

9 $\frac{07-5}{1433}$

Ильнур Ильясович

На правах рукописи

Хайруллин Ильнур Ильясович

**ЛЕНТОЧНЫЙ КЛЕЙ-РАСПЛАВ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ УЗЛА СТЫКОВКИ
ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ**

Специальность: 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в ООО Научно-производственной фирме «Стегер-У».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петрова Алевтина Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Григорьянц И.К.

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Лукина Н.Ф.

Ведущая организация: ОАО «Композит»

Защита диссертации состоится «___» _____ 2007 года в ___ часов
на заседании диссертационного Совета Д.212.204.01 в РХТУ имени Д.И.Менделеева
по адресу 125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ
имени Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан «___» _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
Д.212.204.01 кандидат химических наук

Клабукова Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Рост цен на энергоносители и глобальное потепление климата Земли остро ставят задачу уменьшения потерь тепла на пути от производителя к потребителю. По оценке специалистов, до 70% тепла отечественных ТЭЦ не доходит до потребителя, из них 40% теряется в теплоцентралях и 30% - непосредственно в домах.

Наиболее перспективными, экономичными и энергосберегающими в настоящее время являются теплопроводы с заводской теплогидроизоляцией с внешней защитной оболочкой из полиолефинов, которые поставляются Потребителю в готовом виде и монтаж их в трассовых условиях сводится к надежной стыковке (сварке) готовых изделий, герметизации узла стыковки, теплоизоляции путем заливки в стык компонентов пенополиуретана (ППУ).

В настоящее время для стыковки теплопроводов с наружной стороны используются специальные муфты на основе термоусаживающегося радиационно или химически сшитого полиэтилена преимущественно канадской фирмы "Canusa" и ряда других фирм. Для склеивания термоусаживающейся муфты к внешней оболочке теплопровода из линейного полиэтилена используются ленты из термоплавкого клея, которые после локального теплового воздействия на зону усадки муфты расплавляются, обеспечивая одновременно склеивание термоусаживающейся муфты к полиэтиленовой защитной оболочке теплопровода и герметизацию узла стыковки (рис.1). Следует отметить, что термин «термоплавкий клей» имеет преимущественное применение в данной отрасли промышленности вместо термина «клей-расплав», несмотря на то, что последний является более общепринятым.



Рис.1 Основные этапы технологии изоляции стыка изолированного ПУ трубопровода с помощью термоусаживающейся муфты и ленточного клея-расплава.

Целью работы явилась разработка экологически чистого импортозаменяющего отечественного ленточного клея-расплава для приклеивания трудносклеиваемых изделий из полиолефинов и герметизации узла стыковки теплопроводов в трассовых условиях, не уступающего по своим физико-механическим и эксплуатационным

характеристикам зарубежным аналогам и разработка промышленной технологии его производства.

Для достижения поставленных целей необходимо было выполнить следующие работы:

- исследовать влияние сырьевых компонентов различной физико-химической природы, на физико-технические, эксплуатационные характеристики многокомпонентной клеевой композиции;

- провести выбор эффективных адгезионноактивных добавок для модификации полимерной матрицы с целью достижения максимальных значений адгезионной прочности на границе раздела двух неполярных субстратов – линейного полиэтилена и частично сшитого термоусаживающегося полиэтилена с низкими значениями поверхностной энергией;

- выбрать оборудование и провести его модернизацию применительно к переработке клеевой композиции с учетом её вязкостных и термомеханических свойств;

- разработать и отработать технологию изготовления клея-расплава применительно к промышленному оборудованию с выпуском промышленных партий и разработкой Технических условий, технологического регламента и инструкции по применению;

- провести длительные циклические испытания с целью прогнозирования долговечности эксплуатации теплопровода с муфтой, склеенной и загерметизированной клеём-расплавом;

- применить разработанный клей-расплав в промышленности.

Научная новизна работы

- проведены исследования и разработаны состав и технология производства нового экологически безопасного импортозамещающего ленточного клея-расплава для склеивания и герметизации узла стыковки полиолефиновых трубопроводов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, имеющего высокую адгезию к трудносклеиваемым неполярным полимерным композициям без специальной подготовки поверхности склеивания;

- проведена модификация двухфазного полимера, каковым является сополимер этилена с винилацетатом, по этиленовому сегменту при помощи неполярных углеводородных смол и по винилацетатному сегменту при помощи полярных смол - канифоли и её производных, что позволяет обеспечивать высокие адгезионные

характеристики клея-расплава к полиолефинам с различной химической природой поверхности;

-разработан рецептурный состав клея-расплава, включающий смесь сополимеров этилена с винилацетатом с содержанием винилацетата в пределах 10-30%, агенты липкости – смесь углеводородных смол алифатического ряда с канифолью, пластификатор, наполнитель и стабилизатор.

Показан вклад каждого из компонентов состава на свойства и технологические характеристики клея-расплава.

Научно-техническая новизна разработанного клея-расплава защищена патентом РФ.

-показано, что клей-расплав на основе смеси сополимеров этилена с винилацетатом характеризуется многофазной и микрогетерогенной структурой, стабильной при температурах эксплуатации;

-разработана и аттестована методика оценки формоустойчивости (текучести) разработанного клея-расплава.

-проведена модернизация стандартного оборудования и экспериментально выбраны оптимальные геометрические размеры, конструкционные особенности головки экструдера и профилирующих деталей. Показано, что проведение процесса экструзии клеевой композиции через плоскощелевую головку в вязкотекучем состоянии при температуре ниже точки размягчения позволяет придать клею-расплаву желаемую форму.

