой разницей в содержании винилацетатных звеньев наблюдается аморфизация материала: значения степени кристалличности имеют отрицательное отклонение от аддитивности во всем диапазоне составов.

Практическая ценность:

Систематизированы рецептурные факторы, определяющие характеристики адгезионной композиции на основе бинарной смеси СЭВА, и оптимизирован ее состав. Композиция сертифицирована. Утверждены технические условия. Начат промышленный выпуск материала.

Разработана адгезионная сэвilenовая композиция с улучшенными технологическими свойствами для использования в технологии изоляции стыковых соединений трубопроводов термически усаживающимися полиэтиленовыми манжетами по эпоксидной грунтовке. Композиция успешно прошла испытания и принята к внедрению.

Разработана сэвilenовая адгезионная композиция для использования в трехслойной конструкции (порошковая эпоксидная краска - сэвilenовый адгезив - полиэтилен) заводской изоляции трубопроводов.

Показана возможность использования химически сшитых композиций в качестве основы термоусаживающихся лент с улучшенными физико-механическими свойствами и пониженной температурой усадки.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2002-2004 гг), «Олигомеры VIII» (Черноголовка, 2002 г.), «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003 г), «Полимеры-2004» (Москва).

Публикации. По материалам диссертации имеется 21 публикация (3 патента РФ, 11 статей и 7 тезисов докладов), важнейшие из которых перечислены в конце автореферата.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 3-х глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и приложения; работа изложена на 171 стр., содержит 47 рисунков, 6 таблиц и библиографию из 248 ссылок.

Автор выражает искреннюю признательность проф. Р.Я.Дебердеву, к.т.н. Р.М.Хузаханову за участие в постановке задачи и обсуждении результатов работы, а также проф. А.Е.Заикину и к.т.н. Н.Н.Никитиной за помощь и полезные советы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА) производства казанского ОАО "СЭВИЛЕН" (ТУ 6-05-1636-97), а также ПЭВД марки 15313-003. Основные характеристики СЭВА и ПЭВД приведены в табл. 1.

В качестве основных модификаторов были использованы полиизоцианат марки «Воронат» фирмы «Эксон» (ПИЦ), а также бутилкаучук, хлорбутилкаучук, полиэтиленовый воск, парафин, низкомолекулярный СЭВА, битум БНИ-IV, полиизобутилены ПИБ-15 и ПИБ-30, нефтеполимерные смолы «Эскорец» и «Пиропласт-2», перекись дикумила (ПДК). В качестве наполнителя использовали тальк.

Таблица 1. Характеристики СЭВА и ПЭВД

Марка	СЭВА 11104-030	СЭВА 11306-075	СЭВА 11507-070	СЭВА 1708-210	ПЭВД 15313-003
Условное обозначение	СЭВА-7	СЭВА-14	СЭВА-22	СЭВА-29	ПЭВД
Содержание винилацетата, %	7	14	22	29	0
Показатель текучести расплава, г/10мин (190°C)	2.4 (190°C)	6.5 (190°C)	6.1 (125°C)	18.7 (125°C)	0.29 (190°C)
Плотность, кг/м ³	924	934	936	945	921

В работе использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), селективной растворимости, оценки адгезионной прочности (отслаивание), катодного отслаивания, оценки физико-механических показателей, денсиметрии и др.

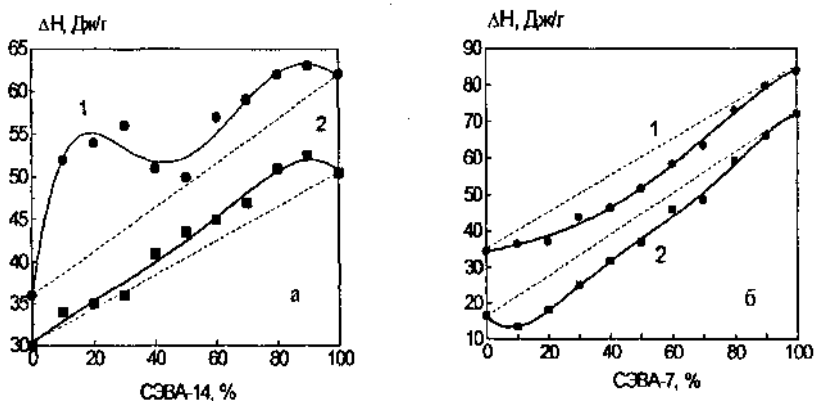
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структурно-механические характеристики бинарных смесей СЭВА

При получении бинарных смесей СЭВА с различным содержанием винилацетатных (ВА) звеньев реализуются особенности изменения свойств в зависимости от содержания компонентов. Они заключаются в превышении рядом характеристик аддитивных величин для смесей СЭВА с определенной (невысокой) разницей в содержании ВА звеньев. Это касается плотности, модуля упругости, разрушающего напряжения при растяжении, удельной работы разрушения, прочности адгезионного соединения с металлом и т.д.

