

Оптимизация рецептуры адгезива экструдированного покрытия холодного нанесения

Л.Н. Шкаранута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-98-00

Предложена регрессионная модель зависимости адгезионной прочности экструдированного покрытия холодного нанесения от состава адгезива. Проведена оптимизация и показано, что наносимое без нагрева трубы покрытие имеет показатели на уровне современных стандартов.

Процессы нанесения изоляционных покрытий для антикоррозионной защиты нефте- и газопроводов характеризуются значительной энергоемкостью. Так, современные трехслойные экструдированные полиэтиленовые покрытия наносят при температуре трубы 180–220 °С [1–3]. В этой связи создание экструдированного покрытия, не уступающего лучшим зарубежным образцам, но наносимого при температуре трубы 5–30 °С, является задачей в полной мере актуальной. В основу разработки покрытия, не требующего нагрева трубы, была положена посылка о создании праймера и адгезива, образующих химические связи в условиях лишь ограниченного теплового потока от адгезионного клея-расплава (КРА). Анализ ряда композиций, содержащих вещества, потенциально способные к образованию химических связей, показал, что лучшие результаты достигаются при наличии в праймере и адгезиве определенных типов каучуков, хотя при этом возникали серьезные трудности с введением каучука в КРА. Было установлено, что доля основного пленкообразующего компонента (сополимера этилена с винилацетатом) в КРА должна быть подавляющей, оправдано введение совместимых с ним полимеров с высокой степенью полярности и показателем текучести расплава, целесообразно введение добавок, повышающих клеящую способность, снижающих вязкость композиции при температурах нанесения, способствующих структурированию композиции (алкилфеноламинные смолы, поливинилбутираль, высокоокисленный битум, оксид цинка, технический углерод). В конечном счете, первоначальная рецептура КРА включала девять компонентов. В дальнейшем был найден способ введения каучуков в адгезив, это позволило получить покрытие, которое после нанесения на трубу с температурой 5–7 °С имело адгезионную прочность 2–4 Н/мм. Устойчивость к длительному воздействию воды, катодной поляризации, когезионный характер разрушения покрытия свидетельствовали о химической природе связей между его элементами. К сожалению, по адгезионной

прочности покрытие существенно уступало известным, что и определило необходимость оптимизации рецептуры.

Анализ показал, что наибольшее влияние на физико-химические показатели покрытия оказывают каучук (X_1), алкилфеноламинная смола (X_2) и адгезионно-активный полимер (X_3). Для выбора рациональных пропорций был использован один из методов планирования экстремальных экспериментов [4] – метод центрального композиционного ротатабельного планирования (ЦКРП). Уровни независимых переменных приведены в табл. 1.

Значение звездного плеча α было выбрано как функцию числа факторов k , при $k = 3$ $\alpha = 1,68$. Для вычисления коэффициентов регрессии использовали известные соотношения [4]

$$b_0 = a_1 \sum_{m=1}^{20} y_m - a_2 \sum_{i=1}^3 \sum_{m=1}^{20} x_{im}^2 y_m$$

$$b_i = a_3 \sum_{m=1}^{20} x_{im} y_m,$$

$$b_{ij} = a_4 \sum_{m=1}^N x_{im} x_{jm} y_m,$$

$$i \neq j; i, j = 1, 2, \dots, k$$

$$b_{ij} = a_4 \sum_{m=1}^N x_{im}^2 y_m + a_6 \sum_{i=1}^k \sum_{m=1}^N x_{im}^2 y_m - a_7 \sum_{m=1}^N y_m.$$

где: $a_1 = 0,1663$; $a_2 = 0,0568$; $a_3 = 0,0732$; $a_4 = 0,01250$; $a_5 = 0,0625$; $a_6 = 0,0069$; $a_7 = 0,0568$; m – номер опыта,

Таблица 1. Характеристика переменных

Характеристика	Содержание, % масс			
	X_1	X_2	X_3	
Основной уровень, X_{10}	15	5	22	
Интервал варьирования, ΔX_i	3	2	5	
Верхний уровень, +1	18	7	27	
Нижний уровень, -1	12	3	17	
Звездные точки	«-» α	9,96	1,64	13,6
	«+» α	20,04	8,36	30,4

