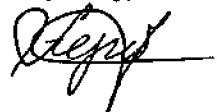


На правах рукописи



Чернов Андрей Викторович

**АДГЕЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ
ИЗОЛЯЦИИ ТРУБОПРОВОДОВ ЛИПКИМИ ЛЕНТАМИ С
ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

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

Казань – 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Заикин Александр Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук
профессор Кимельблат Владимир
Израилевич

доктор химических наук
профессор Ключников Олег Романович

Ведущая организация: Федеральное Государственное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Защита состоится «17» декабря 2006 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (Зал заседания учёного совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «17» декабря 2006 г

Учёный секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е. Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в антикоррозионной технике широко используются ленточные материалы для изоляции стальных трубопроводов от коррозии. Главными преимуществами таких материалов является их нанесение на трубопроводы непосредственно в трассовых условиях и отсутствие необходимости отдельно изолировать сварные стыковые соединения труб. Как правило, такие ленты состоят как минимум из двух слоёв: защитного (полиэтиленового) и адгезионного (эластомерного). Перед нанесением ленты на трубу наносится грунтовка, представляющая собой раствор адгезива в органическом растворителе.

Адгезионный (липкий) слой, по сути, представляет собой клей, чувствительный к давлению (КЧД). В качестве основы КЧД для антикоррозионных липких лент наибольшее применение нашли бутилкаучук (БК) и хлорбутилкаучук (ХБК), так как они достаточно озоностойкие и обладают удовлетворительной липкостью. Защитные ленты с каучуковым липким слоем обладают высокой липкостью, низкой влагопроницаемостью, высокими физико-механическими свойствами. Недостатком таких лент является невысокий верхний температурный предел эксплуатации (как правило 40°C), обусловленный низкой когезионной прочностью каучукового адгезионного слоя при повышенной температуре.

Вместе с тем, имеется насущная потребность в защитных покрытиях нефте- и газопроводов, работающих при повышенной температуре эксплуатации. Это обусловлено тем, что участки трубопровода вблизи перекачивающих станций разогреваются до 80°C, вследствие чего липкий слой переходит в вязкотекучее состояние и его прочность значительно снижается.

Поэтому актуально создание защитных лент с высокой липкостью и прочностью крепления к стальной поверхности одновременно при обычных и повышенных температурах (80°C). Для этого необходимо разработать соответствующие адгезионные композиции.

Задача сочетания липкости с высокой когезионной прочностью представляется весьма противоречивой, поскольку липкость подразумевает смачивание, а значит нахождение полимера в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, что несовместимо с высокой когезионной прочностью. Это противоречие усугубляется когда, требуется липкость при температуре 15-25°C и высокая когезионная прочность при 80°C.

В связи с вышесказанным, *цель* настоящей работы заключается в исследовании и разработке адгезионной липкой композиции с повышенной прочностью крепления к стали при температуре 80°C для применения в конструкциях защитных лент антикоррозионного назначения.

Научная новизна. Обнаружен синергический эффект увеличения прочности адгезионного соединения со сталью композиции на основе хлорбутилкаучука при ее модификации нефтеполимерной смолой и

олигомером 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина. Выявлены причины реализации указанного синергического эффекта.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить влияние вулканизации на адгезионную прочность липкой ленты к стали при обычной и повышенной температурах;

- изучить влияние на адгезионную прочность липкой ленты модифицирующих добавок (промоторов адгезии);

- разработать и оптимизировать состав грунтовочной композиции с повышенной адгезионной прочностью при 80°C для использования в конструкции липкой ленты.

- осуществить практическую реализацию результатов работы.

Практическая ценность работы. На основании выполненных исследований разработан состав адгезионной (клеевой) композиции для липкой ленты с повышенной температурой эксплуатации (до 80°C), удовлетворяющий всем требованиям ГОСТ Р 51164-98. Проведены лабораторные испытания композиции на ОАО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР». Получено положительное заключение по их результатам. Планируется выпуск опытно-промышленной партии полиэтиленовой ленты с разработанным адгезионным слоем. Получены положительные решения о выдаче двух патентов РФ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийских конференциях «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003 г) и «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2003, 2004 г), Научных сессиях КГТУ (2003-2005 гг.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 2 тезисов доклада.

Структура и объем работы. Работа изложена на 136 стр., содержит 39 рисунков, 15 таблиц, перечень литературы из 116 ссылок и состоит из введения, 3-х глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка литературы и приложения.

Научное руководство. В научном руководстве принимал участие доктор технических наук, профессор Стоянов. О.В. Автор также выражает благодарность кандидату технических наук, доценту Старостинной И.А. за помощь в постановке задач и обсуждении результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для композиции липкого слоя и грунтовки были выбраны бутилкаучук (БК) марки 1675 Н (ТУ 2294-034-05766801-02) и хлорбутилкаучук (ХБК) марки НТ-1068. В качестве наполнителей были использованы технический углерод (ТУ) № 220 ГОСТ 7885-86 и тальк ГОСТ 19726-98. В качестве вулканизирующих агентов использовали: диэтилдитиокарбамат цинка (ЭТКЦ) (ТУ 6-14-809-87), п-динитрозобензол

(ПДНБ) (ТУ 6-09-3744-76), п-хинондиоксим (ПХДО) (ТУ 6-02-945-84), белила цинковые (ГОСТ 202-84).