Практическая ценность работы:

-по результатам выполненных работ разработаны и утверждены Технические условия ТУ 5772-029-41989945-04 «Термоклей ленточный «Летек», получено санитарное заключение на его экологическую безопасность;

-разработаны Технологический регламент на опытно-промышленное производство и инструкция на применение разработанного клея-расплава в промышленности;

-выпущены опытные и промышленные партии клея-расплава, которые были использованы в г. Москве, Московской области и в Якутии для склеивания и герметизации стыковочного узла между муфтой и внешней полиэтиленовой оболочкой теплопровода как в заводских, так и трассовых условиях;

-экспериментально установлено, что разработанный клей-расплав «Летек» обеспечивает долговечность работы стыковочного узла, соответствующую не менее 30 годам эксплуатации теплопровода;

-показано, что клей-расплав «Летек» может быть также рекомендован для склеивания и герметизации узла стыковки кабеля в кабельной промышленности, для склеивания современных полимерных кровельных материалов и антикоррозионной защиты трубопроводов и др.

Апробация работы:

-результаты работ обсуждались и докладывались на Всероссийских семинарах «Новые клеи и технологии склеивания» (г. Москва, Российский дом знаний 2005, 2006 гг.) и на Всероссийской конференции «Стройгерметик» (г.Дзержинск Нижегородской обл., 2007 г)

Публикации:

-всего публикаций 12, в том числе по материалам диссертации получен 1 патент РФ, опубликованы 4 статьи и 3 тезиса докладов перечисленные в конце автореферата.

Благодарность:

-автор выражает глубокую и искреннюю благодарность к.т.н. Устигову В.А., к.т.н. Поманской М.П и к.х.н. Никаноровой Н.И. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении их результатов.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, 5 основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, отработка промышленной технологии производства ленточного клея-расплава, испытание ленточного клея-расплава «Летек» в промышленных условиях) выводов и 10 приложений. Работа изложена на 137 стр., содержит 19 рисунков, 15 таблиц, и библиографию из 121 ссылок.

Содержание работы

Во введении показана актуальность работы, сформулированы основные задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, что существует большое разнообразие клеев-расплавов, отличающихся химической природой, входящих в состав клея компонентов, физико-техническими и эксплуатационными характеристиками и различным аппаратурно-технологическим оформлением процессов их производства. Наиболее широкие возможности для регулирования вязкотекучих, адгезионных, физико-механических и других эксплуатационных свойств имеют клеи-расплавы, где в качестве базового полимера используются сополимеры этилена с винилацетатом, их смеси с различным

содержанием винилацетатных групп, что обусловило широкое применение таких клеев в самых различных отраслях промышленности.

Однако качественное склеивание неполярных, «трудносклеиваемых» материалов с низкой поверхностной энергией, какими являются изделия на основе полиолефинов (полиэтилен, радиационно или химически сшитый полиэтилен), представляет собой серьезную проблему, решению которой и посвящена представленная к защите работа.

Глава 2. Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований использовали сополимеры этилена с винилацетатом - *сэвилен* (СЭВА) производства ОАО «Сэвилен» по ТУ 6-05-1636-97, основные характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики СЭВА

Характеристики	СЭВА 11306-075	СЭВА 11507-375	СЭВА 11808-1750
Условное обозначение	СЭВА 113	СЭВА 115	СЭВА 118
Содержание винилацетата, %	10-14	21-24	26-30
Показатель текучести расплава, г/10мин	9,9 (190°C)	27,8 (190°C)	25,6 (190°C)
Плотность, кг/м ³	934	936	945
Эффективная вязкость, Па·с	2,9 (190°C)	3,2 (190°C)	2,5 (190°C)
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	16	10,4	4,7
Относительное удлинение при разрыве, %	775	740	838
Модуль упругости, МПа	38	20	15
Предел текучести при растяжении, МПа	4,8	3,4	2,1
Адгезионная прочность, кН/м	7,8	7,5	8,4

В качестве адгезионных добавок были использованы полярные смолы - канифоль и ее эфиры с моноатомными спиртами, неполярные углеводородные смолы алифатического и ароматического ряда представляющие собой аморфные или хрупкие продукты с ММ 800-1500.

В качестве технологических добавок использовали олигомерный пластификатор полиизобутилен марки П-20, полибутен Н-100, изопрен-стирольный

термоэластопласт марки Кратон Д-1161, в качестве наполнителей – гидрофобный мел, углерод технический марок П-803, П-514. В состав клея-расплава вводился термостабилизатор – пентаэритрол тетрааксис (3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси фенил) пропионат марки Ирганокс 1010.

При выполнении работы применяли современные методы исследований полимеров и композиций на их основе – ИК-спектроскопию, дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), термомеханический анализ (ТМА). Оценку технологических, физико-механических, денсиметрических, сорбционных характеристик проводили по стандартным методикам, а оценку формоустойчивости образцов клея - по специально разработанной методике, сущность которой заключается в измерении величины изменения диаметра вырубленных из ленточного клея образцов после их выдержки при температуре 130-150°C.

Оценка долговечности термоусаживающейся муфты с клеем-расплавом проводилась в соответствии с европейским стандартом EN 489.

Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

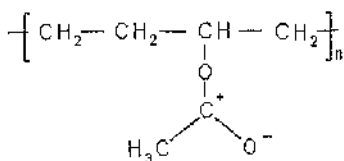
Ввиду отсутствия полной информации по свойствам импортного аналога разрабатываемого клея проводились работы по оценке основных свойств и качественного состава термоклей фирмы Sapusa. Термоклей фирмы Sapusa представляет собой ленту черного цвета шириной 100 мм и толщиной 1,5-2,0 мм, дублированную, как показали последующие исследования, полиамидной сеткой с размером ячеек 5x5 мм и толщиной нитки 30-40 мкм. В табл.2 представлены основные свойства импортного термоклей.