Мы предположили, что смешение СЭВА с определенным содержанием винилацетата и невысокой разницей в содержании ВА звеньев, обуславливая высокую взаимную растворимость компонентов, приводит к повышению степени структурной упорядоченности системы и усилению межмолекулярного взаимо-

действия. Оказалось, что для смеси СЭВА-14+СЭВА-22 концентрационная зависимость удельной теплоты плавления ΔH и прямо пропорциональная ей степень кристалличности $\kappa = \Delta H / \Delta H_{ид}$ ($\Delta H_{ид}$ - теплота плавления идеального кристалла) имеет положительное отклонение от аддитивных значений для отожженных и быстро охлажденных образцов (рис. 1а). Это является особенностью данной системы, так как традиционно зависимость κ либо аддитивна, например, для смеси полиэтиленов различного типа, либо, как правило, наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности для смесей различных кристаллизующихся полимеров или смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров. В нашем случае отрицательное отклонение ΔH от аддитивности наблюдается для смеси СЭВА-7+СЭВА-29 (рис. 1б).

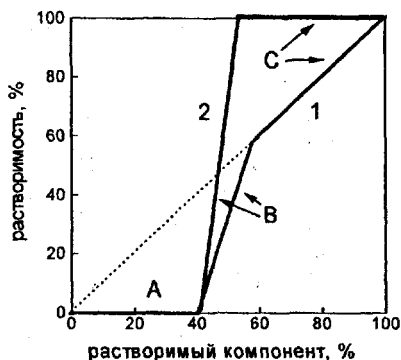


1 - отожженные образцы, 2 - быстро охлажденные образцы
 Рис. 1. Зависимость удельной теплоты плавления от состава смеси: а) СЭВА-14+СЭВА-22; б) СЭВА-7+СЭВА-29

Полученный результат объясняется тем, что данная композиция гетерофазна, ее компоненты имеют низкую растворимость друг в друге из-за большой разницы в содержании ВА звеньев и взаимное влияние компонентов обуславливает снижение степени структурной упорядоченности.

Возвращаясь к результатам, представленным на рис. 1, следует отметить, что изменение ΔH коррелирует с изменением модуля упругости и других структурно чувствительных характеристик композиций. Поэтому правомерно предположить, что именно повышение степени кристалличности по отношению к аддитивным величинам ответственно за необычное изменение свойств бинарных композиций СЭВА-14+СЭВА-22.

Для получения дополнительной информации о фазовой структуре смесей был использован метод селективной растворимости компонентов. Это удобный способ изучения концентрационных диапазонов, в которых компоненты смеси играют роль дисперсионной среды, дисперсной фазы, или оба компонента имеют непрерывные



1 - интегральная растворимость, 2 - растворимость по отношению к общему содержанию растворимого компонента

Рис. 2. Теоретическая зависимость растворимости для бинарной смеси от содержания растворимого компонента

Можно видеть, что ситуация, практически соответствующая описанной выше, реализуется для смеси СЭВА-7+СЭВА-29 (рис. 3а). Уменьшение разницы в содержании ВА в СЭВА ведет к повышению совместимости и изменению характера зависимости.

Наиболее наглядно это показано для системы СЭВА-14+СЭВА-22 (рис. 3б). Для изучения селективной растворимости в системе СЭВА-14+СЭВА-22 была подобрана температура (35°C), при которой СЭВА-14 не растворим в хлороформе, а СЭВА-22 растворим практически полностью (за исключением кристаллитов).

Можно видеть (рис. 3б), что для данной системы имеет место резкое снижение растворимости по отношению к содержанию растворимого компонента практически во всем диапазоне составов. Полученный результат может быть объяснен повышенной совместимостью компонентов и усилением межмолекулярного взаимодействия в системе.

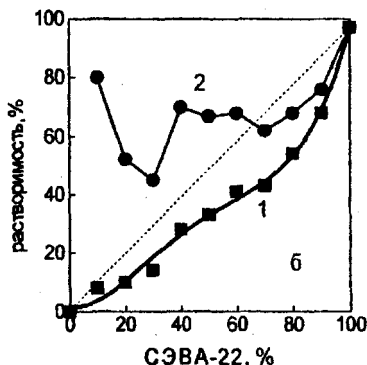
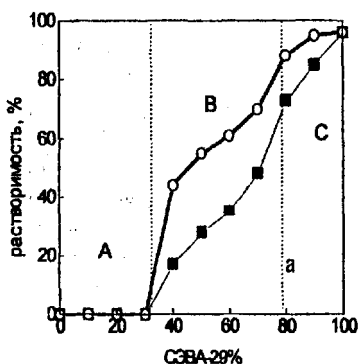
Полученные данные качественно согласуются с результатами изучения образцов методом ДСК: для смесей СЭВА-14+СЭВА-22 (во всем диапазоне соотношений компонентов) наблюдается один общий пик плавления. Для смеси СЭВА-7+СЭВА-29 имеют место два пика плавления практически во всем диапазоне составов, т.е. каждый из компонентов образует самостоятельную кристаллическую фазу.

Таким образом, необычное изменение свойств смесей СЭВА с относительно невысокой разницей в содержании сополимерных ВА звеньев обусловлено повышением степени их структурной упорядоченности, по-видимому, вследствие повышения взаимной растворимости.

Представляло интерес оценить, как изменение структурных параметров согласуется со структурно-чувствительными свойствами бинарных смесей СЭВА.

фазы (область обращения фаз).

Классический вариант такой кривой представлен на рис. 2. Участок А соответствует структуре, когда первый компонент образует непрерывную фазу (растворимый компонент является дисперсной фазой), участок В отвечает области обращения фаз, участок С соответствует случаю, когда растворимый компонент образует непрерывную фазу и полностью растворяется.