В качестве модификаторов использовали: полиизоцианат (ПИЦ) марки Б (ТУ 113-03-38-106-90), олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Ацетонарил) (ТУ 6-00-04691277-202-97), нефтеполимерная смола марки «Эскорец», стеарат кобальта (ТУ 2432-001-50230337-03), оксиды переходных металлов (Fe_2O_3 , MgO_2) (ТУ 6-09-5346-87).

Изучение взаимной растворимости осуществляли путём определения состава сосуществующих фаз компонентов с помощью ЯМР 1H – спектроскопии на приборе Tesla BS – 567A с рабочей частотой 100 МГц (в качестве растворителя и эталонного вещества применялся *d*-хлороформ), а также методом определения оптической плотности на приборе КФК-2-УХЛ-4.2.

Параметр кислотности вычисляли по методу Э.Бергер: воспользовавшись уравнением Оуэнса-Вэнда, с помощью линейной аппроксимации строили график в координатах $(\gamma_s^{ab}/\gamma_s^d)^{1/2} - W_a/2(\gamma_s^d)^{1/2}$ (где γ_s^{ab} и γ_s^d – кислотно-основная и дисперсионная составляющие свободной поверхностной энергии (СПЭ) тестовых жидкостей, W_a – термодинамическая работа адгезии жидкости на исследуемой поверхности). Точка пересечения графика с осью ординат представляет собой $(\gamma_s^d)^{1/2}$, а тангенс угла наклона прямой линии будет равняться $(\gamma_s^{ab})^{1/2}$ (где γ_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ исследуемой поверхности). Сумма найденных значений γ_s^d и γ_s^{ab} представляет собой полную СПЭ. Если построить график в координатах $((\gamma_s^{ab}/\gamma_s^d)^{1/2} - W_a/2(\gamma_s^d)^{1/2})$, то обнаружится, что для некоторых жидкостей имеют место существенные отклонения от линейной зависимости, то есть значения γ_s^{ab} зависят от природы тестовой жидкости. Отклонения дают информацию о кислотно-основном взаимодействии. Вычисляются значения γ_s^{ab} из их индивидуального взаимодействия с каждой из 2-х тестовых кислот Льюиса и 2-х тестовых оснований. Тестовые кислоты и основания имеют попарно близкие значения γ_s^{ab} и γ_s^d . Если бы кислотно-основное взаимодействие отсутствовало, данные пары имели бы одинаковые углы смачивания исследуемой поверхности и практически совпадающие точки на графике. В действительности это не так. Различие в значениях γ_s^{ab} для кислот и оснований, рассчитываемое по формуле

$$D=2[(\gamma_s^{ab}(k-ta1))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(k-ta2))^{1/2}] - 2[(\gamma_s^{ab}(осн-e1))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(осн-e2))^{1/2}]$$

даёт меру кислотности (основности) поверхности.

Физико-механические, адгезионные и другие характеристики оценивали по стандартным методикам.

ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗУЮЩИХ АГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЧД НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ.

Для получения липкой ленты с повышенной температурой эксплуатации необходимо, чтобы липкий слой обладал высокой когезионной прочностью.

Наиболее очевидным способом повышения когезионной прочности липкого слоя на основе каучука представляется его вулканизация. Однако к условиям такой вулканизации предъявляются особые требования. Так для сохранения основного достоинства липких лент – возможности нанесения в трассовых условиях, необходимо, чтобы вулканизация осуществлялась непосредственно в процессе эксплуатации только за счёт температуры разогрева трубы. Типичная температура разогрева труб вблизи перекачивающих станций составляет 60 – 80°C. Вулканизирующий агент не должен обладать высокой скоростью вулканизации при смешении компонентов адгезива, чтобы не вызывать подвулканизации. Кроме того, необходимо исключить или минимизировать вулканизацию каучука при комнатной температуре в целях увеличения срока хранения липких лент.

Следовательно, вулканизирующая система должна быть низкотемпературной и одновременно не вызывать подвулканизацию при хранении и смешении, что весьма противоречиво. Были выбраны несколько вулканизирующих агентов: для бутилкаучука (БК) – диэтилдитиокарбамат цинка (ЭТКЦ), п-динитрозобензол (ПДНБ), для хлорбутилкаучука (ХБК) – смесь ZnO и талька.

Для изучения влияния вулканизации на адгезионные свойства КЧД была выбрана известная рецептура на основе смеси БК и ХБК, удовлетворяющая всем требованиям ГОСТ Р 51164-98 для эксплуатации при температуре до 40°C, как по адгезионным, так и по защитным характеристикам. Эта рецептура имеет следующий состав: 40% БК, 18% ХБК, 30% НПС марки Эскорец, 10% тальк, 2% ZnO. Она используется как для изготовления липкого слоя, так и в качестве грунтовки, наносимой на трубу из раствора в толуоле перед нанесением ленты.

Предварительные исследования показали, что использование ХБК в качестве основы липкой композиции более предпочтительно, чем БК. Поэтому в дальнейшей в качестве основы композиции использовали ХБК.