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

№*	x_1	x_2	x_3	$y,^{**}$ Н/мм	$\frac{100(y-yr)}{y}, \%$	$y_1,^{**}$ Н/мм	$\frac{100(y_1-y_1r)}{y_1}, \%$
1	+1	+1	+1	4,9	-4,4	10,2	0,2
2	-1	+1	+1	4,3	20,3	9,3	4,6
3	+1	-1	+1	6,7	23,6	9,8	4,5
4	-1	-1	+1	3,0	-14,2	8,3	3,0
5	+1	+1	-1	3,9	8,4	8,0	-0,6
6	-1	+1	-1	1,8	-74	5,9	-14,3
7	+1	-1	-1	3,4	-5,1	6,1	-9,6
8	-1	-1	-1	3,7	15,3	7,7	1,7
9	-1,68	0	0	2,8	0,7	7,6	-0,1
10	+1,68	0	0	3,5	-30,5	10,0	2,0
11	0	-1,68	0	3,3	-23,1	9,2	-3,2
12	0	+1,68	0	4,4	7,7	10,0	5,0
13	0	0	-1,68	3,7	21,5	6,9	12,8
14	0	0	+1,68	3,8	-17,0	7,5	-9,4
15	0	0	0	3,7	0,7	7,8	-3,2
16	0	0	0	3,6	-2,1	8,0	-0,6
17	0	0	0	3,6	-2,1	7,8	-3,2
18	0	0	0	3,4	-8,1	8,1	0,7
19	0	0	0	4,0	8,1	7,9	-1,8
20	0	0	0	3,8	3,3	8,6	6,4

*очередность проведения опытов определялась случайным образом,

**среднее значение трех измерений

$m = 1, 2, \dots, 20$; N – число опытов, $N = 20$; y – функция отклика; k – число факторов, $k = 3$; i – номер фактора; x_i – кодированное значение переменной, $x_i = (X_i - X_{i0})/\Delta X_i$; b – коэффициент регрессии.

Оценки дисперсий, связанных с определением коэффициентов регрессии, определяли по формулам

$$S_{b_0}^2 = \frac{2AB(k+2)}{N} S_y^2 = 0,1944 S_y^2;$$

$$S_{b_s}^2 = \frac{1}{N - N_0} S_y^2 = 0,0714 S_y^2;$$

$$S_{b_{ij}}^2 = \frac{C^2}{N} S_y^2 = 0,1020 S_y^2;$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{AC^2}{N} [B(k+1) - (k-1)] S_y^2 = 0,0661 S_y^2$$

Уравнение регрессии имело вид

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3, \quad (1)$$

значущими считались коэффициенты, удовлетворяющие условиям

$$|b_0| > S_{b_0} t, |b_i| > S_{b_i} t, |b_{ij}| > S_{b_{ij}} t, |b_{ii}| > S_{b_{ii}} t,$$

где: t – значение критерия Стьюдента ($t = 2,57$) при числе степеней свободы $f = 5$ и уровне значимости $P = 95\%$.

Исходя из общепринятого положения о позитивном влиянии адгезионной прочности (в дальнейшем адгезия) на основные физико-химические показатели покрытия, она рассматривалась в качестве функции отклика. В целом, стратегия оптимизации состава КРА

состояла в определении композиции, обеспечивающей наибольшую адгезию при 20 °С с последующим учетом других физико-технических показателей (адгезии при максимальной температуре эксплуатации (60 °С), адгезии после выдержки в воде в течение 1000 часов, радиуса отслаивания при катодной поляризации), а также стоимости композиции. Важнейшей задачей моделирования было выявление тенденций изменения адгезии покрытия с целью уточнения не только количественного, но и качественного, за счет введения иных ингредиентов, состава клея-расплава.

Первая серия экспериментов была проведена с использованием сэвилена марки 11306-075 и адгезионно-активного полимера с показателем текучести расплава (ПТР) равным 4,5–10 г/10 мин при 125 °С. Праймер и адгезив наносили на предварительно очищенные металлические пластины размером 5×15×120 мм при комнатной температуре. Образцы прикатывали роликом, выдерживали под грузом 16–18 часов (компенсация усадки слоя полиэтилена) и после термостабилизации

Таблица 3. Адгезионная прочность

№ образца	x_1	x_2	x_3	Адгезионная прочность, Н/мм	
				Расчет	Эксперимент
КО1	1,67	-1,9	0	11,6	11,8
КО3	-1,37	-1,95	1,0	9,0	9,1
КО5	1,23	1,15	0,56	11,6	11,2