1 - интегральная растворимость, 2 - растворимость по отношению к общему содержанию растворимого компонента

Рис. 3. Зависимость растворимости от содержания растворимого компонента для смеси: а) СЭВА-7+СЭВА-29; б) СЭВА-14+СЭВА-22

Оказалось, что имеет место удовлетворительная корреляция между модулем упругости и степенью кристалличности бинарных смесей СЭВА: с ростом последней модуль упругости возрастает. Аналогичный результат наблюдается для удельной работы разрушения. Экспериментальные данные удовлетворительно аппроксимируются в рамках линейной регрессии. Аналогично ведет себя сорбционная емкость гексана. С ростом степени кристалличности она линейно уменьшается.

Таким образом, изменение интегральных параметров, характеризующих структурную организацию бинарных смесей СЭВА, сопровождается симбатным изменением свойств, определяемых этими характеристиками. Повышение степени структурной упорядоченности смесей СЭВА-14+СЭВА-22 по сравнению с аддитивными величинами сопровождается ростом модуля упругости, удельной работы разрушения и снижением сорбционной емкости, в то время как для смесей СЭВА-7+СЭВА-29 наблюдается обратная зависимость.

Исходя из анализа ранее полученных результатов (О.В.Стоянов с сотр.), можно предположить более высокий уровень межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами разных компонентов по сравнению с макромолекулами одного компонента. Одной из возможных причин такого поведения системы может быть композиционная неоднородность статистических сополимеров. Наличие «коротких» ВА блоков в макромолекулах статистического сополимера при смешении близких по структуре компонентов способствует росту числа «контактов», ведущему к увеличению частоты узлов физической сетки за счет повышения вероятности взаимодействия между аналогичными блоками и статистически распределенными «одиночными» ВА группами совместимых макромолекул компонентов полимерной пары, что аналогично понижению температуры. Результатом таких взаимодействий в расплаве является повышенная плотность упаковки в твердом состоянии.

Адгезионные композиции для двухслойной заводской изоляции труб

При смешении ПЭВД и СЭВА, а также различных СЭВА между собой при определенных соотношениях компонентов и определенной разнице в содержании ВА звеньев в присутствии «адгезионноактивного» наполнителя реализуются максимумы на концентрационных зависимостях прочности адгезионного соединения (А) с металлом. Мухамедзяновой Э.Р. с соавторами было сделано предположение о причинах ее экстремального роста. Суть его в том, что при высокой взаимной растворимости компонентов адгезионная составляющая А растет за счет обогащения менее полярного компонента более полярным и диффузии последнего к межфазной границе. Деформационная составляющая растет за счет обогащения менее прочного полярного компонента более прочным (менее полярным), что подтверждается данными оценки физико-механических свойств. Одновременный рост обеих составляющих адгезионной прочности приводит к ее экстремальному росту. Мы попытались систематизировать имеющиеся разрозненные данные и в одинаковых экспериментальных условиях проверить влияние соотношения компонентов, количественного содержания ВА звеньев в СЭВА или его отсутствия (замена на ПЭВД) в одном из компонентов, а также наличия «адгезионноактивного» наполнителя на величину А к стали.

Наибольший интерес представляют две смеси СЭВА с максимальной (СЭВА-7+СЭВА-29) и «оптимальной» (СЭВА-14+СЭВА-22) разницей в содержании ВА звеньев. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости А этих систем в присутствии и без наполнителя (талька), а также концентрационные зависимости А смесевых композиций, когда один из компонентов системы не содержит ВА звеньев (заменен ПЭВД), причем данные системы также изучены как в присутствии, так и без талька. Для ненаполненных систем СЭВА-7+СЭВА-29 и СЭВА-14+СЭВА-22 в обоих случаях наблюдается незначительный максимум при среднем соотношении компонентов. При замене одного из компонентов ПЭВД максимум исчезает, абсолютные значения А уменьшаются в 2 раза и становятся близкими по величине. При введении оптимального для данных полимеров 10%-ного количества талька ситуация коренным образом меняется (рис. 4а,б). Для системы СЭВА-14+СЭВА-22 А многократно возрастает как для исходных сополимеров, так и для смеси во всем диапазоне составов с максимумом при 80%-ном содержании СЭВА-22. Обратная ситуация реализуется для системы СЭВА-7+СЭВА-29. Возрастание величин А во всем диапазоне составов сопровождается появлением минимума на кривой концентрационной зависимости в области средних соотношений компонентов.

Что касается ситуации, когда один из СЭВА заменен ПЭВД, то в первом случае наблюдается либо менее выраженный максимум в области преобладающих концентраций сополимера (СЭВА-14), либо S-образная кривая с наивысшими значениями А в области преобладающих концентраций СЭВА-22. Во втором случае максимумов нет. Имеет место либо монотонный рост А (система с СЭВА-7), либо кривая с незначительным минимумом в области невысоких концентраций (система с СЭВА-29).

Следует отметить, что для всех систем изменение А качественно согласуется с изменением удельной работы разрушения, что говорит о вкладе деформационной составляющей в прочность адгезионного соединения.