Таблица 2

Свойства импортного клея-расплава

Наименование показателей	Значение показателя
Температура размягчения, °С	90-92
Условная прочность при разрыве, МПа	0,6-1,2
Относительное удлинение в момент разрыва, %	750-800
Прочность при сдвиге, МПа (для образцов ЛЭ/ПЭ)	1,8-2,1
Прочность при сдвиге, МПа (для образцов металл/металл)	2,1
Формоустойчивость при 130°C, мм	1
Водопоглощение за 24 час, %	0,25-0,30
Морозостойкость, °С	минус 20

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что полимер, высаженный из раствора импортного клея в метилхлориде методом дробного осаждения, представляет собой сополимер этилена с винилацетатом (ВА). В качестве наполнителя в состав клея введена сажа.



На основе обработки литературных данных, а также результатов ИК-спектроскопии в качестве базового полимера для разрабатываемого клея-расплава был выбран отечественный сополимер этилена с винилацетатом - СЭВА, выпускаемый под маркой Сэвилси. В качестве агента липкости и модификатора СЭВА была выбрана канифоль.

Сополимер этилена с ВА представляет собой двухфазный термопласт. Адгезионные свойства клеев на основе СЭВА связаны с наличием в молекуле полярных винилацетатных (ВА) групп, распределенных статистически по длине молекулярной цепи среди полиэтиленовых сегментов. Этиленовые сегменты образуют упорядоченную кристаллическую фазу. Кристаллические области полимера характеризуются относительной твердостью, вносят вклад в повышение термоустойчивости, температуры плавления, когезионной прочности полимера, одновременно ухудшая липкость. Двухфазная природа СЭВА создает предпосылки для сбалансированного регулирования характеристик клея-расплава.

Чтобы наметить пути создания оптимального состава клея, методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) была исследована структура СЭВА с различным содержанием ВА групп. Было установлено, что СЭВА характеризуются неоднородной микрогетерогенной структурой, что, возможно, объясняется особенностями синтеза и высокой степенью полидисперсности сополимера как по молекулярной массе, так и по химическому составу. Наиболее близкими к требованиям Технического задания к разрабатываемому клею значениями по термическим характеристикам обладают Сэвилены марок СЭВА 113, СЭВА 115, СЭВА 118, для которых процесс плавления сопровождается широкополосным эндотермическим пиком на термограмме ДСК в интервале температур от 40 до 110°C.

Предварительные оценочные эксперименты показали, что при содержании базового полимера СЭВА одной марки и агента липкости канифоли в пределах 35-45 %масс, не удастся получать приемлемые значения по ряду важнейших

показателей клея-расплава таких как: прочность при сдвиге на образцах полиэтилен/полиэтилен (ПЭ/ПЭ), температура размягчения клея, и также по обеспечению технологичности переработки состава в смесителе и экструдере. Температура размягчения клеевых композиций на основе различных марок СЭВА колебалась в пределах 70-99°C. Это создает предпосылки для регулирования температуры размягчения за счет разумного сочетания в составе клея-расплава сополимеров с различным содержанием ВА групп.

Эксперименты также показали, что использование в составе клея-расплава технологической добавки – олигомерных каучуков изобутиленового ряда, таких как полиизобутилен марки П-20, полибутен Н-100 позволяет существенно повысить эластичность состава, улучшить технологичность процесса экструзии клея-расплава в ленточный материал и обеспечить конфекционную (остаточную) липкость ленты уже при содержании в составе в пределах 5% масс. Напротив, введение в рецептуру изопрен-стирольного термоэластопласта до 15% масс. не дает желаемого эффекта т.к. приводит к повышению времени и температуры смещения в среднем на 20-25 %, значительному увеличению вязкости клея-расплава, ухудшая технологичность переработки конечного состава.

Для обеспечения необходимых адгезионных свойств клея-расплава необходимо было модифицировать базовый полимер путем ввода в состав адгезионных добавок, способных обеспечивать не только высокие исходные значения показателей адгезионной прочности, но и стабильности их в процессе эксплуатации.

В табл.3 представлены результаты исследований по влиянию адгезионных добавок различной химической природы на прочностные характеристики при сдвиге для модельных составов клея-расплава. Как следует из данных табл.3, для образцов из линейного ПЭ разница между полярными и неполярными углеводородными смолами более существенная, причем наилучшие результаты получены для углеводородных смол алифатического ряда и модифицированных ароматическими фрагментами алифатических смол. Это, вероятно, можно объяснить их модифицирующим влиянием на этиленовый сегмент двухфазного сополимера, а также большим средством такого домена в молекулярной структуре сополимера к линейному ПЭ.

Из полярных смол лучшие значения адгезии получены для канифоли, что, возможно, связано с наличием в её составе большого количества смоляных кислот, прежде всего – ненасыщенной абиетиновой кислоты. В эфирах канифоли с многоатомными спиртами кислотное число на порядок ниже, чем в исходной

канифоли, т.к. в процессе реакции этерификации более активные с точки зрения адгезии карбоксильные группы замещаются на сложноэфирные группы.

Таблица 3

Влияние химической природы смолы на прочностные характеристики при сдвиге.

Наименование смолы	Химическая природа	Прочность при сдвиге, МПа	
		ПЭ/ПЭ	Сталь/сталь
Канифоль сосновая	Полярная	1,58	2,65
Глицериновый эфир канифоли - Герлак	Полярная	1,48	2,34
Пентаэритритовый эфир канифоли Пентанокс	Полярная	1,30	2,53
Hercules A-101	Ароматическая углеводородная	1,74	2,24
Hercules A-120	Ароматическая углеводородная	2,55	2,85
Piccotac 1094E	Алифатическая углеводородная	2,73	3,19
Hercotak 205	Алифат. углеводор. модифиц. ароматикой	2,70	2,93

Из полярных смол лучшие значения адгезии получены при использовании канифоли, что, возможно, связано с наличием в её составе большого количества смоляных кислот, прежде всего – ненасыщенной абиетиновой кислоты. В эфирах канифоли с многоатомными спиртами кислотное число на порядок ниже, чем в исходной канифоли, т.к. в процессе реакции этерификации более активные с точки зрения адгезии карбоксильные группы замещаются на сложноэфирные группы.

