УДК 678.747+ 678.76+678:67.08:544.478

І.Є. НИКУЛИШИН, З.Г. ПІХ, Т.В. ЧАЙКІВСЬКИЙ, Р.Т. ЧАЙКІВСЬКА
Національний університет "Львівська політехніка"

# МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У ДОСЛІДЖЕННЯХ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ НАФТОБІТУМНИХ КОМПОЗИТІВ

*Результати досліджень водостійкості, електроізоляційних і протикорозійних характеристик нафтобітумних мастик, модифікованих продуктами коолігомеризації побічних продуктів піролізу вуглеводнів, підтвердили ефективність вказаних матеріалів та композицій на їх основі при захисті магістральних нафтогазопроводів. В даній роботі розглянуто механізм впливу компонентів нафтополімерних смол (коолігомерних продуктів) на комплекс техніко-експлуатаційних властивостей нафтобітумних композицій із застосуванням методів математичного моделювання систем. Встановлено, що створені на основі бітуму ізоляційного композиції за фізико-механічними параметрами, водостійкістю, електроізоляційними і протикорозійними характеристиками відповідають вимогам до ізоляції підземних магістральних трубопроводів. За результатами повного факторного експерименту побудовано математичну модель дослідження адгезійної міцності покриття, що дозволить регулювати їх характеристики та прогнозувати властивості.*

*Ключові слова: бітуми, нафтобітумні покриття, нафтополімерні смоли, адгезія, математичне моделювання, планування експерименту.*

И.Е. НЫКУЛЫШИН, З.Г. ПИХ, Т.В. ЧАЙКИВСКИЙ, Р.Т. ЧАЙКИВСКАЯ
Национальный университет " Львівська політехніка "

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ИССЛЕДОВАНИЯХ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ НЕФТЕБИТУМНЫХ КОМПОЗИТОВ

*Результаты исследований водостойкости, электроизоляционных и антикоррозионных характеристик нефтебитумных мастик, модифицированных продуктами коолигомеризации побочных продуктов пиролиза углеводородов, подтвердили эффективность указанных материалов и композиций на их основе при защите магистральных нефтегазопроводов. В данной работе рассмотрен механізм влияния компонентов нефтеполимерных смол (коолигомерных продуктов) на комплекс технико-эксплуатационных свойств нефтебитумных композиций с применением методов математического моделирования систем. Установлено, что созданные на основе битума изоляционного композиции по физико-механическим параметрам, водостойкости, электроизоляционным и противокоррозионным характеристикам соответствуют требованиям к изоляции подземных магистральных трубопроводов. По результатам полного факторного эксперимента построена математическая модель исследования адгезионной прочности покрытия, что позволит регулировать их характеристики и прогнозировать свойства.*

*Ключевые слова: битумы, нефтяные битумные покрытия, нефтеполимерные смолы, адгезия, математическое моделирование, планирование эксперимента.*

I.YE. NYKULYSHYN, Z.G. PIKH, T.V.CHAJKIVSKIJ, R.T. CHAJKIVSKA
Lviv Polytechnic National University

## MATHEMATICAL SIMULATION IN PETROLEUM BITUMEN COMPOSITIONS ADHESIVE DURABILITY RESEARCH

*The research results of water resistance, electrical-insulating and anticorrosive characteristics of petroleum bitumen mastics modified of cooligomerization of hydrocarbon pyrolysis by-products substances, confirmed the effectiveness of these materials and compositions based on them in defense of main oil pipelines. In this paper, the mechanism of influence petroleum polymer resins (cooligomer products) components to the complex technical and performance properties of the petroleum bitumen compositions use of mathematical modeling systems have been regarded. Found that based on bitumen insulation compositions of the physical and mechanical parameters, water resistance, electrical insulation and corrosion characteristics meet the requirements for insulation of underground pipelines have been defined. As a result of full factorial experiment mathematical model research strength adhesive coating that will adjust their*

*characteristics and predict the properties have been constructed.*

*Keywords: bitumens, petroleum bitumen coatings, petroleum polymer resins, adhesion, mathematical simulation, planning experiment.*

**Постановка проблеми**

Значне зростання виробництва і споживання бітумів, а також підвищення вимог до їх якості настійно вимагають глибшого і всебічного вивчення складу і властивостей бітумів, впливу параметрів технологічного режиму, кінетики та гідродинаміки процесів і природи сировини на ці показники. Відомо, що на ізоляцію трубопровода діють механічні деформації і корозійноактивні середовища, які приводять до відшарування і руйнування покриттів і до підвищення інтенсивності корозії [1]. Особливо це проявляється на трубопроводах великих діаметрів. Значна інтенсифікація корозійних процесів на газопроводах спостерігалась після компресорних станцій, де температура труб підвищується до 353-363 К. Ці явища пов'язані з постійними навантаженнями. Однією з основних причин руйнування елементів конструкцій під дією експлуатаційних навантажень є старіння матеріалів, що призводить до утворення мікротріщин. Щоб запобігти виникненню вказаних дефектів використовують зміцнювані покриття, захисні властивості яких залежать, основним чином, від адгезійної міцності [2].

Проте до недоліків полімербітумних композицій належить висока вартість останніх. Знизити її можна за рахунок використання полімерних модифікаторів, одержаних з дешевої сировини за достатньо простою технологією. Водночас, одними з найдешевших модифікаторів є нафтополімерні смоли (НПС) – продукти каталітичної коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться в побічних продуктах піролізу вуглеводневої сировини.