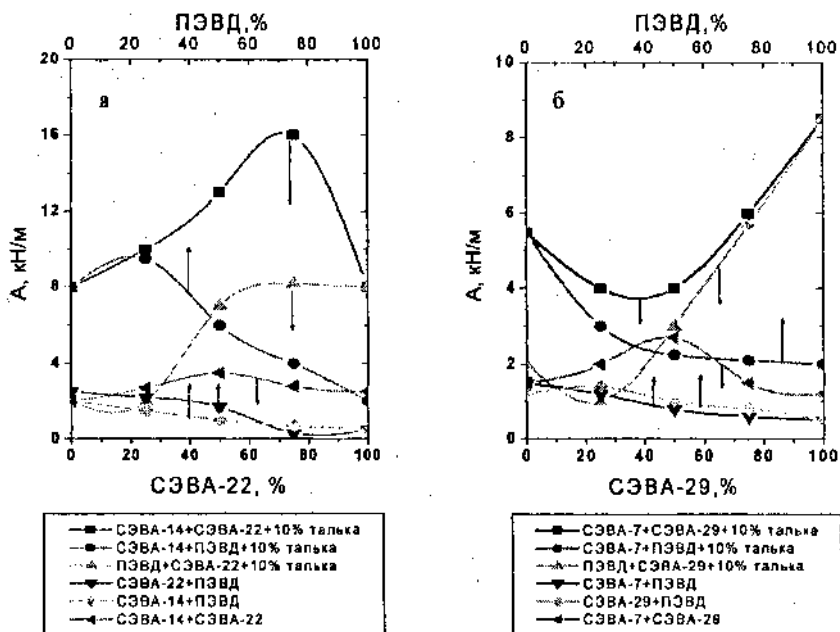


Рис. 4. Концентрационная зависимость адгезионной прочности для исходных и наполненных тальком систем: а) СЭВА-14+СЭВА-22, СЭВА-14+ПЭВД, СЭВА-22+ПЭВД; б) СЭВА-7+СЭВА-29, СЭВА-7+ПЭВД, СЭВА-29+ПЭВД

Выше было показано, что для системы СЭВА-14+СЭВА-22 характерно совершенствование структурной организации. Собственно A наполненных систем только качественно согласуется с удельной работой разрушения и прямо не коррелирует со степенью кристалличности. Однако наблюдается корреляция между величиной A и отклонением степени кристалличности от аддитивных значений. Условно считая отклонение степени кристалличности от аддитивности мерой совершенствования структуры, можно предположить, что оно отвечает за экстремальный рост усилия для сдвигания для системы СЭВА-14+СЭВА-22.

Возникает вопрос о роли адгезионноактивного наполнителя - талька. Данный вопрос подробно рассмотрен в работах школы М.М.Калниня. Согласно многочисленным литературным данным, тальк играет роль сорбента продуктов деструкции и низкомолекулярных примесей, локализуемых в слабом граничном или, по терминологии Р.Я.Дебердева с сотр., «буферном» слое. Тальк «очищает» ослабленный слой, не влияя на степень кристалличности образца в целом.

Говоря об изменении характера концентрационной зависимости A при введении наполнителя для системы СЭВА-7+СЭВА-29, следует отметить, что такое возможно из-за неодинакового роста деформационной составляющей. Для ненаполненной системы в области средних составов, то есть в области обращения фаз, реализуется некоторый рост A за счет компенсации недостатка межфазного взаимо-

действия для СЭВА-7 и низкой прочности для СЭВА-29. В этом случае гетерофазность системы играет некоторую положительную роль. При введении наполнителя решающую роль начинает играть деформационная составляющая аналогично «объемным» свойствам материала, а они минимальны в области средних составов.

Таким образом, одной из важнейших причин существенного экстремального роста А для системы СЭВА-14+СЭВА-22 является усиление деформационной составляющей, так как повышенная взаимная растворимость компонентов и рост межмолекулярного взаимодействия сопровождаются увеличением степени кристалличности, модуля упругости и удельной работы разрушения.

Справедливость данного предположения подтверждает тот факт, что введение эффективного промотора адгезии - ПИЦ - сохраняет характер зависимости, изменяя в некоторой степени лишь абсолютную величину А.

При внедрении композиции в производство встает вопрос о соответствии ее долговременных адгезионных характеристик предъявляемым техническим требованиям. Самым жестким требованием при сертификации материала является соответствие действующей норме показателя стойкости к катодному отслаиванию при 60°C. Для оценки этого показателя были наработаны на промышленном оборудовании образцы материала оптимального состава. Оказалось, что традиционно вводимые количества ПИЦ, составляющие 2-4%, не обеспечивают требуемой стойкости к катодному отслаиванию. Для улучшения данной характеристики необходимо повысить содержание ПИЦ до 6%. Из литературных данных известно, что ПИЦ химически взаимодействует с СЭВА. Представляло интерес выяснить, как повышение дозировки ПИЦ скажется на реологических характеристиках материала и возможности его переработки. С этой целью было изучено изменение показателя текучести расплава (ПТР) материала с различным содержанием ПИЦ в процессе хранения при комнатной температуре. Оказалось, что имеет место весьма значительное падение ПТР со временем, свидетельствующее о том, что и при комнатной температуре продолжается процесс химической модификации СЭВА, заключающийся в его химическом сшивании. Полная стабилизация ПТР завершается за 12 недель. Падение ПТР существенно ниже 1 г/10 мин. не является препятствием для переработки материала методом экструзии при температуре 160°C и выше и нанесения материала на предварительно нагретую трубу через плоскощелевую головку методом «намотки» расплава. По результатам заводских испытаний гарантийный срок хранения материала определен в технических условиях на уровне 6 месяцев. Таким образом, с учетом полученных данных оптимизирован состав композиции. Материал успешно сертифицирован и опробован потребителем. Начат его коммерческий выпуск.

