

Теплофізичні та реологічні властивості клею-розплаву КРА-99

О.В. Алімова, Л.М. Шкаранута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Проведено дослідження питомої теплоємності, густини, коефіцієнтів теплопровідності, температуропровідності, ізотермічного об'ємного розширення та стисливості оригінального клею-розплаву КРА-99. Вивчено залежність напруж зсуву від швидкості зсуву, розраховано енергію активації, запропоновано реологічне рівняння, досліджено термогравіметричні характеристики.

Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України спільно з НТВЦ "Ротор" розроблено нове тришарове покриття [1], яке на відміну від відомих світових аналогів наноситься за температури тіла труби до +5 °С (а не 170–200 °С як у аналогів), ступені підготовки поверхні St 2 (а не Sa 2,5) і забезпечує надійний антикорозійний захист трубопроводів. Одним із визначальних елементів покриття є адгезійний прошарок – клей-розплав КРА-99 [2]. Дослідження його теплофізичних і реологічних властивостей є актуальним для вирішення питань як виробництва, так і подальшого застосування.

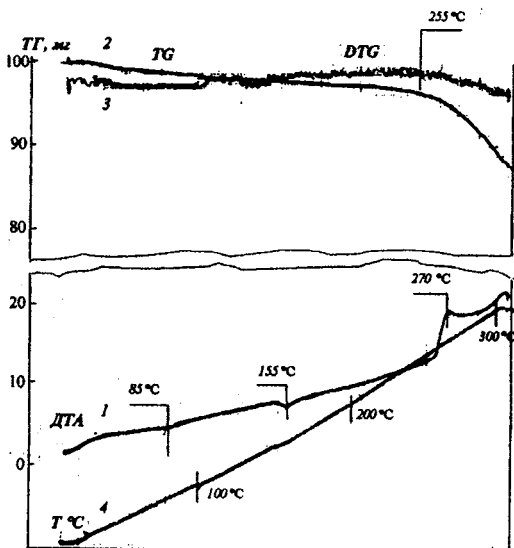


Рис. 1. Дериватограма клею-розплаву КРА-99: 1 – крива ДТА, 2 – TG, 3 – DTG, 4 – програмування температури

Термогравіметричні властивості клею-розплаву досліджено на "Derivatograph Q-1500 D" системи "Paulik-Paulik Erdei" [3]. Аналіз проводили в динамічному режимі нагріванням зразків (масою 100 мг) у корундовому тиглі зі швидкістю 2,5 °С/хв в атмосфері повітря за вилучення летких компонентів розкладання.

Температура оточуючого середовища становила 24 – 27 °С. Діапазон температур від кімнатної до 255 °С характеризувався дуже повільною (до 5 %) втратою маси (рис. 1), інтенсивне розкладання зразка відбувалось після 300 °С. Із даних, наведених на рис. 1, випливає, що початок плавлення КРА-99 має місце за 85 °С, кристалічність вихідного клею-розплаву незначна, ортентовний діапазон переробки – від 85 до 155 °С.

Одержані результати, за винятком відомостей про термостійкість КРА-99, носять якісний характер. У подальшому було використано досконаліші підходи, які забезпечили кількісне визначення теплофізичних характеристик.

Визначення питомої теплоємності (C_p), ентальпії (ΔH) та температури плавлення (t_n) проведено методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі з діатермальною оболонкою (ДСК-Д) [4]. Швидкість нагріву становила 2 °С/хв, похибки при вимірюванні ΔH і t дорівнювали ± 1 кДж/кг та $\pm 0,5$ °С відповідно.

Вихідним співвідношенням для визначення питомої теплоємності був вираз [5] $C_p = (K\Delta T/V - h)/m$, де m – маса зразка; ΔT – різниця температур на оболонках зразка та інерту; K – коефіцієнт теплопередачі крізь оболонку; h – термічний баласт; V – диференціальна швидкість нагріву зразка. Виходячи з відомих співвідношень [5] для комірок, заповнених повітрям та α -SiO₂ (відповідно індекси n та l) $K = m \cdot C_p [(\Delta T/V)_l - (\Delta T/V)_n]^{-1}$ та $h = m \cdot C_p [(\Delta T/V)_l / (\Delta T/V)_n - 1]^{-1}$, було проведено калібрування приладу. Залежність K та h від температури наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Константи ДСК-Д

Показник	Температура, °С										
	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
K	2,84	2,99	3,00	3,05	3,16	3,21	3,31	3,36	3,42	3,39	3,50
h	1,98	2,08	2,07	2,09	2,16	2,19	2,25	2,28	2,33	2,29	2,38

