

УДК 621.792

В.Ф. Строганов – доктор химических наук, профессор

И.В. Строганов – кандидат технических наук, доцент

А.С. Ахметшин – соискатель

E-mail: svf@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

О.В. Стоянов – доктор технических наук, профессор

И.А. Старостина – кандидат технических наук, доцент

Казанский государственный технологический университет

ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПРАЙМЕРЫ В АНТИКОРРОЗИОННОЙ ИЗОЛЯЦИИ ТРУБОПРОВОДОВ

АННОТАЦИЯ

В статье рассматривается роль эпоксидных праймеров при формировании адгезионных соединений полимеров с металлами с точки зрения комплексного подхода в оценке адгезионных свойств, учитывающего кислотно-основные свойства субстратов, с целью обеспечения надежности и долговечности трубопроводов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: антикоррозионная изоляция, свободная поверхностная энергия, адгезионные праймеры.

V.F. Stroganov – doctor of chemical sciences, professor

I.V. Stroganov – candidate of technical sciences, associate professor

A.S. Akhmetshin – researcher

Kazan State University of Architecture and Engineering

O.V. Stoyanov – doctor of technical sciences, professor

I.A. Starostina – candidate of technical sciences, associate professor

Kazan State Technological University

EPOXYPOLYMERS ADHESION PRIMERS IN ANTICORROSIVE PIPELINE SHEETING

ABSTRACT

In this article the role of epoxy primers is examined at forming of adhesion connections of polymers with metals from the point of view of complex approach in the estimation of adhesive behaviors, taking into account acid-basic properties of substrates, with the purpose of providing of reliability and longevity of pipelines.

KEYWORDS: anticorrosive protection, free surface energy, adhesive primers.

В технологии антикоррозионной изоляции сварных стыковых соединений металлических (Me) нефте- и газопроводов, имеющих полиэтиленовое покрытие (ПЭП), важную роль в композиционной конструкции (Me-ЭПР-ПЭП) имеет эпоксидный праймер (ЭПР), который наносят на предварительно подготовленную поверхность труб перед формованием термопластичной манжеты. После нанесения ЭПР производят навивку заготовки из двухслойной ленты, состоящей из одноосноориентированного полиэтилена высокого давления и термопластичного адгезива на основе севилена [1], который обеспечивает адгезию ПЭП к ЭПР, а затем завершают формование манжеты при термическом усаживании заготовки горелками.

В этой композиционной конструкции ЭПР играет важную роль и должен удовлетворять комплексу технологических и прочностных свойств. К наиболее значимым технологическим характеристикам для ЭПР относятся: тиксотропность и жизнеспособность эпоксидных композиций, а из физико-механических характеристик следует выделить: адгезионные – предел прочности клеевых соединений при сдвиге ($y_{сдв}$) и прочность при равномерном отрыве ($y_{ро}$), а также когезионные – предел прочности (y_p) и относительное удлинение (e_p) при разрыве.

Цель наших исследований заключалась в анализе возможностей модификации эпоксидных адгезионных композиций (праймеров) при реализации комплексного подхода, учитывающего кислотно-основные свойства субстратов (твердых полимерных и металлических поверхностей) для обеспечения надежности и долговечности трубопроводов.

При защите металлических труб ПЭП в стационарных условиях в качестве ЭПР применяют порошковые эпоксидные композиции, которые напыляют на очищенную, нагретую Ме поверхность, а в полевых условиях при выполнении ремонта стыковых соединений наиболее целесообразно применять ЭПР на основе эпоксиаминных композиций, отверждаемых при умеренных температурах (50-70 °С) или без подвода тепла [2]. Однако наряду с этим важным технологическим преимуществом, эпоксидные полимеры (ЭП) на основе эпоксидиановых смол и алифатических аминов (ДЭТА – диэтилентриамин, ТЭТА – триэтилентетраамин, ПЭПА – полиэтиленполиамин и др.) обладают существенным недостатком – хрупкостью ($\epsilon_p \leq 0.6-1\%$), для устранения которого используют различные приемы химической модификации [3].