На первом этапе исследовали влияние времени вулканизации на изменение адгезионных характеристик липкой ленты. При 20°C вместо ожидаемого при вулканизации повышения усилия отслаивания наблюдается его падение (рис. 1). Следует отметить, что при 20°C всегда наблюдался адгезионный характер отслаивания.

Усилие отслаивания ленты при 80°C в процессе вулканизации изменяется экстремально с максимумом (рис. 2). Важно отметить, что при этой температуре характер отслаивания меняется во время вулканизации с когезионного на адгезионный. Это изменение практически совпадает с максимумом на кривой.

Падение в процессе вулканизации прочности крепления липкой ленты к стали при 20°C объясняется, прежде всего, изменением деформационных свойств липкого слоя. Это приводит к изменению механизма отслаивания.

Невулканизованный липкий слой существенно вытягивается в месте отслаивания. Это происходит из-за способности невулканизованного каучука

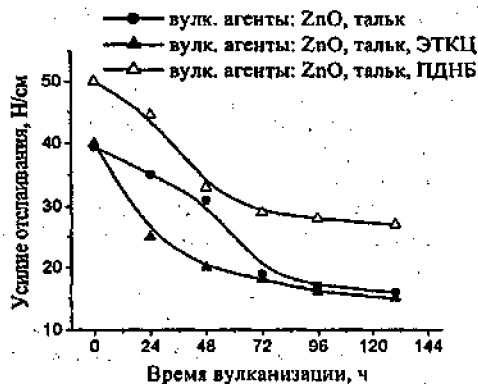


Рис. 1 Изменение усилия отслаивания слоя содержащего: 58% ХБК, 25% НПС, 10% тальк, 2% ZnO и 5% вулканизующего агента, от стали при 20°C в зависимости от времени вулканизации при 80°C

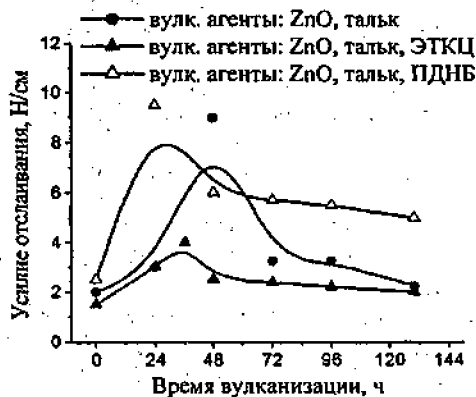


Рис. 2 Изменение усилия отслаивания слоя содержащего: 58% ХБК, 25% НПС, 10% тальк, 2% ZnO и 5% вулканизующего агента, от стали при 80°C в зависимости от времени вулканизации при 80°C

к деформации течения. В результате прикладываемая при отслаивании нагрузка локализуется не на узкой полоске вдоль фронта отслаивания, а распределяется на достаточно большую площадь контакта полимер – металл. Распределение прикладываемой извне нагрузки на большую площадь адгезионного соединения требует приложения, соответственно, и больших усилий для его разделения. В результате усилие отслаивания невулканизованного каучукового КЧД оказывается весьма высоким.

Вулканизация каучукового слоя приводит к закономерному росту его условной прочности при растяжении, модуля упругости и существенному падению удлинения при растяжении, главным образом за счёт потери способности каучука к деформации течения. Из-за этого площадь отслаивания вулканизованного каучука уменьшается, что приводит к падению усилия отслаивания липкой ленты от стали.

Кроме того, работа по отслаиванию адгезионного соединения тратится не только на преодоление адгезионных сил, но и на механическое деформирование полимера. По мере увеличения частоты химической сетки материала липкого слоя уменьшается его деформация и

деформационная составляющая работы отслаивания при разрушении адгезионного соединения снижается. В результате снижения величины деформации и изменения механизма отслаивания липкого слоя наблюдается падение усилия отслаивания ленты в процессе вулканизации.

Экстремальный характер изменения усилия отслаивания при 80 °С в процессе вулканизации объясняется следующим образом. Начальному участку рассматриваемой кривой до максимума соответствует когезионный характер отслаивания, что обусловлено низкой когезионной прочностью липкого слоя. Поэтому усилие отслаивания на этом участке определяется когезионной прочностью КЧД. В процессе вулканизации когезионная прочность КЧД увеличивается, вследствие чего происходит повышение усилия отслаивания липкой ленты от стали.

После прохождения максимума характер разрушения соединения сталь – каучук становится адгезионным. Здесь усилие отслаивания определяется уже адгезией липкого слоя к стали. На этом участке снижение усилия отслаивания при вулканизации объясняется теми же причинами, что и его падение при 20 °С. Снижение связано с утратой липким слоем деформации течения и изменением картины отслаивания.

В ходе исследования было выявлено, что использование ПДНБ для вулканизации липкого слоя малопримлемо. Поэтому в дальнейших исследованиях использовались липкий и грунтовочный слой различного состава. Липкий слой имел состав: 58 % ХБК, 25% НПС, 10% талька, 2% ZnO, 5% ЭТКЦ. При этом в качестве вулканизирующих агентов для грунтовки были исследованы диэтилдитиокарбомат цинка, п-динитрозобензол и п-хинондиоксим.

Далее было исследовано влияние концентрации вулканизирующих агентов в грунтовочном слое на изменение усилия отслаивания липкой ленты от стали.