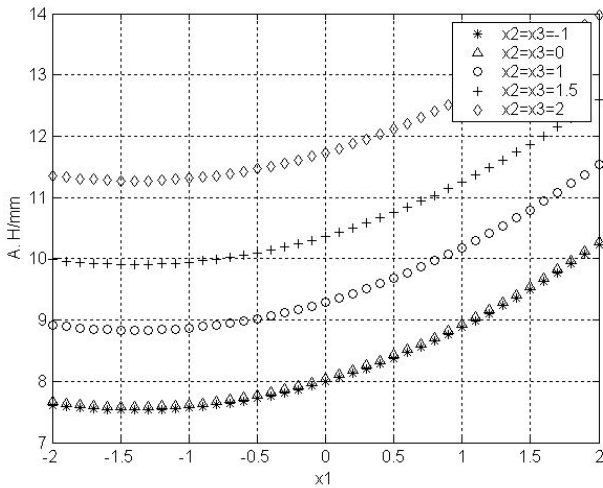


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания каучука в КРА при фиксированных концентрациях смолы и стирола марки 11708-210

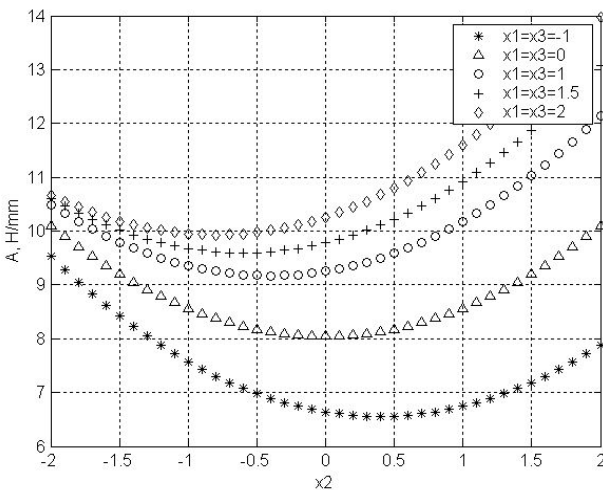


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания смолы в КРА при фиксированных концентрациях каучука и стирола марки 11708-210

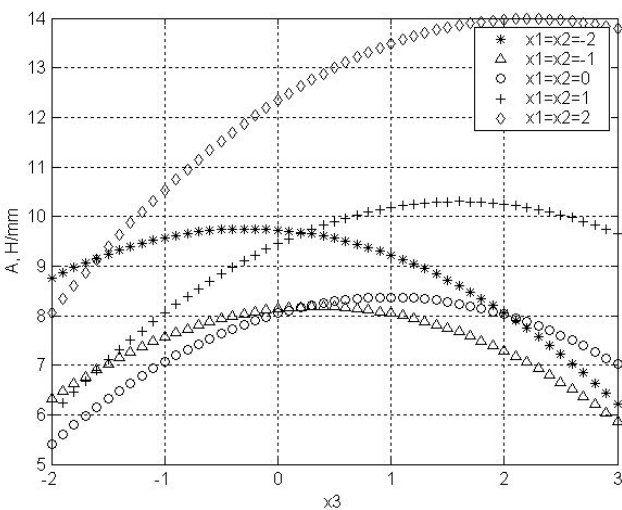


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания стирола марки 11708-210 в КРА при фиксированных концентрациях каучука и смолы

зации при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ определяли адгезионную прочность по [5].

В табл. 2 приведена матрица планирования, экспериментально найденные величины адгезии (y) и отклонения расчетных ее значений (y_r) от экспериментальных.

Анализ полученного уравнения регрессии показал, что предложенная композиция КРА может обеспечить адгезию покрытия к стали порядка 5–6 Н/мм. Оправдано использование адгезионно-активного полимера с более высоким показателем текучести расплава и более качественного сополимера этилена с винилацетатом. Были использованы сэвилен марки 11708-210 с ПТР = 15–27 г/10 мин при 125°C и Escorene F1 00714 с узким распределением винилацетатных групп.