Уменьшение хрупкости ЭП при регулировании адгезионных и когезионных свойств нами осуществлялось путем модификации как смоляной (олигомерной), так и отверждающей части композиций. Химическую модификацию эпоксидной части композиции осуществляли при частичной или полной замене эпоксидианового олигомера ЭД-20 на реакционноспособные модификаторы, что позволило при формировании структуры ЭП обеспечить образование алифатических фрагментов – релаксаторов в ~ 3-5 раз большей длины, чем в не модифицированных эпоксидиановых полимерах аминного (ДАТА, ПЭПА) отверждения. В случае использования эпоксиуретановых каучуков в структуре ЭП основным полярным модифицирующим фрагментом являются уретановые группы, а при взаимодействии олигоэфирциклокарбонатов (ОЭЦК) с алифатическими аминами образуются также полярные – гидроксидуретановые группы.

Весьма существенным фактором при формировании ЭПП в трассовых условиях (ремонт и соединение трубопроводов) является применение отвердителей с учетом не только их активности, но и возможности модификации свойств отвержденных полимеров. Поэтому, наряду с названными выше высокоактивными аминными отвердителями, для модификаций отверждающей части нами использовались также высокоактивные отвердители: диэтилентриаминометилфенол – УП-583Д (продукт конденсации формальдегида и фенола с ДЭТА), триэтилендиаминометилфенол – УП583Т (то же с ТЭТА), этилендиаминометилфенол – АФ-2М (то же с этилендиамином) и ДТБ-2 продукт взаимодействия ТЭТА с бутилметакрилатом, важной особенностью которых является способность отверждать эпоксидные олигомеры на влажных поверхностях, под водой и при пониженных температурах.

Кроме когезионных и адгезионных свойств эпоксидных полимеров, в вопросе обеспечения работоспособности композиционной конструкции важное значение имеют и кислотно-основные взаимодействия между адгезивами и субстратами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификация эпоксиолигомерной части осуществлялась предварительным смешиванием при 40 ± 2 °С в течение 10-15 мин. эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 с модификаторами (табл. 1). В ряде композиций использовались эпоксидные реакционноспособные модификаторы в «чистом виде» (без ЭД-20). Отверждение проводили без подвода тепла и при умеренном (60 °С – 90 мин.) отверждении для УП-583 Д и АФ-2М.

Определяли полную свободную поверхностную энергию (СПЭ) g_s – избыток энергии поверхностных слоев на границе раздела фаз. Она складывается из составляющих: g_s^d – дисперсионной, обусловленной межмолекулярным взаимодействием «мгновенных» диполей и g_s^{ad} – кислотно-основной, обусловленной всеми остальными силами недисперсионной природы. Значение этих составляющих оценивали измерением краевых углов смачивания поверхностей субстратов (эпоксидных полимеров, металлов, полиэтилена) тестовыми веществами: кислотами Льюиса – фенол и глицерин) и основаниями – анилин и формальдегид. Измерения проводили с помощью катетометра КМ-6, а усредненные значения определяли графически.

Параметр кислотности – Д определяли по методу Э. Бергера [4] как разницу в значениях g_s^{ad} для кислот и оснований (табл. 1 и 2).