На основе результатов исследований с учетом двухфазной структуры СЭВА, а также с учетом большого вклада стоимости смол на конечные стоимостные характеристики клея-расплава для дальнейшей разработки состава были выбраны канифоль и углеводородные смолы алифатического ряда Piccotac.

В табл.4 представлены результаты экспериментов по выбору соотношения бинарных полимерных смесей. Эксперименты проводились на модельных составах клея: суммарное содержание смеси сополимеров в составе составило 50 % масс., содержание агентов липкости 40 % масс. при соотношении канифоли к углеводородной смоле 1:1 (по массе).

Как показывают данные табл.4, в составах клея-расплава на основе бинарных смесей сополимеров температуру размягчения можно регулировать в достаточно широких пределах, охватывающих требуемые значения T размягчения (90-94°C).

При приведенном в табл.4 соотношении сополимеров СЭВА 113-СЭВА 118 (оп.3,4), достигаются достаточно высокие и приемлемые для практического применения физико-механические и адгезионные характеристики клея-расплава в связи с чем они были приняты для проведения дальнейших исследований. Несмотря на то, что для бинарных смесей на основе сополимеров СЭВА -115 - СЭВА 113 и СЭВА 115 - СЭВА 118 эти значения выше на 20-30%, при больших значениях прочности при разрыве (оп.6-8) наблюдается адгезионный отрыв клея от субстрата - полиэтилена.

Таблица 4

Влияние состава бинарных смесей СЭВА на свойства клеевых композиций

Наименование компонента	Номер состава и содержание компонентов, % масс.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Сэвилен 118	45	40	35	30	25	25	-	-
Сэвилен 115	-	-	-	-	-	25	25	30
Сэвилен 113	5	10	15	20	25	-	25	20
Канифоль	20	20	20	20	20	20	20	20
Риссотас 1094Е	20	20	20	20	20	20	20	20
П-20	5	5	5	5	5	5	5	5
Сажа	5	5	5	5	5	5	5	5
Свойства клеевых композиций								
Температура размягчения	82-84	85-87	88-90	91-93	93-94	94-95	94-95	92-94
Прочность при разрыве, МПа	2,7	2,6	2,9	3,0	3,1	4,2	4,4	5,1
Относит. удлинение, %	845	740	680	650	530	425	410	380
Прочность при сдвиге, ПЭ/ПЭ, МПа	2,4	2,2	2,8	2,8	2,9	2,9	3,0	3,2
Формоустойчивость, 130 °С, мм	0-1	0	0	0	0	0	0	0

Преимуществом клея на основе смеси винилацетатных сополимеров является одновременное решение вопросов, связанных с формоустойчивостью (текучестью) расплавленного клея-расплава при температурах его применения (115-130°С) без дополнительной технологической операции дублирования ленты из клея-расплава армирующей сеткой, как это имеет место для зарубежного аналога, или путем введения в состав клея-расплава тиксотропных добавок.

На рис.2 представлены термограммы ДСК для бинарной смеси сополимеров с содержанием винилацетатных групп 28 и 13 % масс и для сравнения – термограммы

исходных сополимеров. Как следует из рис.2, в интервале температур $-49,2 \dots -19,5^\circ\text{C}$ наблюдается четко выраженное скачкообразное изменение температурной зависимости тепловой мощности, связанное с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

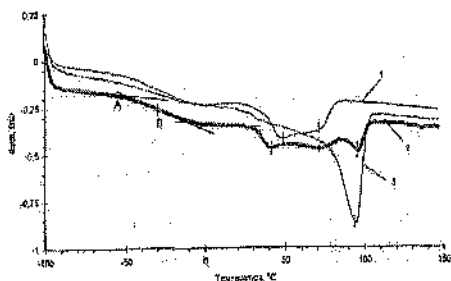


Рис.2. Термограммы ДСК: 1 – СЭВА-118; 2 – смесь сополимеров СЭВА-118 и СЭВА-113; 3 – СЭВА-113

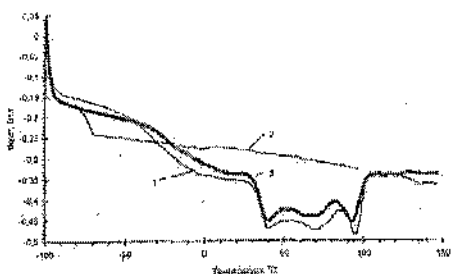


Рис.3. Термограммы ДСК: 1 – смесь сополимеров СЭВА-118 и СЭВА-113; 2 – полиизобутилен П-20; 3 – трехкомпонентная смесь

Возможны два подхода к определению температуры стеклования ($T_{ст.}$): в точке А, где происходит отрыв касательной, и точке В, где находится середина ступеньки перехода. Для образца СЭВА-118 $T_{ст.}$ соответственно составляет $-49,2$ и $-34,4^\circ\text{C}$. При определении $T_{ст.}$ в качестве характеристической точки принято значение температуры в середине скачкообразного перехода. Процесс плавления образца сопровождается широкополосным эндотермическим пиком на термограмме ДСК в интервале температур $40-80^\circ\text{C}$. Максимум пика плавления находится при температуре $48,8^\circ\text{C}$. Теплота плавления составляет $41,5$ Дж/г.