Матрица планирования, значения адгезии y_1 и отклонение расчетных данных (y_{1r}) от экспериментальных приведено в табл. 2. Вычисление коэффициентов регрессии было проведено с использованием процедур MATLAB [6].

$$\begin{aligned}
 &x1=[+1 -1 +1 -1 +1 -1 +1 -1 -1.68 +1.68 0 0 0 0 0 0 0 0 0]; \\
 &x2=[+1 +1 -1 -1 +1 +1 -1 -1 0 0 -1.68 +1.68 0 0 0 0 0 0 0]; \\
 &x3=[+1 +1 +1 +1 -1 -1 -1 -1 0 0 0 -1.68 +1.68 0 0 0 0 0 0]; \\
 &x11=x1.^2; x22=x2.^2; x33=x3.^2; x12=x1.*x2; \\
 &x13=x1.*x3; x23=x2.*x3; y=[10.2 9.3 9.8 8.3 8.0 5.9 8.1 \\
 &7.7 7.6 10.0 9.2 10.0 6.9 7.5 7.8 8.0 7.8 8.1 7.9 8.6]; \\
 &y0=[7.8 8.0 7.8 8.1 7.9 8.6]; N=20; n0=6; k=3; s1=x1.*y; \\
 &s2=x2.*y; s3=x3.*y; s123=x11+x22+x33; ss123=s123.*y; \\
 &s11=x11.*y; s22=x22.*y; s33=x33.*y; s12=x12.*y; \\
 &s13=x13.*y; s23=x23.*y; s0=sum(y); a1=0.1663; \\
 &a2=0.0568; a3=0.0732; a4=0.125; \\
 &a5=0.0625; a6=0.0069; a7=0.0568; \\
 &b0=a1.*s0-a2.*ss123; b1=a3.*s1; b2=a3.*s2; \\
 &b3=a3.*s3; b11=a5.*s11+a6.*ss123-a7.*s0; \\
 &b22=a5.*s22+a6.*ss123-a7.*s0; \\
 &b33=a5.*s33+a6.*ss123-a7.*s0; b12=a4.*s12; \\
 &b13=a4.*s13; b23=a4.*s23; \\
 &yE=(sum(y0))/6; s2y=sum((y0-yE).^2)/(n0-1); \\
 &C=N/(N-n0); B=k.*C/(k+2); \\
 &A=1/(2.*B.*((k+2).*B-k)); \\
 &s2b0=2.*A.*B.*(k+2)/N.*s2y; \\
 &s2bi=1/(N-n0).*s2y; s2bij=C^2/N.*s2y; \\
 &s2bii=(A.*C^2).*(B.*(k+1)-(k-1))/N.*s2y; t=2.57; \\
 &Mbo=t.*sqrt(s2b0); Mbi=t.*sqrt(s2bi); Mbij=t.*sqrt(s2bij); \\
 &Mbii=t.*sqrt(s2bii); zb0=gt(abs(b0),Mbo); \\
 &zb1=gt(abs(b1),Mbi); zb2=gt(abs(b2),Mbi); \\
 &zb3=gt(abs(b3),Mbi); \\
 &zb11=gt(abs(b11),Mbii); zb22=gt(abs(b22),Mbii); \\
 &zb33=gt(abs(b33),Mbii); zb12=gt(abs(b12),Mb12); \\
 &zb13=gt(abs(b13),Mb13); zb23=gt(abs(b23),Mb23); \\
 &y_r=zb0.*b0+zb1.*b1.*x1+zb2.*b2.*x2+zb3.*b3.*x3+ \\
 &zb11.*b11.*x1.^2+zb22.*b22.*x2.^2+zb33.*b33.*x3.^2 \\
 &+zb12.*b12.*x1.*x2+zb13.*b13.*x1.*x3+ \\
 &zb23.*b23.*x2.*x3; dyr=y-y_r; Pogr=100.*dyr./y \\
 &dyr2=dyr.^2; sr=sum(dyr2); sad2=(sr-5.*s2y)/5; \\
 &Fr=sad2/s2y [x1,x2]=meshgrid(-3:0.1:3,-2:0.1:2); x3=0;
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Таблица 4. Характеристики покрытий согласно рациональным рецептурам КРА

Композиция (образец)	Состав композиции			Адгезия, Н/мм	Адгезия после выдержки в воде, Н/мм	Радиус отслаивания, мм при 40 °С
	каучук	смола	полимер			
	x_1	x_2	x_3			
КО 2	+1,43	+1,65	-0,16	>14,0	14,0	6,6
КО 4	-1,66	+1,05	+1,1	>13,0	12,6	2,9
КО 5	+1,23	+1,15	+0,56	11,2	11,0	2,05
КО 7	+1,0	-1,0	+1,0	12,5	11,9	5,6
КО 8	+1,0	-1,0	+1,0	>13,0	13,0	2,3
КО 9	+1,0	+1,0	+1,0	11,7	11,3	1,9
КО 10	+0,47	+1,15	+0,52	>13,0	12,7	2,2
КО 11	+0,87	-0,05	+0,48	>13,0	13,0	3,2