Разработка адгезионной композиции с улучшенными технологическими свойствами для изоляции сварных стыков трубопроводов термоусаживаемыми полиэтиленовыми манжетами

В ранее выполненных работах в качестве адгезионной композиции (адгезива), обеспечивающего связь между полиэтиленовой манжетой и эпоксидной грунтовкой в трехслойной конструкции изоляции стыка труб, была предложена композиция на

основе смеси СЭВА-14+СЭВА-22, модифицированная СЭВА-29 с целью снижения температуры формирования адгезионного контакта. Однако, потребители ставят задачу дальнейшего улучшения технологических свойств адгезива применительно к условиям трассовой изоляции в условиях холодного климата.

Данная задача может быть решена путем модификации: перехода от матрицы на основе смеси СЭВА-14+СЭВА-22 к матрице из самого низкоплавкого СЭВА-29 с минимальной степенью кристалличности, модифицированного различными полимерными и олигомерными добавками с целью дальнейшего снижения кристалличности материала. Это позволит уменьшить затраты тепла при формировании контакта клея-расплава с эпоксидной грунтовкой и ускорить формирование клеевого слоя при более низкой температуре в процессе термической усадки полиэтиленовой манжеты.

В качестве модификаторов были использованы бутилкаучук (БК), хлорбутилкаучук (ХБК), полиэтиленовый воск (ПЭ воск), полиизобутилены разной молекулярной массы (ПИБ-15 и ПИБ-30), низкомолекулярный СЭВА, а также низкомолекулярные добавки - парафин и изоляционный битум марки БНИ-IV. Выбор потенциальных модификаторов продиктован следующими соображениями: БК, ХБК и битум используются в промышленных рецептурах адгезивов холодного нанесения; полиизобутилены могут играть роль «мягкого» аморфного наполнителя для дополнительной эластификации и аморфизации системы; ПЭ воск, низкомолекулярный СЭВА и парафин могут играть роль «модификатора текучести». Содержание вводимых добавок варьировали от 0 до 20% масс. Кроме того, все композиции содержали 10% наполнителя (тальк) и 3% ПИЦ в качестве промотора адгезии.

Найдено, что введение в композицию парафина, битума, низкомолекулярного СЭВА и полиизобутилена ПИБ-15 уже в небольших количествах 5-10% приводит к существенному снижению А. Введение ПЭ воска и ПИБ-30 сначала сопровождается незначительным ростом А, а затем, при концентрации более 10%, резким ее падением. Влияние БК и ХБК на величину А в диапазоне концентраций до 20% незначительно - она практически не изменяется. Что же касается деформационно-прочностных показателей, то введение в композицию низкомолекулярного СЭВА, ПЭ воска и парафина ухудшает относительное удлинение при разрыве (ε). Разрушающее напряжение при растяжении а ухудшается при введении низкомолекулярного СЭВА. Сравнивая БК и ХБК, следует отметить, что они по-разному влияют на величину а. При введении ХБК прочность экстремально возрастает в диапазоне концентраций 5-10% почти в 1,5 раза, в то же время, введение БК не приводит к увеличению а. Этот факт можно объяснить лучшей межфазной адгезией между содержащим полярные группы ХБК по сравнению с БК. Остальные добавки, как и БК, существенным образом не изменяют о. Таким образом, анализируя комплекс данных оценки адгезионных и деформационно-прочностных характеристик, можно заключить, что такие добавки как парафин, битум, низкомолекулярный СЭВА и ПИБ-15 непригодны в качестве модификаторов адгезива, так как ухудшают его свойства, в первую очередь адгезионные. Следует отметить, что для перечисленных добавок, кроме ПИБ-15, ухудшение адгезионной прочности качественно согласуется с ухудшением относительного удлинения при

разрыве. Остальные добавки потенциально способны стать модификаторами для достижения поставленной задачи. Для решения этого, вопроса на следующем этапе исследования необходимо оценить влияние добавок на величину АН. Введение кристаллизующегося ПЭ воска приводит к закономерному увеличению АН, причем на термограммах наблюдается 2 пика плавления, что свидетельствует об образовании каждым из компонентов самостоятельной кристаллической фазы. Действие некристаллизующихся добавок - БК, ХБК и ПИБ-30 аналогично: они естественным образом снижают АН образцов по зависимостям, близким к линейным. Композиции с данными добавками были подвержены технологическим испытаниям. Оказалось, что при прочих одинаковых условиях процесс формирования адгезионного контакта с модифицированным адгезивом на 6-8 мин быстрее, чем с ^модифицированным. Результаты долгосрочных испытаний показали, что только для композиции без добавки и композиции, модифицированной ХБК, А после выдержки в воде в течение 1000 часов соответствует предъявляемым требованиям и составляет более 9 кН/м. Для остальных композиции величина А составила менее 3 кН/м.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен адгезив для использования в технологии изоляции стыковых соединений стальных трубопроводов полиэтиленовыми манжетами по жидкой терморезактивной грунтовке (праймеру) с улучшенными технологическими свойствами. Материал принят к введению на ОАО «Трубоизоляция».

Исследование возможности использования смесевой сэвilenовой композиции в качестве адгезива для трехслойного покрытия порошковая эпоксидная краска - адгезив - полиэтилен

В настоящее время в общей массе труб с заводской антикоррозионной изоляцией стремительно растет доля труб с трехслойным покрытием, включающим первый слой на основе порошковой эпоксидной краски, второй слой на основе термопластичного клея-расплава (адгезива), обеспечивающего межслоевую адгезию, и наружного полиэтиленового слоя. В качестве адгезивов применяются различные материалы на основе СЭВА и других сополимеров зарубежного производства.