Установлено, что процессы, предшествующие плавлению СЭВА-113, проявляются при тех же температурах, что и для СЭВА-118: максимум температуры плавления составляет $94,6^\circ\text{C}$ и процесс плавления заканчивается при температуре 110°C . Это объясняется тем, что в данном сополимере содержание полиэтилена существенно выше. Температура стеклования составляет $-31,3^\circ\text{C}$. Смещение этих двух сополимеров приводит к тому, что температура стеклования практически остается в пределах -30°C , пик плавления имеет сложную конфигурацию за счет

наложения пиков плавления каждого из исследованных СЭВА, что свидетельствует об ограниченной совместимости компонентов, входящих в состав композиции. При этом процессе смешения расширяет область плавления композиции вплоть до 110°C, характерной для СЭВА-113.

При введении в композицию олигомерного полиизобутилена марки П-20 (ММ=20000), вид кривой ДСК не меняется (рис.3). Наблюдается существенное повышение температуры стеклования полученной композиции (до -20...-18,5°C), несмотря на то, что $T_{ст.}$ исходного полиизобутилена составляет -73,4°C. Повышение $T_{ст.}$ при введении небольших количеств П-20 (9 % масс. в тройной смеси), имеющих более низкую $T_{ст.}$, чем исходные СЭВА, остается неясным и требует дополнительных исследований. Можно предположить, что введение олигомерного пластификатора полиизобутилена П-20 приводит к кажущемуся «обеднению» полиэтиленовой составляющей в сополимере за счет совмещения её с П-20 и увеличению доли винилацетатных групп и, как следствие, к возможному увеличению температуры стеклования. Пик плавления имеет сложную форму с несколькими максимумами и охватывает температурный диапазон от 25 до 110°C.

Добавление канифоли и углеводородной смолы в тройную композицию СЭВА-113, СЭВА-118 и П-20 (рис. 4) не приводит к изменению вида термограммы ДСК (кривая 3), она аналогична кривой 2. Температура стеклования подобной композиции составляет -18,5°C.

Анализ термограмм ДСК (рис.5) показал, что сочетание СЭВА -115 и СЭВА -113 дает приемлимые для эксплуатации клея-расплава результаты по $T_{ст.}$ (-25°C). Однако базовая композиция обладает более высокой температурой стеклования (-9,2°C). Тепловой эффект плавления бинарной смеси и композиции находится в пределах 30-100°C и имеет сложный вид с несколькими пиками, что говорит об их ограниченной совместимости и микрогетерогенности. Несмотря на улучшенные физико-механические и адгезионные характеристики (в среднем на 20-30 %), из-за более высоких значений $T_{ст.}$ бинарная смесь СЭВА -115 и СЭВА -113 не была рекомендована в качестве полимерного связующего для клея-расплава.

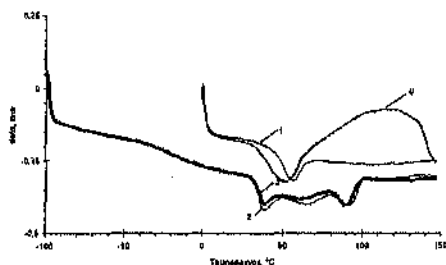


Рис.4. Термограммы ДСК: 1 – Picotac-1094E; 2 – смесь сополимеров СЭВА-118, СЭВА-113 с добавками полиизобутилена П-20 и канифоли; 3 – пятикомпонентная смесь; 4 – канифоль

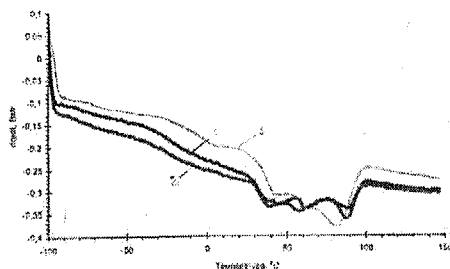


Рис.5. Термограммы ДСК: 1 – лабораторный образец на основе СЭВА-118 и СЭВА-113; 2 – промышленный образец на основе СЭВА-118 и СЭВА-113; 3 – клеевой композиции на основе СЭВА-115 и СЭВА-113

Таким образом, полученные методом ДСК результаты позволяют сделать следующие выводы. Процесс подплавления и плавления композиции имеет сложный характер с несколькими максимумами и охватывает достаточно широкую область температур от 25 до 110°C. Сложность вида кривой плавления с несколькими характеристическими перекрывающимися пиками указывает на микрогетерогенность композиции, которая появляется уже при смешении двух сополимеров с разным содержанием ВА групп.

На основе проведенных исследований поставленная научно-техническая задача была достигнута тем, что разработанный клей-расплав содержит в качестве полимерного связующего смесь сополимера этилена с винилацетатом с содержанием винилацетатных звеньев 13 и 28 % при соотношении их соответственно от 1:2 до 1:4, в качестве агента липкости смесь канифоли или её производных с углеводородной смолой при их соотношении от 1:0,5 до 1:2,0 соответственно и дополнительно пластификатор, наполнитель и термостабилизатор.

В табл. 5 представлены основные физико-технические и эксплуатационные свойства разработанных клеев-расплавов и зарубежного аналога.

Данные табл.5 показывают, что по физико-механическим, адгезионным характеристикам, разработанный клей-расплав оптимального состава (оп.4) превосходит зарубежный аналог. Морозостойкость образцов клея-расплава, оцененная по методу трещиностойкости, намотанных на стержень образцов при отрицательных температурах, составляет не выше минус 20-25°C, клей обладает значительно меньшей сорбционной способностью воды. Кроме того, как показали термогравиметрические (ТГА) исследования, отечественный клей-расплав характеризуется большей устойчивостью к термораспаду.

Сравнение термограмм лабораторных и опытно-промышленных образцов (рис.5) позволяют делать вывод о том, что все характеристические температуры переходов

сохраняются и лежат практически в тех же температурных пределах, что указывает на достаточно хорошую воспроизводимость результатов экспериментов.