Исследования показали, что концентрация ЭТКЦ практически не влияет на усилие отслаивания липкой ленты, которое остается на низком уровне. Другая картина наблюдается при вулканизации грунтовочного слоя п-динитрозобензолом и ещё одним аналогичным низкотемпературным вулканизирующим агентом – п-хинондиоксимом.

Увеличение концентрации ПДНБ или ПХДО повышает усилие отслаивания вулканизованной ленты как при 80 °С, так и при 20°С. По степени повышения усилия отслаивания ПХДО превосходит ПДНБ. Но не одна из исследованных вулканизирующих систем не позволяет получить ленту, удовлетворяющую требованиям ГОСТ (не менее 9 Н/см при 80°С).

Таким образом, вулканизация каучукового липкого слоя рядом известных низкотемпературных вулканизирующих агентов не приводит к решению проблемы получения антикоррозионных липких лент с повышенной до 80 °С температурой эксплуатации. Поэтому требуются дальнейшие исследования.

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТОРОВ АДГЕЗИИ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЧД НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА

Целью дальнейших исследований явилось изучение возможности и закономерностей повышения прочности адгезионного крепления вулканизированного каучукового КЧД к стальной поверхности как при нормальных (20-30°C), так и при повышенных (60-80°C) температурах за счет введения в него промоторов адгезии.

Наиболее известными и доступными промоторами адгезии каучуков и резин к стальной поверхности являются изоцианаты и соединения металлов переменной валентности. Поэтому далее исследовали влияние этих модификаторов на адгезию КЧД к стали.

В качестве изоцианата был выбран полиизоцианат (ПИЦ), как наиболее доступный и менее токсичный, чем моно и диизоцианаты. В качестве соединений металлов переменной валентности использовали стеарат кобальта и, в некоторых случаях, оксиды железа или марганца.

Модификации промоторами подвергали только композицию, предназначенную для приготовления грунтовочного слоя, так как именно он непосредственно контактирует со сталью. В композицию, предназначенную для приготовления липкого слоя, промоторы не вводили. Она имела тот же состав, что и в описанных выше исследованиях.

Исходная рецептура грунтовочного слоя, которая подвергалась модификации промоторами адгезии, имела прежний состав (% масс.): 25% НПС марки Эскорец, 10% талька, 2% ZnO и 5 % вулканизирующего агента, ХБК — остальное. При этом в качестве вулканизирующих агентов были исследованы различные соединения, такие как: диэтилдитиокарбомат цинка (ЭТКЦ), п-динитрозобензол (ПДНБ) и п-хинондиоксим (ПХДО).

Введение ПИЦ в раствор КЧД, содержащего вулканизирующий агент, позволяет повысить усилие отслаивания вулканизированной ленты от стали как при 20 °С, так и при 80 °С. Особенно заметно это повышение при 20 °С. Причины увеличения усилия отслаивания с введением ПИЦ связаны с тем, что NCO-группы ПИЦ увеличивает его полярность материала. Нельзя исключать и возможность химического взаимодействия NCO-групп и со стальной поверхностью. Вследствие этого усиливается взаимодействие каучука со стальной поверхностью и повышается прочность связи между ними. С увеличением концентрации ПИЦ прочность адгезионного соединения возрастает.

Введение в грунтовку стеарата кобальта в количестве до 2 % масс. не повышает усилие отслаивания липкой композиции от стали. Заметное возрастание усилия отслаивания наблюдается только у вулканизированной композиции при содержании стеарата кобальта 5 %. Можно предположить, что под действием стеарата кобальта происходит ускорение окислительных процессов в грунтовочной композиции, особенно на границе грунтовочного слоя со сталью. Это вызывает закономерное увеличение адгезии слоя к

металлу. Однако, такая высокая концентрация (5%) столь активного активатора окисления недопустима из-за значительного ускорения деструктивных процессов в каучуке при эксплуатации покрытия, что вызовет быстрое ухудшение эксплуатационных свойств этого покрытия и сокращение сроков его эксплуатации. Поэтому введение стеарата кобальта нецелесообразно.

Оксиды переходных металлов являются менее активными катализаторами окисления, чем стеарат кобальта, и не вызывают столь быструю деструкцию каучука. Введение оксида марганца (IV) или оксида железа (III) увеличивает усилие отслаивания вулканизированной композиции от стали как при 20°C, так и при 80°C. Их оптимальное содержание составляет 5 %.

Совместное введение ПИЦ и соединений металлов переменной валентности в грунтовку, вулканизуемую ПДНБ или ПХДО, также повышает усилие отслаивания вулканизированной ленты от стали (табл. 1). И в этих случаях наблюдаются более высокие значения усилия отслаивания, чем при отдельном введении этих компонентов.

Таблица 1 Состав грунтовочного слоя и усилие отслаивания липкой ленты от стали с этим слоем.