В нашей стране доступным сырьем для таких клеев-расплавов являются только СЭВА. Учитывая ранее представленные положительные результаты по применению смесевых сэвilenовых композиций в качестве адгезивов по металлу и жидкой эпоксидной грунтовке, представляло интерес изучить возможность их использования в качестве адгезива в трехслойном покрытии, включающем порошковую эпоксидную краску.

Первоначально мы проверили систему СЭВА-14+СЭВА-22 оптимального состава (исходную и наполненную тальком), а также модифицированную известными промоторами адгезии. В качестве основного объекта исследования - эпоксидного слоя - была выбрана одна из наиболее распространенных в нашей стране и за рубежом эпоксидная краска «Scotchkote 226N» фирмы «3М».

Наилучшие результаты были получены для композиции на основе смеси СЭВА-14+СЭВА-22 оптимального состава, модифицированной 10% СЭВА-29. Мы

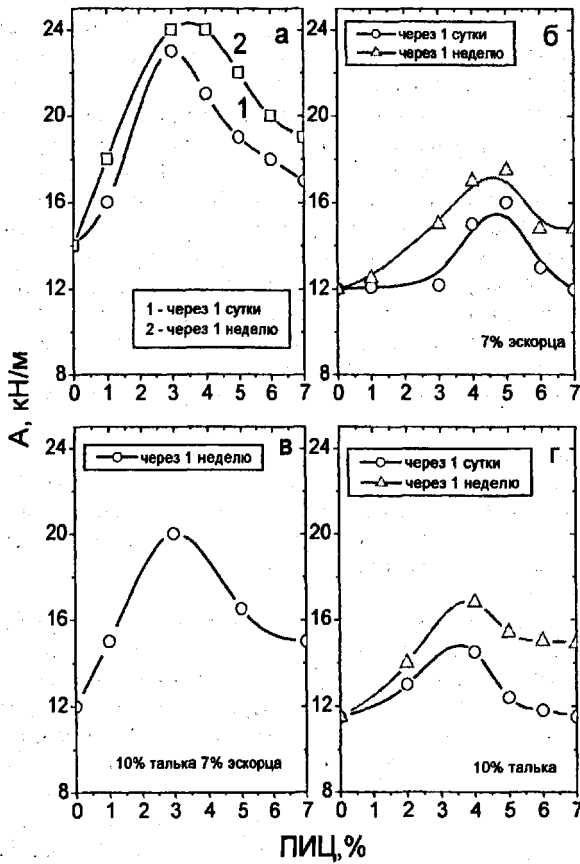


Рис. 5. Зависимость A трехслойного покрытия от содержания ПИЦ в свиленовом адгезиве

изучили влияние содержания ПИЦ на A данной системы, как исходной, так и в присутствии других адгезионноактивных добавок. Результаты представлены на рис.5.

Можно видеть, что наивысшие значения A достигаются для незаполненной системы с 10% СЭВА-29 при 3-4%-ной концентрации ПИЦ. Адгезив на основе смеси СЭВА-14+СЭВА-22 оптимального состава с 10%-ной добавкой СЭВА-29 и 3%-ным содержанием ПИЦ был передан для долгосрочных лабораторных испытаний в трехслойной конструкции покрытия на ОАО «Трубоизоляция». Испытания показали, что по адгезионным показателям система покрытия полностью удовлетворяет требованиям действующего ГОСТ Р 51164-98. Что касается более высоких

требований АК «Транснефть», то покрытие не удовлетворяет им только по единственному показателю А при 60°C из-за недостаточной теплостойкости самих СЭВА. Однако, учитывая тот факт, что трехслойные системы покрытия внедряются для изоляции трубопроводов различного назначения, предлагаемая композиция является перспективной для практического использования.

Химически сшитые смеси СЭВА+ПЭВД

В связи с расширением номенклатуры используемых материалов наружной изоляции трубопроводов (оберточные, термически усаживающиеся, радиационно и химически сшитые ленты для трассового применения), возникают задачи улучшения технологических и эксплуатационных свойств таких материалов, основу которых, как правило, составляет ПЭВД или его смесь с ПЭНД в соотношении 3:1. Представляет интерес изучение свойств материалов на основе смесей СЭВА и ПЭВД с целью выявления возможности их использования в качестве оберточных и термически усаживаемых изолирующих лент трубопроводов, так как путем смешения индивидуальных полимеров удается добиваться положительного эффекта благодаря сочетанию свойств составляющих его компонентов. Как известно, СЭВА имеют более низкую по сравнению с полиэтиленом степень кристалличности и лучше сшиваются радиационными и химическими методами. Кроме того, наличие полярных ВА групп позволяет ожидать лучшей адгезии СЭВА, например, к изоляционной мастике по сравнению с полиэтиленом.

Первоначально мы исследовали химическое сшивание индивидуальных СЭВА с различным содержанием ВА звеньев перекисью дикумила (ПДК), причем особое внимание уделялось изучению влияния малых добавок сшивающего агента на свойства химически сшитого материала. Так как известно, что при сшивании ПЭ органическими пероксидами возрастают его плотность (d) и степень кристалличности (k) при малых концентрациях поперечных связей, то есть имеет место совершенствование структуры полимера. Представляло интерес выяснить, будет ли данный эффект наблюдаться при сшивке СЭВА, которые можно рассматривать как ПЭ со статистически распределенными «дефектными» звеньями, препятствующими кристаллизации.