Таблица 5

Основные характеристики разработанных клеев-расплавов и зарубежного аналога

Наименование показателей	Свойства клея-расплава по составам					
	1	2	3	4	5	Термоклей "Canusa"
Температура размягчения, °С	84-86	90-92	93-95	90-92	91-93	90-92
Прочность при разрыве, МПа	2,5	2,8	3,1	2,8	3,0	0,6 (без сетки), 1,2 (с сеткой)
Относительное удлинение в момент разрыва, %	750	730	800	700	820	800 (без сетки) 180-450 (с сеткой)
Прочность при сдвиге, МПа						
-полиэтилен/полиэтилен	2,5	2,4	2,8	2,8	2,9	1,8-2,1
-металл/металл	2,6	2,8	3,4	3,0	3,3	2,1
Водопоглощение за 24 ч., %	0,1	0,15	0,1	0,15	0,15	0,25
Морозостойкость °С, не выше	-25	-20	-18	-25	-25	-20

На рис.6 представлены термомеханические кривые образцов разработанного клея-расплава и его импортного аналога.

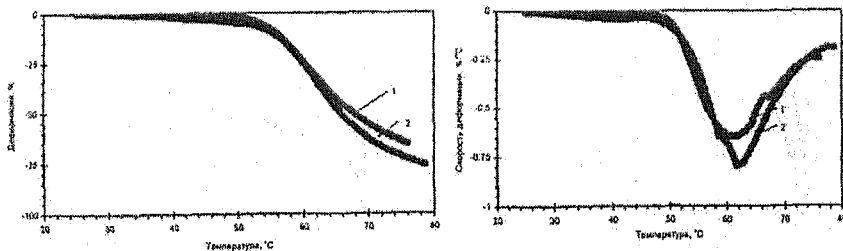


Рис.6. Термомеханические кривые: 1-разработанный клей-расплав; 2-импортный аналог

Таким образом, области высокоэластичности, вынужденной эластичности и текучести для разработанного клея и импортного аналога практически находятся в одних и тех же температурных пределах. Нагревание композиции выше указанной температуры создает благоприятные условия для формирования клея-расплава в изделия с требуемыми типоразмерами. Клею-расплаву оптимального состава (оп.4) была присвоена марка «Летек» (аббревиатура от слов «ленточный термоклей»).

Глава 4. Оработка промышленной технологии производства ленточного клея-расплава

Изготовление композиции клея-расплава, включающее смешение компонентов и их гомогенизацию, обеспечение гармонии между компонентами состава, их совместимости, равномерного объемного распределения компонентов при оптимальных температурно-временных режимах является одной из главных операций технологического процесса производства клея-расплава.

На рис.7 представлена принципиальная технологическая схема процесса производства ленточного клея-расплава.

Для изготовления клеевой массы в условиях промышленного производства был выбран лопастной горизонтальный смеситель ЗШ-400-01НРК (поз.3) с боковой шнековой выгрузкой с реверсивным механизмом с рабочим объемом смесительной камеры 400 литров.

Загрузка компонентов в смеситель производится в следующей последовательности: в разогретый до температуры 130-150°C смеситель порциями загружают термопластичный сополимер, сначала – с низким содержанием, затем с более высоким содержанием ВА групп и перемешивают в течение 25-30 минут, загружают навеску олигомерного каучука - пластификатора П-20 и термостабилизатора Ирганокс 1010. После 10 минутного перемешивания в смеситель небольшими порциями загружают технический углерод, избегая пыления, затем вводят углеводородную смолу и канифоль, после ввода агентов липкости массу перемешивают в течение 15-20 минут до достижения полной однородности клеевой массы. Общее время смешения клеевой композиции в смесителе составляет 80-90 минут.

По окончании смешения содержимое смесителя охлаждается до температуры 80-85°C и производится формование клеевой композиции в ленту путем экструзии её через специальную шелевую головку (поз.4) или выгрузка клеевой композиции в виде жгутов завернутых в антиадгезионную бумагу порциями 3-5 кг на поддон для последующего питания червячного экструдера МЧТ-160 (поз.9).

Второй важной по значимости стадией производства клея-расплава является формование готовой однородной клеевой массы в откалиброванную ленту строго определенных размеров.

Первые эксперименты по формованию клеевой композиции в ленту проводились на пилотной установке промазным (ракельным) способом. Несмотря на достаточно хорошее качество ленты, промазной способ формования ленты имеет ряд

существенных недостатков. Поэтому для формирования клеевой композиции в ленту был принят наиболее широко применяемый в мировой практике способ переработки полимерных материалов - метод экструзии через профилирующую головку на червячной машине МЧТ-160.

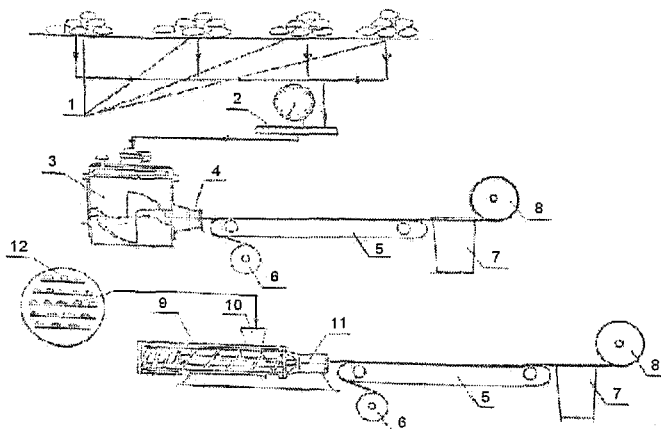


Рис.7. Принципиальная технологическая схема процесса производства ленточного клея-расплава: 1. Исходное сырье; 2. Весы; 3. Смеситель ЗШ-400; 4. Щелевая головка; 5. Приемный транспортер; 6. Антиадгезионная бумага; 7. Устройство для резки и счетчик; 8. Узел намотки готовой продукции; 9. Экструдер МЧТ-160; 10. Загрузочная воронка; 11. Формующая головка; 12. Термостат.