Поверхностные характеристики эпоксиполимерных адгезивов

| Состав эпоксиполимерных композиций (ЭПП)** | g_s^d , мДж/м ² | g_s^{ab} , мДж/м ² | g_s , мДж/м ² | $D_{\text{покр.}}$ (мДж/м ²) ^{1/2} |
|--|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| ЭД-20+ДЭТА* | 36.1 | 6.8 | 42.9 | 6.8 |
| ЭД-20+АФ-2М* | 31.4 | 16.2 | 47.6 | 3.0 |
| ЭД-20+ДТБ-2* | 37.2 | 6.1 | 38.1 | 2.0 |
| ЭД-20+УП-583Д | 30.2 | 17.9 | 48.1 | 2.8 |
| ЭД-20+ПЭПА | 31.7 | 8.5 | 39.2 | 5.1 |
| ПЭФ-3А+ДЭТА | 34.4 | 7.9 | 42.3 | 4.0 |
| ПЭФ-3А+ПЭПА | 34.2 | 8.2 | 42.2 | 3.2 |
| ПЭФ-3АГ+ДЭТА | 33.5 | 8.2 | 41.7 | 4.5 |
| ПЭФ-3А+АФ-2М | 32.8 | 8.0 | 40.8 | 2.1 |
| ПЭФ-3А+УП-583Д | 35.2 | 9.5 | 44.7 | 1.8 |
| ПДИ-3А+ДЭТА | 31.2 | 6.8 | 38.0 | 2.8 |
| ПДИ-3А+УП-583Д | 30.8 | 15.7 | 46.5 | 2.5 |
| УП-588+ДЭТА | 39.2 | 8.7 | 47.9 | 2.1 |
| УП-588+УП-583Д | 36.5 | 14.1 | 50.6 | 1.0 |
| ЭД-20+СКД-КТР+УП-583Д | 32.6 | 16.3 | 48.9 | 2.5 |
| ЭД-20+ОЭЦК-1+УП-583Д | 34.8 | 15.3 | 50.1 | 1.2 |
| ЭД-20+Cr ₂ O ₃ +ДЭТА | 30.5 | 7.6 | 38.1 | 3.1 |
| ЭД-20+TiO ₂ +ДЭТА | 29.8 | 8.2 | 38.0 | 3.5 |

γ_s – полная свободная поверхностная энергия;

γ_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ;

$D_{\text{покр.}}$ – параметр кислотности поверхности полимерных адгезивов;

*) данные работы [7];

**) ОЭЦК-1 – олигоэфирциклокарбонат на основе алифатической эпоксидной смолы ДЭГ-1 (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля);

УП-588 – эпоксидный блоксолигомер;

ПЭФ-3А, ПЭФ-3АГ – эпоксиуретановые каучуки на основе полифурита с концевыми эпоксидными группами;

ПДИ-3А – эпоксиуретановый каучук с концевыми эпоксидными группами;

СКД-КТР – олигобутадиеновый каучук с концевыми карбоксильными группами.

Адгезионные свойства полимеров: прочность при сдвиге – $U_{\text{сдв}}$ и при равномерном отрыве – $U_{\text{ро}}$ – оценивали по ГОСТ 14759-69 и ГОСТ 14760-69.

Когезионные свойства полимеров: прочность при растяжении – U_p и удлинение при растяжении – по ГОСТ 11262 – 80.

Жизнеспособность полимерных композиций определялась методами: по нарастанию вязкости после совмещения с отвердителями и по «обрыву» нити.

В работах [4-5] приведены данные, подтверждающие наличие прямой зависимости между кислотно-основными характеристиками полимерных адгезивов, адгерентдов и прочностью образуемых адгезионных соединений. Для более точной оценки адгезионной способности предложено [6] использовать понятие приведенного параметра $\Delta D = D_{\text{покр.}} - D_{\text{субстр.}}$. Рост ΔD свидетельствует о повышении разницы в функциональности полимера и субстрата и должен сопровождаться (при прочих равных условиях) усилением кислотно-основного взаимодействия. Увеличение абсолютных значений кислотности или основности субстрата по отношению к адгезиву свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий и прочности клеевого соединения.

В данной работе нами определены поверхностные характеристики полимерных адгезивов (табл. 1), металлических субстратов (табл. 2), которые соотнесены со свойствами эпоксидных праймеров (табл. 3) для анализа возможностей обеспечения прочности и надежности работы композиционной конструкции антикоррозионной изоляции сварных стыковых соединений.

Как видно, поверхностные свойства эпоксидных адгезивов (праймеров), входящих в состав трехслойных покрытий (табл. 1), существенным образом зависят от химического строения компонентов композиций: модификаторов, отвердителей и наполнителей.