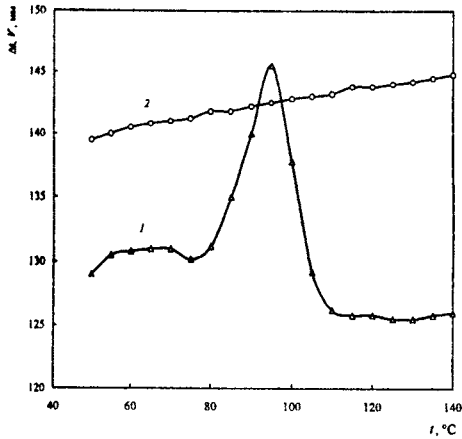


Рис. 2. Залежність різниці температур на оболонках (1) та швидкості нагріву (2) зразка від температури

Для кожної обраної температури визначали різницю температур на оболонках зразка та інертної речовини, швидкість нагріву зразка (рис. 2) та за відомими K і h обчислювали питому теплоємність. Для клею-розплаву в твердому стані спостерігалось плавне зростання C_p (рис. 3), яке переривалось ендотермічним піком поблизу температури фазового переходу першого роду ($t_n = 95$ °C). У розплавленому стані теплоємність КРА-99 практично не змінювалась і добре відтворювалась. Загалом характер зміни питомої теплоємності клею-розплаву є типовим для речовин із низьким ступенем кристалічності.

Інформація про кількість тепла, що поглинається зразком під час нагрівання (Q), дала змогу визначити зміну ентальпії $Q = m\Delta H = BS$, де B – стала, що була визначена за відомим тепловим ефектом плавлення бензойної кислоти; S – площа, обмежена кривою теплопоглинання і нульовою лінією [4]. Визначили, що $\Delta H = 20,9$ кДж/кг.

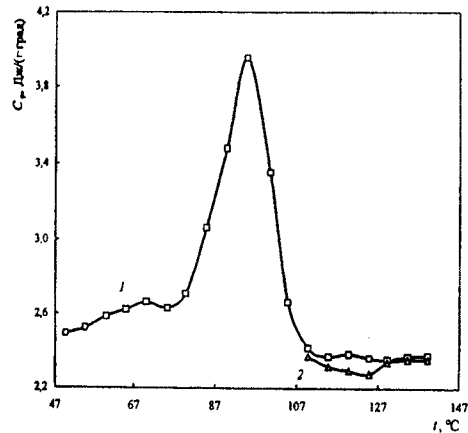


Рис. 3. Залежність питомої теплоємності від температури: 1 – перше сканування зразка, 2 – друге

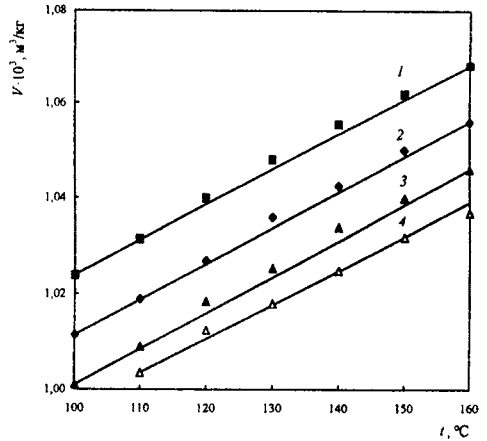


Рис. 4. Температурна залежність рівноважних значень питомого об'єму: 1 – 30 МПа, 2 – 40 МПа, 3 – 50 МПа, 4 – 60 МПа

Дослідження клею-розплаву на термоеластометрі [6] в режимі ізобарного охолодження дало змогу одержати залежності рівноважних значень питомого об'єму за заданих тисках від температури (рис. 4) і запропонувати співвідношення для визначення густини (ρ) та коефіцієнта ізотермічної стисливості (β) КРА-99 для температур в межах 100–160 °C:

$$\begin{aligned} \rho (30 \text{ МПа}) &= 1046,70 - 0,7217 t; \\ \rho (40 \text{ МПа}) &= 1061,47 - 0,7428 t; \\ \rho (50 \text{ МПа}) &= 1074,77 - 0,7723 t; \\ \rho (60 \text{ МПа}) &= 1061,18 - 0,6223 t, \text{ кг/м}^3; \\ \beta &= 0,0008767 \exp(0,004527 t), 1/\text{МПа}. \end{aligned}$$