Ввиду невозможности получения ленты требуемых размеров на стандартном оборудовании, были проведены экспериментальные работы по доработке геометрических размеров, конструктивных особенностей головки экструдера, а также профилирующих деталей – щелевой головки, закрепляемой к ней.

В процессе отработки технологии варьировались такие параметры, как, температура в щелевой головке экструдера, скорость подачи и температура загружаемой в приемный бункер полуфабриката клея-расплава, скорость вращения червяка, скорость движения приемного транспортера.

При стационарной работе температура клеевой композиции в экструдере (поз.9) поддерживалась в пределах $75 \pm 2^\circ\text{C}$, а в щелевой головке экструдера (поз.4) в пределах $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Поступающий на экструзию полуфабрикат предварительно разогревался в термостате (поз.12) до температуры $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Экструдированная лента принималась на приемный транспортер (поз.5) с узлом подачи антиадгезионной

бумаги поз.6 , со счетчиком и устройством для резки ленты (поз.7) и узлом намотки готовой продукции (поз. 8).

Скорость экструзии при использовании червячного экструдера МЧТ-160 составила 2-2,5 погонных метров в минуту.

По результатам обработки оптимальных режимов промышленной технологии производства и на основе анализа и достижения воспроизводимости как параметров технологического процесса, так и качественных показателей получаемого ленточного клея-расплава Летек были разработаны технологический регламент, Технические условия ТУ 5772-029-41989945-04 на термоклей ленточный Летек и инструкция на его применение в промышленности.

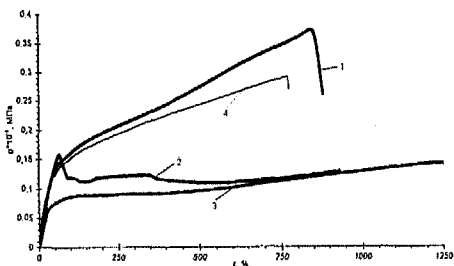
Были выпущены опытно-промышленные и промышленные партии термокля «Летек» в количестве 6500 погонных метров, которые использованы в натуральных условиях при монтаже тепловых сетей г. Москвы, Московской области и республики Якутия для склеивания и герметизации стыковочного узла между муфтой и внешней полиэтиленовой оболочкой теплопровода как в заводских, так и трассовых условиях.

Типичные деформационные кривые в координатах напряжение-деформация для лабораторных, промышленных образцов разработанного клея-расплава Летек и импортного аналога приведены на рис.8.

По этим диаграммам, снятым для различных партий клея-расплава, были рассчитаны значения модуля упругости (по наклону начального участка кривой напряжение-деформация), прочности, а также удлинения при разрыве (табл. 6).

Из представленных в табл. 5 и 6 данных видно, что отечественный клей-расплава «Летек» по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам существенно превосходит зарубежный аналог.

Рис.8. Диаграмма растяжения образцов: 1-отечественный промышленный образец; 2-импортный образец Canusa армированный; 3-импортный образец без армировочной сетки; 4-лабораторный образец.



Обращает на себя внимание тот факт, что деформационные кривые для образцов отечественного клея, вырубленных вдоль и поперек ленты, полностью совпадают. Это свидетельствует об изотропной структуре исследуемого материала.

Таблица 6

Механические характеристики отечественного клея-расплава и его зарубежного аналога

Образец клея	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Лабораторный	4,-6,5	2,4-3,5	500-600
Промышленный	5,6-6,6	3,9-4,3	930-1100
Импортный (Capusa), без сетки	3,0	1,45	1250
Импортный (Capusa) с армирующ. сеткой	4,8	1,3	950

Таким образом, двухфазная структура СЭВА позволяет получать сбалансированные характеристики клея-расплава. В результате проведенных исследований разработан клей-расплав на смеси сополимеров с различным содержанием ВА с модификацией двухфазного сополимера по этиленовому сегменту при помощи неполярных углеводородных смол и по винилацетатному сегменту - при помощи полярных смол (канифоль и ее производные), которые обеспечивают высокие адгезионные характеристики клея-расплава к полиолефинам с различной химической природой поверхности.

Глава 5. Испытания ленточного клея-расплава Летек в промышленных условиях

Как было указано выше, термоусаживающиеся муфты – наиболее простой и экономичный вариант заделки стыков теплотрасс, которые применяются не только для заделки стыков трубопроводов, но и при строительстве газо-нефтепроводов для их антикоррозионной защиты и гидроизоляции.

С целью оценки ресурса работы муфт проводились испытания склеенного и загерметизированного с использованием разработанного термокля «Летек» стыковочного узла трубопровода на соответствие европейскому стандарту EN 489. При этом в соответствии с методикой 1000 циклов испытаний соответствует сроку службы трубы не менее 30 лет, включая трубы больших диаметров.

Обследование фрагмента муфты, усаженной на ПЭ оболочку трубопровода с использованием клея Летек, даже после более чем 5000 циклов испытаний показали, что труба сохраняет свою целостность: трещин, карманов, разрывов, задигов на поверхности фрагмента трубопровода не обнаружены. Это говорит о высоком качестве и большой надежности как самой радиационно-сшитой термоусаживающейся муфты производства ЗАО «НПО Стройполимер», так и клея-расплава «Летек», использованного для склеивания и герметизации термоусадочного стыка между муфтой и полиэтиленовой оболочкой теплопровода. Таким образом, разработанный ленточный клей-расплав «Летек» обеспечивает долговечность

работы стыковочного узла, соответствующего не менее 30 годам эксплуатации теплопровода.