№	Состав грунтовки *, % масс.				Усилия отслаивания ($\sigma_{отсл}$), Н/см							
	ХБК	ПИЦ	ПХДО	ПДНБ	Катализатор окисления		До вулк.		После вулк.			
					Тип	%	$\sigma_{отсл}$ при 20°C	Тип разрыва	Время вулк., ч	$\sigma_{отсл}$ при 20°C	$\sigma_{отсл}$ при 80°C	Тип разрыва
1	53	5	5	-	-	-	47	К	130	90	17	К
2		5	-	5	-	-	46	К	130	100	11.3	К
3		-	-	5	Стеарат кобальта	1	42	К	130	33	6	С
4		-	5	-	Оксид марганца	5	43	К	130	56	12	С
5	55	2	-	1	Стеарат кобальта	1	57	К	130	124.4	12.3	С/К
6	48	5	5		Стеарат кобальта	5	41	К	130	100	19	К
7	48	5	5		Оксид марганца	5	43	К	130	105	22	К
8	48	5	5		Оксид железа	5	40	К	130	107	20	К

* - Все составы содержат 25% НПС, 10 % талька, 2 % оксида цинка.

Характер отслаивания: А - адгезионный, К - когезионный, С - смешанный

Эффективность всех исследованных промоторов адгезии зависит от используемого агента вулканизации. По возрастанию эффективности действия промоторов адгезии вулканизирующие агенты можно расположить в следующий ряд: ЭТКЦ < ПДНБ < ПХДО. Однако, у композиций, включающих ПДНБ или ПХДО, имеется существенный недостаток. Они вызывают заметную подвулканизацию каучука при смешении и способны

вулканизовать каучуки уже при комнатной температуре. При изготовлении такой композиции в промышленности любое повышение температуры или времени смешения повлечёт за собой резкое ухудшение её растворимости. Этот факт делает применение ПХДО и ПДНБ для производства липких лент с повышенной температурой эксплуатации нецелесообразным.

В связи с этим грунтовочный слой возможно вулканизовать системой, содержащей ЭТКЦ, оксид цинка и тальк. Однако введение в грунтовку, вулканизованную данной системой, таких промоторов адгезии как ПИЦ и стеарат кобальта не дали высоких результатов по усилию отслаивания при 80 °С, что обусловило необходимость проведения дальнейших исследований.

ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРА 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КЧД НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКА

Помимо упомянутых выше, веществами, способствующими повышению адгезионной прочности полимерных материалов к стали, являются некоторые гетероциклические соединения и амины. Нами был исследован ряд таких соединений: резорцин, уротропин, бис-(4-амино-3-хлорфенил)-метан (Диамет-Х), ди-β-нафтил-пара-фенилендиамин (Диафен НН) и олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин (Ацетонанил Р). В результате было обнаружено, что введение Ацетонанила в грунтовку на основе ХБК, вулканизуемого смесью ЭТКЦ, ZnO и талька, дает высокие значения усилия

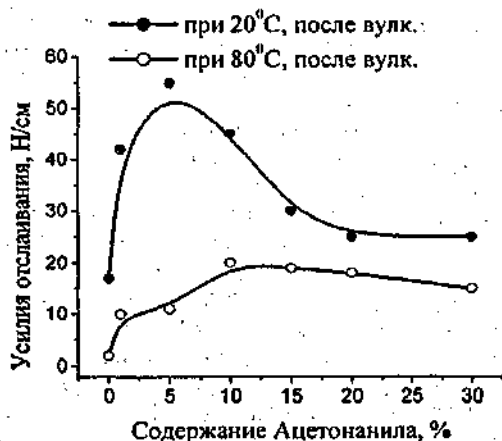


Рис. 3 Усилие отслаивания композиции на основе ХБК, содержащей 25% НПС, 10% талька, 2% ZnO и 2% ЭТКЦ от стали в зависимости от содержания Ацетонанила

отслаивания вулканизованной ленты от стали как при 20 °С, так и при 80 °С (рис.3). С увеличением концентрации Ацетонанила усилие отслаивания вулканизованной ленты изменяется экстремально с максимумом при 10 %. Следует отметить, что введение Ацетонанила без нефтеполимерной смолы весьма незначительно повышает усилие отслаивания композиции. Увеличение содержания в грунтовке НПС в присутствии 10% Ацетонанила значительно повышает усилие отслаивания ленты как при 20°C, так и при 80°C. Оптимальная концентрация НПС составляет 30%. Повышение концентрации НПС

в композиции без Ацетонанила значительно слабее повышает усилие отслаивания при 80°C, чем в присутствии Ацетонанила (рис. 3).

Достижение высоких значений усилия отслаивания только при совместном введении НПС с Ацетонанилом позволяет предположить наличие синергизма их совместного действия на адгезию вулканизованного ХБК.

Для подтверждения наличия синергического эффекта были проведены исследования влияния соотношения этих веществ при их неизменной суммарной концентрации в грунтовочном слое на усилие отслаивания (рис. 4).

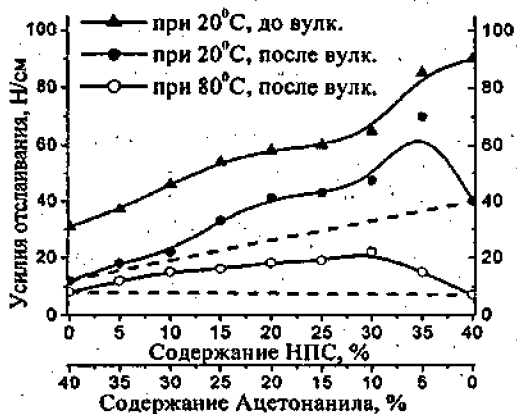


Рис. 4 Усилие отслаивания композиции на основе ХБК, содержащей 10% талька, 2% ZnO и 2% ЭТКЦ, от стали в зависимости от соотношения Ацетонанил / НПС. Содержание Ацетонанил + НПС 40%. Пунктирная линия — аддитивные значения

совместном введении. Это подтверждает синергизм совместного действия НПС и Ацетонанила величину адгезии вулканизованного ХБК к стали.