Поверхностные характеристики металлических поверхностей

| Металлы и сплавы | γ_s^d , мДж/м ² | γ_s^{ab} , мДж/м ² | γ_s , мДж/м ² | $D_{\text{субстр}}$ (мДж/м ²) ^{1/2} |
|------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| Титан | 25.1 | 15.4 | 40.5 | 0.9 |
| Медь | 24.8 | 7.2 | 32 | 3.3 |
| Латунь | 23.1 | 13.3 | 36.4 | 4.0 |
| СТ-20 | 22.0 | 19.3 | 39.3 | 5.5 |
| СТ-10 | 26.3 | 8.3 | 34.6 | 8.1 |
| Я1Т | 24.2 | 11.3 | 35.5 | 2.9 |
| Д16Т | 25.5 | 21.1 | 46.6 | 4.2 |
| Д16АМ | 21.0 | 24.1 | 45.1 | 3.2 |
| Д16АТВ | 25.2 | 19.1 | 44.3 | 2.7 |
| ЭП696 | 22.2 | 19.2 | 41.4 | 1.3 |

Полная СПЭ для рассмотренных отвержденных эпоксиполимерных адгезивов, в зависимости от компонентного состава, изменяется в достаточно широком интервале – от 38 до 50 мДж/м², причем основной вклад в это значение вносит дисперсионная составляющая СПЭ – γ_s^d . Кислотно-основная составляющая не превышает 8-15 мДж/м². Параметр кислотности $D_{\text{покр}}$ невысок и положителен, что свидетельствует о слабо кислом характере эпоксиполимерных адгезивов. Нами установлено, что доотверждение при повышенных температурах (60-80 °С) снижает $D_{\text{покр}}$ для полимерных адгезивов и это необходимо учитывать при выборе технологии формирования ЭП и термопластичной манжеты. Наряду с влиянием режимов отверждения композиций, отмечено также влияние строения аминных отвердителей, например, при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 с алифатическими аминами: ПЭПА, ДЭТА, ДТБ-2 значения дисперсионной составляющей γ_s^d изменяются в пределах 32-36 мДж/м², а кислотно-основной составляющей γ_s^{ab} – 6-7 мДж/м², при использовании же отвердителей, сочетающих алифатические и ароматические фрагменты (АФ-2, УП-583Д и др.), значения γ_s^d уменьшаются до 30-32 мДж/м², а γ_s^{ab} увеличиваются – 16-18 мДж/м².

Как отмечалось выше, предлагаемые нами в составе ЭПП модификаторы (табл. 3) позволяют при формировании структуры ЭП вводить алифатические фрагменты – релаксаторы. Это обстоятельство позволяет не только регулировать параметры сетки химических связей, но и оказывает влияние на реакции отверждения при умеренных температурах или без подвода тепла, что обеспечивает более полное отверждение полимера, а следовательно, способствует снижению значения D .

Как известно, явление адгезии заключается в различных типах взаимодействия молекул контактирующих фаз. Для реализации адгезионного взаимодействия могут иметь значение любые величины энергии связи и поэтому даже редкие поверхностные кислотно-основные связи могут в определенных случаях обеспечивать достаточное межмолекулярное взаимодействие в адгезионном соединении.

Поскольку при формировании адгезионных соединений и покрытий значительная роль принадлежит субстратам, нами учитывались поверхностные характеристики различных металлических поверхностей (табл. 2), полученные ранее [7].

Необходимо отметить тот факт, что даже небольшое различие в марках металла или условиях подготовки поверхности может заметно повлиять на параметр кислотности. Для металлической поверхности труб нефте- и газопроводов определены значения $\gamma_s^d = 22-26$; $\gamma_s^{ab} = 8-19$; $\gamma_s = 34-39$ и $D = 5-8$ (СТ-10, СТ-20). Свойства металлических поверхностей D изменяются почти от нейтральных (титан) до высоких значений (Ст-10), но, тем не менее, поверхностные характеристики ЭПП (табл. 1) позволяют обеспечить достаточно высокие значения как при оценке стойкости к катодному отслаиванию, так и при оценке адгезионной прочности $\sigma_{\text{сдв}}$ и $\sigma_{\text{ро}}$ (табл. 3).