Оказалось, что уже для СЭВА-7 не наблюдается (в отличие от ПЭ) возрастания d при малых концентрациях ПДК. Однако имеет место интервал концентраций ПДК (0-0,1%), в котором не происходит падения d и наблюдается максимум модуля упругости (E), как и для ПЭ, что говорит о некотором совершенствовании структуры материала. Для СЭВА-14 и СЭВА-22 наблюдается непрерывное падение d и E из-за аморфизации полимера при сшивке. Следует отметить, что с ростом содержания ВА в СЭВА наблюдается более быстрое падение d при малых концентрациях ПДК. Затем депрессия d замедляется. Это можно объяснить более интенсивным разрушением кристаллических образований при концентрациях ПДК до 0.1-0.2%, когда имеет место интенсивный рост величины гель-фракции. Аналогичная ситуация наблюдается и для концентрационных зависимостей деформационно-прочностных показателей сшитых СЭВА. С ростом величин гель-фракции до концентрации ПДК 0.1% наблюдается интенсивный рост σ , возрастание которого замедляется с ростом

содержания ПДК до 1%. Следует отметить, что общеизвестен экстремальный характер концентрационной зависимости прочности. Однако, в данных условиях эксперимента в исследуемом диапазоне концентраций ПДК максимум и последующее падение прочности не достигаются. Относительное удлинение ϵ при разрыве носит экстремальный характер, что также характерно для слабо сшитых полиолефинов. Максимум реализуется при малых добавках ПДК для образцов, не содержащих гель-фракции или характеризующихся ее низкими значениями, хотя имеет место закономерное снижение показателя текучести расплава (ПТР) до точки гелеобразования. Это объясняется тем, что в данных условиях реализуется рост молекулярной массы, увеличение концентрации проходных цепей без заметного ограничения сегментальной подвижности макромолекул за счет сшивки.

Таким образом, уже небольшие концентрации объемных сомономерных звеньев в совокупности с поперечными связями препятствуют совершенствованию структуры полимера при малых частотах химической сетки. Исключение составляет СЭВА-7, занимающий промежуточное положение между ПЭ и СЭВА с большим содержанием ВА звеньев: для него реализуется максимум модуля упругости и не наблюдается падения плотности (в диапазоне концентраций ПДК, не приводящих к образованию гель-фракции), а следовательно, и аморфизации материала. Следует отметить, что при сшивании малыми добавками ПДК прочностные показатели СЭВА улучшаются в 1,5-2,5 раза.

Химическое сшивание бинарных смесей СЭВА+ПЭВД при температурах, существенно превышающих температуру плавления, осуществляется в условиях структурно однородного расплава. В результате статистического распределения поперечных связей между макромолекулами компонентов смеси степень структурной однородности закристаллизованного материала повышается. При этом снижается степень кристалличности и связанный с ней модуль упругости. Кривые сглаживаются и приближаются к аддитивным. Что касается деформационно-прочностных свойств химически сшитых бинарных композиций, то в результате сшивания наблюдается известный эффект значительного увеличения прочности и некоторого снижения относительного удлинения при разрыве. Особенностью полученных результатов является то, что в результате химического сшивания исчезает минимум на концентрационных зависимостях σ и ϵ (ДЛЯ смесей ПЭВД и СЭВА с высоким содержанием ВА звеньев). Это, по-видимому, свидетельствует о повышении структурной однородности композиции и межфазной адгезии в результате химического сшивания.

Полученные результаты могут быть полезны при конструировании композиций для термически усаживаемых лент, применяемых в антикоррозионной изоляции трубопроводов, так как химическое сшивание смесей ПЭВД+СЭВА позволяет оптимизировать прочностные и эластические характеристики материала.

Важной технической задачей при использовании термоусаживающихся лент является снижение температуры усадки. В частности, была поставлена задача изучить усадку ориентированных лент при 80°C. Введение СЭВА в ПЭВД приводит к росту продольной усадки, в то же время существенно возрастает поперечная. Рост поперечной усадки является существенным препятствием к использованию смесей

ПЭВД+СЭВА в качестве оберточных материалов трубопроводов по битумным мастикам или адгезионных лент для изоляции линейной части трубы из-за малого нахлеста при намотке и его изменения в результате повышенной поперечной усадки. В то же время использование шитых смесей в качестве основы термоусаживающихся лент (манжет) для изоляции стыковых соединений труб возможно, так как благодаря однократной намотке, наличию запаса по ширине нахлеста (регулируется шириной ленты), требованию обязательного «выплывания» термопластичного адгезива за края ленты рост поперечной усадки не играет решающей отрицательной роли. Улучшенные же физико-механические и технологические (более высокая усадка при пониженной температуре) свойства смесевых композиций делают их перспективными в качестве основы манжет для изоляции стыков труб.