Виходячи з рівняння Тейта

$$1 - V_{r,t} / V_{0,t} = 0,0894 \ln(1 + P/V_0) [6]$$

та виявленого співвідношення

$$V_t = 101,751 \exp(-0,0045 t), \text{ описано зміну густини } (1/V_0) \text{ клею-розплаву від температури } (100 \leq t \leq 160 \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ за}$$

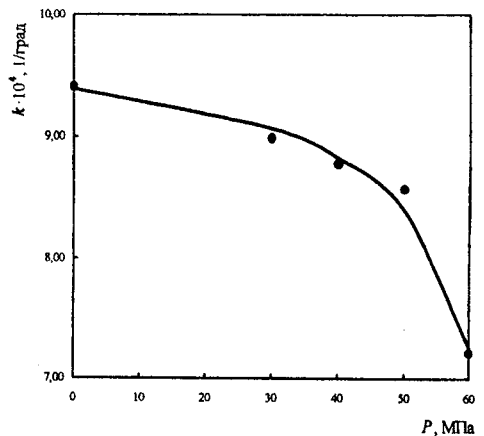


Рис. 5. Залежність коефіцієнта об'ємного розширення від тиску

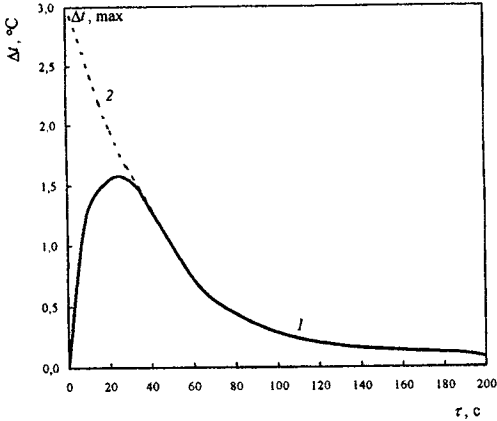


Рис. 6. Зміна температури при навантажуванні зразка: 1 – експериментальні значення, 2 – апроксимація: $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 30\text{ МПа}$

атмосферного тиску ($0,1\text{ МПа}$) $\rho = 1007,77\text{--}0,7171t$, кг/м^3 . Густина КРА-99 у твердому стані визначили методом гідростатичного зважування в ізооктані $\rho = 1043,63\text{--}1,7746t$, кг/м^3 ($24 \leq t \leq 45\text{ }^{\circ}\text{C}$).

З нахилу ізобар ($0,1 \leq P \leq 60\text{ МПа}$) у рівноважному стані знайшли коефіцієнт термічного об'ємного розширення як функцію тиску (рис. 5).

Досліди в режимі ізобарного охолодження надали можливість визначити область температур і тисків для вимірювань в режимі ізотермічного навантаження. За температур нижчих $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тисках більших 60 МПа КРА-99 виявив здатність до кристалізації.

У режимі ізотермічного навантаження зразок нагрівали до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ за тиску 30 МПа , витримували 15 хв і "миттєво" навантажували із кроком тиску $\Delta P = 30\text{ МПа}$, фіксуючи зміну температури з часом. Внаслідок термоеластичного ефекту температура у вимірювальній комірці зростала. Значення Δt_{max} отримували шляхом екстраполяції (рис. 6). Після першого циклу вимірювань зразок розвантажували до мінімального тиску, знову нагрівали до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ за $P = 30\text{ МПа}$, охолоджували (крок $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) до наступної температури і повторювали експеримент. Коефіцієнт температуропровідності (a) знайдено із співвідношення $\Delta t \sim \exp[-(A+B\alpha\tau R^2)]$, де A та B – константи, $2R$ – внутрішній діаметр комірки з полімером; τ – час. Питомі теплоємності за підвищених тисків обчислювали за рівнянням Томсона $(\Delta T_{\text{max}}/\Delta P)_s \approx (dV/dT)_P/T C_p$, а коефіцієнт теплопровідності за відомим співвідношенням $\lambda = C_p a/V_p$. Результати наведено у табл. 2.

Теплопровідність КРА-99 у твердому стані досліджено на модернізованій установці ИТ-λ-400. Залежно від тиску, за якого готували зразок, коефіцієнт теплопровідності змінювався від $0,135$ до $0,21\text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$ (рис. 7), закономірно наближаючись до коефіцієнта теплопровідності матеріалу у стані розплаву (табл. 2).

Таблиця 2. Теплофізичні властивості КРА-99

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta t_{\text{max}}, ^{\circ}\text{C}$	$a \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	$C_p, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{град)}$	$\lambda, \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$
110	3,05	8,03	2,475	–
120	3,34	9,03	2,319	0,201
130	4,24	11,50	1,873	0,205
140	4,29	11,50	1,897	0,206
150	4,30	11,70	1,939	0,212
160	4,33	11,75	1,971	0,216

Близькість значень питомої теплоємності, температури плавлення, одержаних на різних приладах, свідчать про відсутність суттєвих помилок, можливість використання одержаних результатів у інженерних розрахунках.