Учитывая необходимость сочетания технологических и физико-механических показателей, технических требований к полимерному праймеру, сформулированных в ГОСТ Р 51164-98, а также уровень физико-механических показателей свойств аналога – эпоксидной грунтовки (опробованной по данному назначению для металлических поверхностей), нами проведены исследования (табл. 3) по влиянию на комплекс показателей аминоэпоксидных адгезивов активных пластификаторов (реакционноспособных каучуков, эпоксидных блок-олигомеров, олигоэфирциклокарбонатов), аминных и имидазолиновых отвердителей и минеральных наполнителей.

Физико-химические свойства эпоксиполимерных праймеров

| Композиции** | Жизнеспособность композиций, мин. | | Показатели свойств полимеров | | | |
|--------------|-----------------------------------|-----------|---|------------------------------------|--|--|
| | при 25 °С | при 50 °С | Прочность при раст. (σ_p), МПа | Относит. удли. (ϵ_p), % | Прочность при сдв.*($\sigma_{сдв}$), МПа | Прочн. при равн. отр.*(σ_{po}), МПа |
| ЭПП-1 | 55-60 | 15-20 | 28.5 | 6.5 | 10.5 | 25.0 |
| ЭПП-2 | 60-65 | 20-22 | 15.0 | 45.0 | 8.0 | 16.5 |
| ЭПП-3 | 60-65 | 15-18 | 45.0 | 5.0 | 25.3 | 48.8 |
| ЭПП-4 | 50-60 | 20-22 | 25.0 | 12.6 | 21.4 | 35.0 |
| ЭПП-5 | 90-120 | 30-35 | 8.6 | 30.5 | 12.8 | 29.5 |
| ЭПП-6 | 60-70 | 20-25 | 90.0 | 4.0 | 20.6 | 45.3 |
| ЭПП-7 | 70-80 | 25-30 | 25.0 | 30.0 | 25.8 | 39.7 |

*) СТ-10

***) Содержание пластификаторов в композициях для ЭПП до 20 мас. ч (кроме ЭПП-5 – до 50 мас. ч.)

Отвердители вводили в стехиометрических количествах.

Наполнители: SiO_2 , TiO_2 , тальк и аэросил до 20-30 мас. ч (суммарно).

Как видно (табл. 3), варьирование составов ЭПП, содержащих эпоксикаучуки ПЭФ-3А (ЭПП-1 – аналог [3] по составу), ПЭФ-3АГ (ЭПП-2), ПДИ-3А (ЭПП-3), олигобутадиеновые карбоксильные каучуки СКД-КТР (ЭПП-4), эпоксидный блок олигомер УП-588 (ЭПП-5) и ОЭЦК (ЭПП-6 и ЭПП-7), позволяет в очень широких пределах: $\epsilon_p = 4-40\%$; $\sigma_p = 8.5-90$ МПа; $\sigma_{сдв} = 8-26$ МПа и $\sigma_{po} = 16-49$ МПа – изменять адгезионные и когезионные свойства предлагаемых нами эпоксидных праймеров. Кроме модификации прочностных свойств, варьирование составов эпоксидных композиций позволяет существенно влиять на поверхностные свойства (γ_s^d , γ_s^{ab} и D) полимерных праймеров, что важно для формирования композиционных антикоррозионных конструкций с учетом кислотно-основных взаимодействий различных субстратов (металлических труб, полиэтиленовых покрытий и праймеров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ 227149. Полимерная композиция клея-расплава (варианты). Оpubл. 20.04.2004.
2. Чернин И.З., Смехова Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
3. Строганов И.В., Строганов В.Ф. Когезионные и адгезионные свойства эпоксисаманных адамантансодержащих полимеров // Вестник КГТУ, 2003, № 2. – С. 379-383.
4. Berger E.J. // J. Adhes. Sci. and Technol, 1990, v. 4, № 5. – P. 373-391.
5. Finlayson M.F., Shah B.A. // J. Adhes. Sci. and Technol, 1990, v. 4, № 5. – P. 431-439.
6. Старостина И.А., Хасбиуллин Р.Р., Стоянов О.В., Чалых А.Е. // ЖПХ, 2001, т. 74, № 11. – С. 1859-1862.
7. Старостина И.А., Бурдова Е.В., Кустовский В.Я., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии, 2005, № 10. – С. 16-21.