$y = z_{b0} \cdot b_0 + z_{b1} \cdot b_1 \cdot x_1 + z_{b2} \cdot b_2 \cdot x_2 + z_{b3} \cdot b_3 \cdot x_3 + z_{b11} \cdot b_{11} \cdot x_1^2 + z_{b22} \cdot b_{22} \cdot x_2^2 + z_{b33} \cdot b_{33} \cdot x_3^2 + z_{b12} \cdot b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + z_{b13} \cdot b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + z_{b23} \cdot b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3;$
 meshc(x1,x2,y) xlabel('x1,butylrubber') ylabel('x2,Ok-N') zlabel('Adhesion,N/mm').

С целью проверки состоятельности полученной модели, помимо известных статистических процедур оценки адекватности, был реализован ряд опытов в наиболее характерных точках поверхности отклика, табл. 3.

Из табл. 3 следует, что полученное с помощью процедуры (2) уравнение регрессии

$$y_1 = 8,0463 + 0,6538 x_1 + 0,6521 x_3 + 0,2325 x_1^2 + 0,5148 x_2^2 - 0,3319 x_3^2 + 0,4125 x_2 x_3$$

дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными эксперимента, который не был источником информации при создании модели. Дополнив соотношения (2) выражениями, фиксирующими последовательность концентраций отдельных ингредиентов, получили семейство зависимостей адгезионной прочности покрытия (А) от содержания каучука (рис. 1), ал-

килфеноламинной смолы (рис. 2) и сэвилена марки 11708-210 (рис. 3). Кривые свидетельствуют, что лишь зависимость адгезии от содержания каучука носит монотонный характер, для двух других ингредиентов эта зависимость носит экстремальный характер – увеличение содержания заведомо адгезионно-активного компонента в КРА может даже ухудшить характеристики покрытия. Совместный анализ полученных закономерностей с учетом адгезионной прочности покрытия после его выдержки 1000 часов в воде при 20 °С, радиуса отслаивания при катодной поляризации, адгезии при 60 °С показал, что оптимальной является композиция КРА при $0,4 \leq x_1 \leq 0,5$; $1,1 \leq x_2 \leq 1,2$; $0,5 \leq x_3 \leq 0,6$. Так, адгезия образцов, полученных в лабораторных условиях, фактически вдвое превышает норматив [7,8,9], она практически не изменяется после выдержки в воде, (табл. 4), а при 60 °С составляет 5 Н/мм при норме не менее 3 Н/мм. Радиус отслаивания даже при 40 °С целиком укладывается в норматив [7,8] для 20 °С, рис. 4. В дальнейшем, в ходе промышленной наработки клея-расплава по рецептуре КО10, табл. 4,



Рис. 4. Состояние образца после отслоения разработанного покрытия (выдержка 30 суток в 3 % NaCl в условиях катодной поляризации (-1,5 В). Для сравнения приведен круг с максимально допустимым радиусом отслаивания

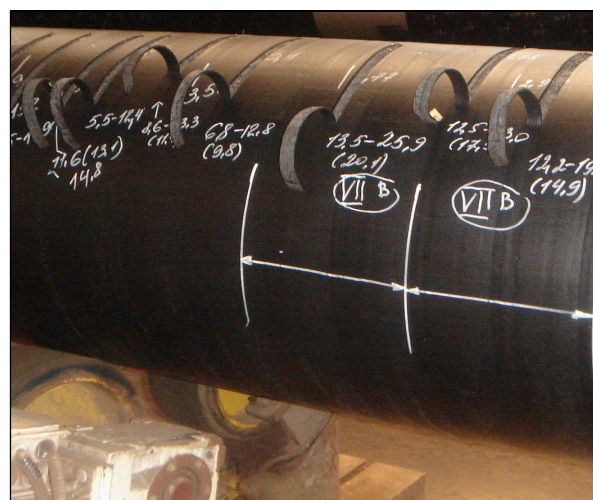


Рис. 5. Труба (Ø 530 мм) с покрытием, нанесенным при температуре тела трубы 15 °С на линии изоляции НПП “Укртрубоизол”, после испытаний ОТК завода адгезионной прочности (значения адгезии приведены в Н/мм)