Показник плинності клею-розплаву визначено за ГОСТ 11645-73 на приладі ИИРТ. Використовували випробувальний канал із соплом діаметром $2,095 \pm 0,005\text{ мм}$, час витікання становив $0,5\text{ хв}$, температура – 150 і $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, навантажувальна вага – $2,16\text{ кг}$. Показник плинності розплаву обчислювали за виразом $\text{ППР} = 10\text{ м/т}$, де m – маса зразка, τ – час. Визначили $\text{ППР}(150\text{ }^{\circ}\text{C}) = 2,64$, $\text{ППР}(190\text{ }^{\circ}\text{C}) = 7,54\text{ г/10 хв}$.

Серйозною перешкодою при дослідженні реологічних властивостей розплавів полімерів є наявність пружнов'язких ефектів, перш за все виникнення нормальних напруг при зсуві та наявність релаксацийних явищ. Спроба використати "Реотест-2" закінчилась невдало – реалізація ефекту Вайсенберга, релаксацийні явища привели до неконтрольованих коливань результатів вимірів. Було використано один із найбільш досконалих методів [7] для оцінювання реологічних властивостей полімерів – модернізовану установку ПИРСІ-03.

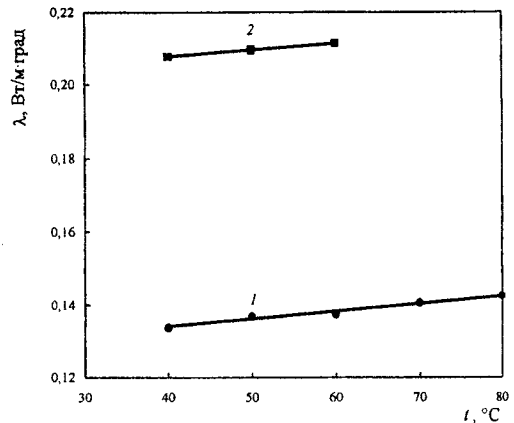


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – зразок одержано за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ та атмосферному тиску, 2 – за $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску 100 МПа

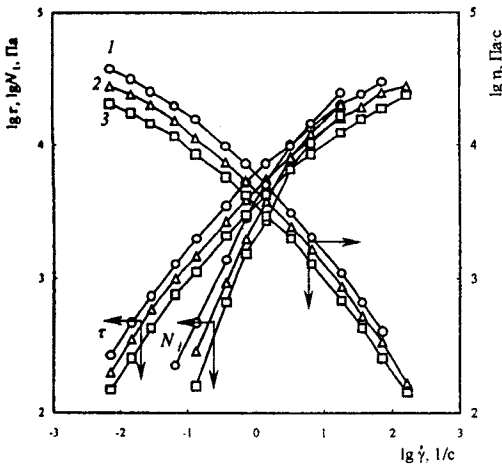


Рис. 8. Логарифмічна залежність тангенціальних, нормальних напруг та ефективної в'язкості від швидкості зсуву: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

Дослідження проводили в режимі неперервної сталості зсувної течії. У робочому вузлі автоматично підтримувалась температура 140, 150 і 160 °С з похибкою ± 0,5 °С, кут між твірною конусу та площиною становив α = 1°58', радіус конусу R = 19,9 мм.

Одержані криві (рис. 8) добре відтворювались і свідчать про суттєво неньютонівський характер течії клею-розплаву.

Виходячи із ступеневого закону Оствальда де Віла ($\tau = m_0 \exp(E/RT) |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma}$), для умов застосування КРА-99 (3,292 ≤ $\dot{\gamma}$ ≤ 164,6 1/с, 140 ≤ t ≤ 160 °С) знайшли, що ступінь неньютонівської поведінки (тангенс кута на-

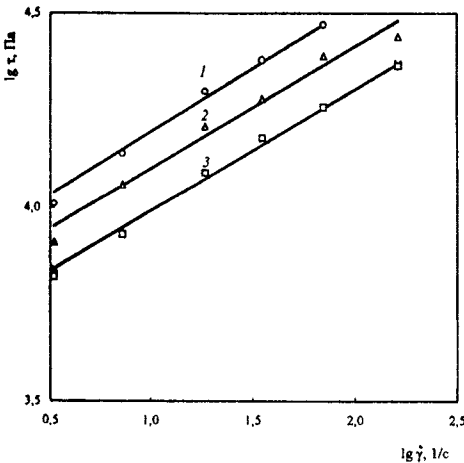


Рис. 9. Визначення ступеня неньютонівської поведінки клею-розплаву: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