Возникает вопрос о причинах наблюдаемого синергического эффекта. Можно предположить, что он связан с каким-либо химическим взаимодействием Ацетонанила с НПС. Для выяснения такой возможности было произведено сплавление НПС с Ацетонанилом при 130 °С в течение 30 часов. Сравнение ИК и ЯМР спектров полученного сплавлением продукта с аналогичными спектрами исходных компонентов не указало на наличие химического взаимодействия между ними. Наблюдалось только незначительное окисление как Ацетонанила, так и НПС. Аналогичные спектры были получены и для вулканизованного грунтовочного слоя (без оксида

Полученный результат свидетельствует о том, что зависимость усилия отслаивания вулканизованной ленты от соотношения Ацетонанил - НПС носит экстремальный характер как при 80 °С, так и при 20 °С. Введение смеси НПС и Ацетонанила в грунтовочный слой придает большее усилие отслаивания, чем введение такого же количества любого из компонентов, и большее усилие, чем можно было ожидать при простом суммировании (экспериментальные кривые проходят выше аддитивных значений). И даже введение больших концентраций Ацетонанила и НПС в отдельности не позволяет получить такое высокое усилие отслаивания, как при их

цинка и талька). С их помощью так же не удалось обнаружить существенных изменений в химической структуре ХБК, Ацетонанила и НПС, кроме незначительного окисления этих компонентов.

Наиболее вероятно, что механизм наблюдаемого синергического эффекта лежит в области изменения физических взаимодействий между адгезивом и металлом. Известно, что многие амины имеют хорошую адгезию к стали. Это, по-видимому, относится и к Ацетонанилу. Однако Ацетонанил практически нерастворим в ХБК. Следовательно, Ацетонанил должен иметь низкую адгезию к ХБК. Исходя из этого, можно предположить, что механизм исследуемого синергического эффекта обусловлен тем, что НПС повышает адгезию Ацетонанила к каучуку. В результате образуется прочное адгезионное соединение каучука к стали посредством амина благодаря тому, что НПС повышает растворимость Ацетонанила в материале. Для доказательства этих предположений была оценена растворимость НПС в ХБК и влияние НПС на растворимость Ацетонанила в ХБК. Оказалось, что НПС и ХБК полностью растворимы друг в друге, а величина растворимости Ацетонанила в ХБК составляет не более 0,1%. Присутствие 30% НПС повышает растворимость Ацетонанила в ХБК в 2-5 раз, что показано методом оценки оптической плотности системы.

Наблюдаемое повышение растворимости, вероятно, обусловлено тем, что в НПС хорошо растворим не только ХБК, но и Ацетонанил. Поэтому представляло интерес оценить растворимость Ацетонанила в НПС. Взаимная растворимость нефтеполимерной смолы марки Эскорец и Ацетонанила была изучена путём определения состава сосуществующих фаз. Для этого Ацетонанил и НПС смешивали на вальцах в соотношении 1:1. Смесь выдерживали в пробирке при определённой температуре в расплавленном состоянии в течение 20 часов. Наблюдалось на два слоя, представляющих собой насыщенные растворы каждого из олигомеров друг в друге. Слои разделяли и определяли их состав при помощи ЯМР ¹H спектроскопии. Расслоение смеси проводили при трех температурах. В результате была получена фазовая диаграмма смеси Ацетонанил - НПС, которая показывает, что с увеличением температуры возрастает растворимость Ацетонанила в НПС (рис.5).

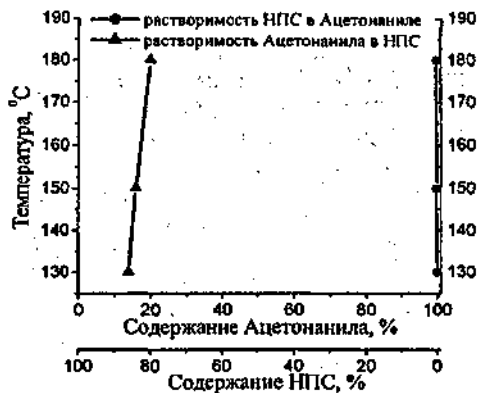


Рис. 5 Взаимная растворимость Ацетонанила и НПС при различной температуре

Следовательно, благодаря полной растворимости НПС в ХБК и достаточной растворимости Ацетонанила в НПС, Ацетонанил имеет прочную связь с полимерной матрицей (смесью ХБК с НПС).

Еще одной стороной обнаруженного эффекта другими должно являться усиление межфазного взаимодействия между полимерным материалом и сталью. Данное взаимодействие рассмотрено с точки зрения кислотно-основных взаимодействия между адгезивом и металлом. Проведена оценка изменения усилия отслаивания липкой ленты от стали в зависимости от изменения приведенного параметра кислотности (ΔD) для грунтовки с различным содержанием Ацетонанила и НПС (табл. 2).