Таблица 5. Свойства покрытия на базе пилотной партии КРА

Показатель	Действующие стандарты			№ партии КРА				
	ДСТУ 4219 [7]	ГОСТ P51164 [8]	DIN 30670 [9]	3	7	11	14	21
Адгезия покрытия к стали, Н/мм:								
– при температуре 20 °С,	не < 7,0	не < 7,0	не < 3,5	14,0	14,5	13,5	18,0	16,5
– при температуре T _{max}	не < 3,0	не < 3,0	не < 2,5	5,5	5,0	4,9	7,0	6,5
Адгезия покрытия к стали после выдержки в воде в течение 1000 часов при температуре 20 °С, Н/мм	не < 5,0	не < 5,0	–	13,0	13,2	12,5	15,0	14,9
Радиус отслаивания покрытия при катодной поляризации при температуре 20 °С, мм	не > 11,0	Площадь отслаивания не более 4 см ² (11мм)	–	1,8	1,5	2,0	0	0
Прочность при ударе при температуре 20 °С, Дж	не < 15	не < 15	не < 15	>15	>15	>15	>15	>15
Диэлектрическая сплошность. Отсутствие пробоя электрическим током при напряжении 5 кВ/мм толщины покрытия	выдерживает	выдерживает	не менее 25 кВ	выдерживает	выдерживает	выдерживает	выдерживает	выдерживает
Переходное удельное сопротивление в 3-х % растворе NaCl при температуре 20 °С, Ом·м ² :								
– начальное	не < 10 ¹⁰	не < 10 ¹⁰	не < 10 ⁸	2·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰	3·10 ¹⁰	4·10 ¹⁰	4·10 ¹⁰
– через 100 суток выдержки	не < 10 ⁹	не < 10 ⁹	не < 10 ⁸	3·10 ⁹	4·10 ⁹	4·10 ⁹	5·10 ⁹	4·10 ⁹

вместо сэвилена 11708-210 был использован Escorene Ultra UL15028CC, что позволило получить еще более качественное покрытие, табл. 5, рис. 5. Сказались не только влияние более качественных полимеров производства ExxonMobil, но и возможность реализации оптимальных температурных режимов при грануляции, более качественное смешение компонентов рецептуры в промышленном двухшнековом экструдере. Было показано, что стоимость единицы массы КРА инвариантна составу композиции.

В заводских условиях НПП „Укртрубоизол” показана возможность антикоррозионной изоляции покрытием (рис. 5) на базе разработанной рецептуры клея-расплава. Установлено, что покрытие позволяет отказаться от затрат на разогрев трубы, изготовление, монтаж и эксплуатацию оборудования для нагрева, охлаждения и химической обработки трубы.

3. Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В., *Газ & Нефть. Энергетический бюллетень*, 2004, (10).

4. Налимов В.В. *Теория эксперимента*, Москва, Наука, 1971.

5. ГОСТ 411-77. *Методы определения прочности связи с металлом при отслаивании*.

6. Матнешкин И.В., *Моделирование и визуализация средствами MATLAB физики наноструктур*, Техносфера, 2011.

7. ДСТУ 4219-2003. *Трубопроводы сталеві магистральні. Загальні вимоги до захисту від корозії*, Київ, Держспоживстандарт України, 2003.

8. ГОСТ P51164. *Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии*, Москва, Госстандарт России, 1998.

9. DIN 30670. Стандарт Германии „Полиэтиленовое покрытие стальных труб и фитингов”.

1. Семенченко В.К., Низьев С.Г., *Территория нефтегаз*, 2005, (8).

2. Низьев С.Г., *Коррозия ТНГ*, 2007, 2 (7).

Поступила в редакцию 08.12.2011 г.

Оптимізація рецептури адгезиву екструдованого покриття холодного нанесення

Л.М. Шкаранута, Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 559-98-00*

Запропоновано регресійну модель залежності адгезійної міцності екструдованого покриття холодного нанесення від складу адгезиву. Проведено оптимізацію і показано, що нанесене без нагрівання труби покриття має показники на рівні сучасних стандартів.

Composition optimization for the adhesive of cold application extruded coating

L.M. Shkaraputa., L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmansk Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-00*

Regression model of dependence of adhesive power of the cold application extruded coating on the composition of the adhesive has been proposed. The optimization was done and it has been shown that the properties of coating applied without pipe heating comply with modern standards.