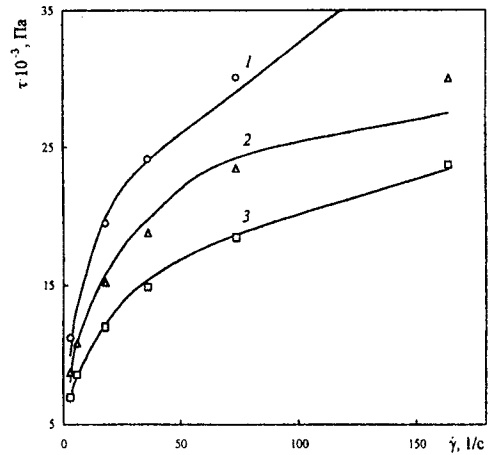


Рис. 10. Перевірка реологічного рівняння: 1 – 140 °С, 2 – 150 °С, 3 – 160 °С

хилу прямих на рис. 9) n = 0,308. Побудувавши за допомогою пакету програм MATLAB залежність логарифму напруги зсуву від 1/RT при $\dot{\gamma} = 60, 90, 140$ 1/с:

$$(RT)^{-1} = 10^{(-6)} \cdot [277,8 \ 284,3 \ 291,2];$$

$$\ln \tau_{60} = [9,764 \ 9,979 \ 10,240];$$

$$\ln \tau_{90} = [9,890 \ 10,096 \ 10,372];$$

$$\ln \tau_{140} = [10,026 \ 10,223 \ 10,516];$$

$$\text{semilog } \ln \tau \left((RT)^{-1}, \ln \tau_{60}, (RT)^{-1}, \ln \tau_{90}, (RT)^{-1}, \ln \tau_{140} \right);$$

grid on, визначили енергію активації E = 36 062 Дж/моль та передекспонент $m_0 = 0,22 \text{ Па} \cdot \text{с}^{0,308}$. Остаточна залежність напруги зсуву КРА-99 від швидкості зсуву та температури має вигляд

$$\tau = 0,22 \exp(4340/T) |\dot{\gamma}|^{-0,692} \dot{\gamma}.$$

Розрахунок за одержаною формулою дає результати, що задовільно збігаються з даними експерименту (рис. 10).

Одержані результати є основою для розрахунку та оптимізації процесів виробництва та застосування клею-розплаву КРА-99.

1. Василенко С.К., Митрохіна Л.Л., Уварова І.П. та ін., *Антикорозійне полімерне покриття металевої поверхні, переважно магістрального трубопроводу, спосіб його нанесення, полімерний праймер та полімерний клей-розплав*, Пат. України № 54525, 17.03.2003, бюл. № 3.

2. Шкарапута Л.М., Митрохіна Л.Л., Морозова І.П., Кухар В.П., *Композиція клею-розплаву адгезійного*, Пат. України № 63443, 15.01.2004, бюл. № 1.

3. Уэндландт У., *Термические методы анализа*, Москва, Мир, 1978.

4. Берштейн В.А., Егоров В.М., *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*, Ленинград, Химия, 1990.

5. Годовский Ю.К., *Теплофизические методы исследования полимеров*, Москва, Химия, 1996.

6. Privalko V.P., Korskanov V.V., Privalko E.G. et al., *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **59**, 509.

7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П. и др., *Высокомолекулярные соединения*, Серия А, 1978, **20**, 226.

Надійшла до редакції 09.02.2004 р.

Теплофизические и реологические свойства клея-расплава КРА-99

О.В. Алимova, Л.Н. Шкарапута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Проведены исследования удельной теплоемкости, плотности, коэффициентов теплопроводности, температуропроводности, изотермического объемного расширения и сжимаемости оригинального клея-расплава КРА-99. Определены зависимости напряжений сдвига от скорости сдвига, рассчитана энергия активации, предложено реологическое уравнение, исследованы термогравиметрические характеристики.

Thermophysical and rheological properties of hot melt adhesive KRA-99

O.V. Alimova, L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

The investigation of specific heat, density, coefficients of thermal conductivity, temperature, isothermal volumetric extension and compressibility of original hot melt adhesive KRA-99 have been conducted. The dependence of shearing strain on shearing velocity have been studied, activation energy have been calculated, rheological equation has been proposed, the thermogravimetric characteristics have been investigated.