Проведенные в последнее время опытные испытания клея-расплава «Летек» для склеивания и герметизации узла стыковки кабеля в кабельной промышленности, для склеивания современных полимерных кровельных материалов показывают, что область применения разработанного клея-расплава ленточного «Летек» может быть значительно расширена, включая также антикоррозионную защиту газо-, нефтепроводов и др.

Исследования в этом направлении продолжаются.

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования по созданию импортозамещающего отечественного ленточного клея-расплава для склеивания и герметизации узла стыковки полиолефиновых трубопроводов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, имеющего высокую адгезию к трудносклеиваемым неполярным полимерным композициям с низкой поверхностной энергией без специальной подготовки поверхности склеивания.

2. С применением современных методов исследована структура сополимеров этилена с винилацетатом. Показано, что сополимер этилена с винилацетатом характеризуется неоднородной, микрогетерогенной структурой, предложен способ модификации сополимеров этилена с винилацетатом по этиленовому сегменту неполярными углеводородными смолами и по винилацетатному сегменту полярными смолами – канифолью и её производными, что позволяет обеспечивать высокие адгезионные характеристики клея к полиолефинам с различной химической природой поверхности.

3. Показано, что использование смеси сополимеров этилена с винилацетатом с содержанием винилацетатных групп в пределах 10-30% позволяет получать клей-расплавы, характеризующийся температурой плавления в интервале 92-110°C, отвечающий технологическим требованиям по склеиванию трубопроводов и эксплуатационной надежности клеевого соединения.

4. Разработан рецептурный состав клея-расплава, включающий смесь сополимеров этилена с винилацетатом, агенты липкости – смесь углеводородных смол алифатического ряда с канифолью, пластификатор, наполнитель и стабилизатор.

Показан вклад каждого из компонентов состава на свойства и технологические характеристики клея-расплава.

Новизна и оригинальность состава клея-расплава подтверждены патентом РФ.

5. Разработан новый экологически безопасный ленточный клей-расплав «Летек», исследованы его свойства и показано, что по физико-техническим и эксплуатационным характеристикам разработанный клей-расплав превосходит все отечественные клей-расплавы и зарубежный аналог.

6. Методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и термомеханического анализа исследовано влияние природы исходных компонентов на физико-химические и эксплуатационные характеристики клея-расплава «Летек». Показано, что клеевая композиция характеризуется многофазной и микрогетерогенной структурой, стабильной в температурном диапазоне эксплуатации.

7. Разработана и аттестована методика оценки формоустойчивости (текучести) разработанного клея-расплава.

8. Экспериментально выбраны оптимальные геометрические размеры и конструкция плоскощелевой головки для формования клеевой композиции в откалиброванную ленту методом экструзии на червячной машине МЧТ-160. Отработаны оптимальные режимы изготовления и промышленная технология производства ленточного клея-расплава «Летек» мощностью 500 тонн в год.

9. Выпущены опытно-промышленные партии термоклей, которые использованы при монтаже тепловых сетей г. Москвы, Московской области и республики Якутия для склеивания и герметизации стыковочного узла между муфтой и внешней полиэтиленовой оболочкой теплопровода.

10. Разработаны и утверждены Технические условия на «Термоклей ленточный «Летек», технологический регламент на опытно-промышленное производство и инструкция на применение разработанного термоклей в промышленности.

11. Проведены испытания по оценке ресурса работы муфт, склеенных и загерметизированных с использованием разработанного термоклей «Летек» в стыковочном узле трубопровода. Показано, что разработанный ленточный термоклей «Летек» обеспечивает долговечность работы стыковочного узла, соответствующего не менее 30 годам эксплуатации теплопровода.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

1. Пат. 2287001 Россия МПК C09J 123/02 Термоклей для склеивания и герметизации. Хайруллин И.И., Устюгова О.В., Хайруллин И.К., Поманская М.П., Кутыркин И.В., Мищенко Е.О., Плужнов С.К. Бюл. №31, 2006.
2. Хайруллин И.К., Харо О.Е., Поманская М.П., Хайруллин И.И. Разработка отечественного бутилового герметика для производства стеклопакетов на автоматизированных линиях. //Строительные материалы .№12, 2003, С.24-26.
3. Хайруллин И.И., Алексашин В.М., Петрова А.П. Применение методов термического анализа для исследования клея-расплава//Клеи.Герметики. Технологии, 2006, №5 С.21-26.
4. Хайруллин И.И., Устюгов.В.А., Ленточный клей-расплав для склеивания и герметизации узла стыковки полиэтиленовых трубопроводов// Клеи.Герметики.Техрологни. 2005.№3 С.5-7.
5. Khairullin I.I., Aleksashin V.V., Petrova A.P., Use of Thermal Analysis Techniques for Studying a Hot-Melt Adhesive. Polymer Science. Ser.C, 2007. vol.49. № 1. pp.84-88.
6. Хайруллин И.И., Ленточный клей-расплав для склеивания полиэтиленовых трубопроводов// Сборник тезисов докладов Всероссийского семинара «Новые клеи и технологии», г.Москва, Российский дом знаний, 2006г.
7. Хайруллин И.И., Отечественный клей-расплав для склеивания и герметизации полиолефиновых трубопроводов// Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Стройгерметик», г.Дзержинск, 2007г.
8. Хайруллин И.И., Импортозаменяющий отечественный ленточный клей-расплав для сборки теплопроводов с заводской теплогидроизоляцией в трассовых условиях// Сборник тезисов докладов Всероссийского семинара «Новые клеи и технологии», г.Москва, Российский дом знаний, 2007г.

Принято к исполнению 01/10/2007
Исполнено 02/10/2007

Заказ №1002
Тираж 75 экз.

ООО «СМСА» ИНН 7725533680
Москва, 2й Кожовнический пер., 12
+7 (495) 255-7060 www.cherryie.ru

№ 1 2352

735



2007501826