Таблица 2. Усилия отслаивания вулканизированной липкой ленты от стали и приведенный параметра кислотности между грунтовкой и сталью.

№	Состав праймера *, % масс.			γ_s^d мДж/м ²	γ_s^{ab} мДж/м ²	D (мДж/м ²) ^{1/2}	ΔD	Усилия отслаивания вулканизированной ленты, Н/см	
	ХБК	Э	А					$\sigma_{отсл}$ при 20°C	$\sigma_{отсл}$ при 80°C
1	87	—	—	23,3	4,6	3,6	1,1	13	2,5
2	57	30	—	31,2	2,9	1	1,5	35	4,5
4	77	—	10	26,4	11,1	7,7	5,2	21	5,5
5	47	30	10	32,4	2,4	8,5	6,0	47,5	22
6	Сталь			24,4	17,5	2,5	—	—	—

*. Все составы содержат 10 % талька и 1% оксида цинка.

Э — эскорец, А — ацетонанил

Из таблицы 2 видно, что введение Ацетонанила в ХБК существенно повышает значение ΔD , но при этом наблюдаются низкая адгезионная прочность композиции, что подтверждает предположение о низкой адгезии между ацетонанилом и каучуком. При введении в композицию НПС приведенный параметр кислотности каучука к стали остаётся на низком уровне, но усилия отслаивания увеличиваются. Это свидетельствует о том что НПС не влияет на кислотно-основные свойства композиции, но, по-видимому, увеличивает смачивание композицией стали. При совместном введении в грунтовку Ацетонанила и НПС наблюдается практически такое же значение приведенного параметра кислотности, как при отдельном введении Ацетонанила, но при этом наблюдается наиболее высокое значение усилия отслаивания вулканизированной композиции от стали как при 20 °С, так и при 80 °С. Таким образом, синергический эффект по увеличению усилия отслаивания липкой ленты стали, при совместном введении в грунтовку Ацетонанила и НПС обусловлен тем, что НПС повышает растворимость Ацетонанила в неполярном каучуке, а Ацетонанил усиливает адгезионное

взаимодействие со сталью.

Для достижения наилучшего результата по адгезии была проведена

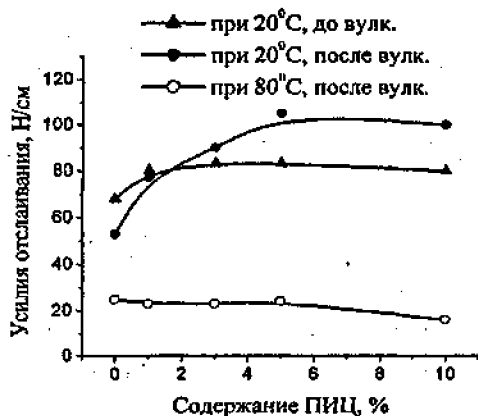


Рис.6 Усилия отслаивания композиции на основе ХБК, содержащей 30% НПС, 10% талька, 1% ZnO и 10% Ацетонанила от стали в зависимости от содержания ПИЦ

оптимизация состава данной грунтовочной композиции. По результатам исследований оптимальным является состав композиции: 49% ХБК, 30% НПС, 10% талька, 1% ZnO и 10% Ацетонанила.

Как было показано выше, существенное повышение значения усилия отслаивания ленты от стали при 20 °C дает введение в грунтовку ПИЦ. Поэтому далее исследовали влияние ПИЦ на адгезию оптимизированной композиции (рис.6). Увеличение концентрации ПИЦ до 5% практически не влияет на усилие отслаивания вулканизированной ленты при 80 °C. Но при 20 °C приводит к существенному росту усилия отслаивания вулканизированной ленты. Поэтому введение ПИЦ в

данную композицию в количестве 5% технологически целесообразно.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующий состав грунтовки для липкой ленты с повышенной до 80°C температурой эксплуатации (% масс.):

Хлорбутилкаучук	44
Тальк	10
Нефтеполимерная смола	30
Оксид цинка	1
2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин	10
Полиизоцианат	5

Помимо адгезии, для антикоррозионных покрытий важны такие показатели, как стойкость покрытия к отслаиванию в условиях катодной поляризации и адгезия после выдержки покрытия в водной среде. Поэтому для данной композиции также были проведены испытания по этим характеристикам в конструкции липкой ленты.

Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 Характеристики липкой ленты

№	Наименование показателей	Метод	Данные испытаний	Требования по ГОСТ Р 51164-98
1	Адгезия к стали невулканизированной липкой ленты при температуре 20°C, Н/см	ГОСТ 411 (Метод В)	73	не менее 20
2	Адгезия к стали вулканизированной при 80°C липкой ленты при температуре: 20°C, Н/см 80°C, Н/см		95 24	не менее 20 не менее 9
3	Адгезия к стали вулканизированной при 60°C липкой ленты при температуре: 20°C, Н/см 60°C, Н/см		92 15	не менее 20 не менее 9
4	Адгезия к стали при 20°C вулканизированной при 80°C липкой ленты после выдержки в воде в течении 1000 ч, при температуре воды: 20°C, Н/см 98°C, Н/см		60 30	не менее 15 не менее 15
5	Адгезия к стали при 20°C вулканизированной при 80°C липкой ленты после выдержки на воздухе в течении 1000 ч, при температуре воздуха 100°C, Н/см		90	не менее 20
6	Площадь отслаивания вулканизированной при 80°C липкой ленты при катодной поляризации при температуре 20°C, см ²	ГОСТ Р 51164-98 Прилож. В	7	не более 10

Полученные результаты (табл.3) позволяют заключить, что данная композиция полностью отвечает требованиям ГОСТ к антикоррозионным покрытиям, работающим при температуре до 80°C. Проведены лабораторные испытания композиции на ОАО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР». Получено положительное заключение по их результатам. Планируется выпуск опытно-промышленной партии полиэтиленовой ленты с разработанным адгезионным слоем. Получены положительные решения о выдаче двух патентов РФ.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние природы различных вулканизирующих систем и температурно-временных условий вулканизации на адгезионные и когезионные свойства клеев, чувствительных к давлению на основе композиции хлорбутилкаучука с нефтеполимерной смолой. Показано, что

вулканизация снижает их усилие отслаивания от стали в широком диапазоне температур и концентраций вулканизирующих агентов.

2. Исследовано влияние различных модификаторов (полиизоцианата, солей и оксидов металлов переменной валентности и их смесей, резорцина, уротропина, ароматических аминов и др.) на адгезионные свойства вулканизуемых композиций грунтовочного слоя липких лент. Обнаружено, что полиизоцианат, соли металлов полимерной валентности и их смеси повышают их адгезионные свойства как при обычных температурах, так и при 80° С.

3. Обнаружен синергический эффект, заключающийся в существенном экстремальном повышении адгезионной прочности к стали вулканизуемой липкой композиции на основе хлорбутилкаучука при совместном введении в нее нефтеполимерной смолы и олигомера 2,2,4 триметил-1,2-дигидрохинолина. Обнаруженный синергический эффект обусловлен как повышением адгезии фазы хлорбутилкаучука к фазе олигомера 2,2,4 триметил-1,2-дигидрохинолина при введении в систему нефтеполимерной смолы, так и усилением адгезии к стали за счет интенсификации кислотно-основного взаимодействия между адгезивом и металлом.

4. Оптимизирован состав грунтовочной композиции на основе хлорбутилкаучука для использования в конструкции защитной липкой ленты. Проведены лабораторные испытания композиции в конструкции покрытия на основе липкой ленты на ОАО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР». Получено положительное заключение по их результатам. Планируется выпуск опытно-промышленной партии полиэтиленовой ленты с разработанным грунтовочным слоем. Получено два положительных решения о выдаче патентов РФ на изобретения.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Никитина, Н.Н. Структурируемые каучуковые адгезивы. [текст] / Н.Н. Никитина, Р.М. Хузаханов, А.В. Чернов, А.Е. Заикин, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2002. №1-2. с. 147-150.

2. Никитина, Н.Н. Термоусаживающаяся лента с каучуковым адгезивом для изоляции стыков труб. [текст] / Н.Н. Никитина, А.Е. Заикин, А.В. Чернов, Р.М. Хузаханов, О.В. Стоянов // Материалы Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения». Казань. 2003 г. с.314-315.

3. Никитина, Н.Н. Свойства структурируемых каучуковых адгезивов. [текст] / Н.Н. Никитина, А.В. Чернов, А.Е. Заикин, Р.М. Хузаханов, О.В. Стоянов // Сборник тезисов докладов и сообщений на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик. 2003. с.210.

4. Чернов, А.В. Исследование влияния различных реагентов на каучуковые адгезивы с повышенной теплостойкостью. [текст] / А.В. Чернов, А.Е. Заикин, Н.Н. Никитина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. Казань. 2003. №2. с. 340-344.
5. Khuzakhanov, R.M. Properties of adhesion materials for anti-corrosion insulation of pipeline joints. [текст] / R.M. Khuzakhanov, Ya.V. 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. Vol. 16. № 4. p. 53-56.
6. Бурдова, Е.В. Измерение поверхностно-энергитических характеристик синтетических каучуков и их модификаторов [текст] / Е.В. Бурдова, Е.С. Нефедьев, И.А. Старостина, В.Я. Кустовский, А.В. Чернов, А.Е. Заикин, О.В. Стоянов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. статей. Москва. 2004. Вып. XI. Ч. 1. С.330-333.
7. Хузаханов, Р.М. Адгезионные материалы для изоляции стыковых соединений трубопроводов. [текст] / Р.М. Хузаханов, Н.Н. Никитина, Р.М. Гарипов, А.В. Чернов, Я.В. Капицкая, Э. Р. Мухаметзянова, Р.Я. Дебердеев, А.Е. Заикин, О.В. Стоянов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сб. статей. Нижнекамск. 2004. №6. с. 114-118.
8. Заикин, А.Е. Модифицированные каучуковые адгезивы с повышенной теплостойкостью. [текст] / А.Е. Заикин, Н.Н. Никитина, А.В. Чернов, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 9. с.11-13.

Соискатель



А.В. Чернов

Заказ № 489

Тираж 80 экз.