ВЫВОДЫ

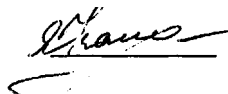
1. Установлено, что бинарные смеси СЭВА с невысокой разницей в содержании винилацетатных звеньев имеют более высокую по сравнению с аддитивными значениями степень кристалличности как для отожженных образцов со структурой, близкой к равновесию, так и для закристаллизованных в обычных условиях. Выявлена связь между структурными особенностями бинарных смесей СЭВА и их физико-химическими, механическими и адгезионными свойствами.
2. Повышение степени структурной упорядоченности для смесей СЭВА с невысокой разницей в содержании винилацетатных звеньев сопровождается ростом усилия отслаивания от металла благодаря увеличению вклада деформационной составляющей адгезионной прочности.
3. Систематизированы рецептурные факторы, определяющие характеристики адгезионной композиции на основе бинарной смеси СЭВА для заводской изоляции стальных труб, и оптимизирован ее состав. Композиция успешно прошла сертификационные испытания. Начат промышленный выпуск материала.
4. Разработана адгезионная композиция с улучшенными технологическими свойствами на основе СЭВА и хлорбутилкаучука для использования в технологии изоляции стыковых соединений трубопроводов термически усаживающимися полиэтиленовыми манжетами по эпоксидной грунтовке. Композиция успешно прошла испытания и принята к внедрению.
5. Разработана новая сэвильеновая адгезионная композиция для использования в трехслойной конструкции (порошковая эпоксидная краска - сэвильеновый адгезив - полиэтилен) заводской изоляции трубопроводов.
6. Показана возможность использования химически шитых смесей СЭВА+ПЭВД в качестве основы термоусаживающихся лент с улучшенными физико-механическими свойствами и пониженной температурой усадки.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Пат. 2227149 РФ, МКИ С09Л23/08. Полимерная композиция клея-расплава (Варианты) / Н.Н.Никитина, Р.М.Хузаханов, Э.Р.Мухамедзянова, Я.В.Капицкая, Р.Я.Дебердеев, А.Е.Заикин, О.В.Стоянов(РФ). - №7; Заявл. 18.12.2002; Опубл. 20.04.2004.

2. Пат. 2228944 РФ, МКИ С09D5/08. Термоусаживающая многослойная адгезионная лента / Н.Н.Никитина, Р.М.Хузаханов, Э.Р.Мухамедзянова, Я.В.Капицкая, Р.Я.Дебердеев, А.Е.Заикин, О.В.Стоянов (РФ). - № 7; Заявл. 18.12.2002; Опубл. 20.05.2004.
3. Пат. 2228940 РФ, МКИ С09D5/08. Способ противокоррозионной изоляции сварных стыков и мест ремонта трубопровода / Н.Н.Никитина, Р.М.Хузаханов, Э.Р.Мухамедзянова, Я.В.Капицкая, Р.Я.Дебердеев, А.Е.Заикин, О.В.Стоянов (РФ). - № 7; Заявл. 18.12.2002; Опубл. 20.05.2004.
4. Хузаханов Р.М. Химическое шивание промышленных сополимеров этилена с винилацетатом / Р.М.Хузаханов, Я.В.Капицкая, О.В.Стоянов // Вестник Казан, технол. университета. Казань: "Отечество", 2002. № 1-2. - С.163-166.
5. Khuzakhanov R.M. Properties of adhesion materials for anticorrosion insulation of pipeline joints / R.M.Khuzakhanov, YaV.Kapitskaya, E.R.Mukhamedzyanova, N.N.Nikitina, A.V.Chernov, R.M.Garipov, R.Ya.Deberdeev, T.R.Deberdeev, A.E.Zaikin, O.V.Stoyanov // Russian Polymer News. - 2003. - V.8. - № 4. - P.53-56.
6. Хузаханов Р.М. Влияние состава сэвильеновых композиций на прочность их адгезионного соединения со сталью / Р.М.Хузаханов, Э.Р.Мухамедзянова, А.Е.Заикин, Я.В.Капицкая, Н.Н.Никитина, О.В.Стоянов // Вестник Казан, технол. университета. Казань: "Отечество", 2003. № 1. - С.337-341.
7. Капицкая Я.В. Свойства химически сшитых смесей полиолефинов / Я.В.Капицкая, Р.М.Хузаханов, О.В.Стоянов // X Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" "Яльчик 2003": Сборник статей. - Вып.Х. - Часть 1. - Казань: КГУ им. Ленина, 2003. - С.111-113.
8. Хузаханов Р.М. Структурные особенности бинарных смесей сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных звеньев / Р.М.Хузаханов, Я.В. Капицкая, Э.Р. Мухамедзянова, О.В. Стоянов // XI Всероссийская конференция "Структура и динамика молекулярных систем" "Яльчик 2004": Сборник тезисов. - Москва, 2004. - С.273.
9. Хузаханов Р.М. Адгезионные материалы для изоляции стыковых соединений трубопроводов / Р.М.Хузаханов, Н.Н.Никитина, Р.М.Гарипов, А.В.Чернов, Я.В.Капицкая, Э.Р.Мухамедзянова, Р.Я.Дебердеев, А.Е.Заикин, О.В.Стоянов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов: Сб. науч. тр. КГТУ. Казань. - Нижнекамск: ИПЦ, 2004. - № 6. - С.114-118.
10. Стоянов О.В. Адгезив с улучшенными технологическими свойствами для изоляции сварных стыков трубопроводов термоусаживаемыми манжетами / О.В.Стоянов, Я.В.Капицкая, Р.М.Хузаханов, Э.Р.Мухамедзянова, Н.Н.Никитина // "Правовые и инженерные вопросы промышленной безопасности, охраны труда и экологии": Сб. статей. - Казань: КГТУ, 2004. - С.89-100.

Соискатель:



Капицкая Я.В.

Заказ 322

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68

#23844