Отже, актуальність проведених досліджень щодо створення нових композиційних матеріалів на основі попередньо синтезованих коолігомерних продуктів [3-6] обумовлена необхідністю підвищення довговічності гідроізоляції трубопроводів та інших споруд за рахунок застосування надійного та технологічного матеріалу, здатного забезпечити їх тривалу експлуатацію.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Нафтополімерні смоли із фракції $C_9$ рідких продуктів піролізу чисельно використовуються як модифікатори бітумів [7-9], з отриманням бітумно-полімерних в’яжучих із покращеними теплостійкістю та пружно-деформаційними властивостями. Значне зростання виробництва і використання бітумів, а також підвищення вимог до їх якості настійно вимагають глибшого і всебічного вивчення складу і властивостей бітумів, впливу параметрів технологічного режиму, кінетики та гідродинаміки процесів і природи сировини на ці показники.

Як показано в праці [1], недоліками нафтових бітумів, що широко застосовуються в Україні для виробництва ізоляції магістральних нафто-, газопроводів, водогонів та розподільних мереж, є: недостатні міцність, захисна здатність, тепло-, атмосферо- та біостійкість; підвищена температура експлуатації, що усуваються введенням мінеральних і полімерних наповнювачів, пластифікаторів і спеціальних домішок [7,8]. У праці [8] зазначено, що у країнах Європи обсяг застосування модифікованих полімерами матеріалів сягає понад 10 % від загальної кількості використовуваних бітумів. При одержанні полімербітумних композицій необхідно попередньо зруйнувати просторові зв’язки, присутні у бітумах та полімерах, і створити нові. З цією метою використовують наступні методи: перемішування компонентів при підвищеній температурі, за якої бітум і полімер знаходиться у розплавленому стані; розчинення компонентів у спільному розчиннику з подальшою дистиляцією останнього, що потребує значних енергетичних затрат і суттєво відображається на техніко-економічних показниках бітумного виробництва [7-9]. Тому проблема модифікації бітумів, захисних покрить з метою покращення властивостей композиційних матеріалів на основі бітумів є актуальною.

**Формулювання мети дослідження**

Науковим і практичним завданням дослідження є оцінення впливу технологічних характеристик на якість захисних нафтобітумних композицій. Ефективне вирішення вказаного завдання можливе на основі використання математичних моделей, які отримують при реалізації повного факторного експериментального дослідження адгезійної міцності покриттів під дією фізико-механічних чинників.

**Викладення основного матеріалу дослідження**

Композитні покриття формували на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3 (табл.1). Модифікацію композицій здійснювали у металічному реакторі з перемішуючим пристроєм ємністю 0,3-1,5 л (залежно від завантаження вихідних компонентів). Реактор поміщали в термостатовану баню з термостабільним носієм. Наважку ізоляційного бітуму розплавляли при температурі 373-393 К, перемішували впродовж 10-15 хв і вводили модифікуючий компонент (НПС). Гомогенізація реакційної суміші відбувалася при постійному перемішуванні і температурі 393-443 К впродовж 1,5-2,0 год. Готову композицію охолоджували до кімнатної температури. По завершенні модифікації визначали температуру

розм'якшення композицій, їхнє водопоглинання та стійкість до агресивних середовищ, пенетрацію [10] та дуктильність [11].

Таблиця 1

**Фізико-хімічні характеристики бітуму ізоляційного БНИ-IV-3**

| Показники | Нормативне значення |
|---|---|
| 1. Температура розм'якшення, °С | 65-75 |
| 2. Глибина проникнення голки, 0,1 мм,<br>при 25 °С<br>при 0 °С, не менше | 30-50<br>15 |
| 3. Температура спалаху, °С, не нижче | 250 |
| 4. Дуктильність при 25 °С, см, не менше | 4 |
| 5. Зміна маси після прогрівання, %, не більше | 0,5 |
| 6. Масова частка парафіну, %, не більше | 4 |
| 7. Водонасичення за 24 год., %, не більше | 0,10 |

Склад отриманих композицій відображено у табл. 2. Для порівняння проведено дослідження нафтобітумних композицій без додавання НПС. Модифікуючим додатком є коолігомерна темна нафтополімерна смола (КТНПС), одержана каталітичною коолігомеризацією суміші компонентів важкої смоли піролізу із реакційноздатними ненасиченими вуглеводнями фракції $C_9$ [5] з виходом 49,5 % мас. і показниками: бромне число – 56,6 г$Br_2$/100г; молекулярна маса – 790; температура розм′якшення – 388К. Модифікатор вводили у кількості 2-10 % мас. Встановлено, що введення КТНПС до складу композиції сприяє зростанню дуктильності нафтобітумних матеріалів від 6,15 до 9,6 см і пенетрації (від 25 до 32 (0,1мм), відповідно). Максимальна пенетрація характерна для композицій IV та V (табл.2).

При модифікації бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 коолігомерними темними НПС відзначено збільшення температури розм'якшення композицій (від 344 К до 353 К) за незначного зменшення величини бромного числа (від 32,6 до 26,48 г$Br_2$/100г), що є підтвердженням структурування нафтобітумної композиції.

Таблиця 2

**Характеристики нафтобітумних композицій на основі бітуму нафтового ізоляційного, модифікованого коолігомерними ТНПС**

| Характеристики | Вміст НПС у нафтобітумній композиції, % мас. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Композиція | I | II | III | IV | V | VI |
| Дуктильність, см | 6,15 | 6,25 | 7,85 | 8,1 | 9,6 | 9,1 |
| Пенетрація, 0.1, мм | 25,0 | 30,1 | 30,3 | 32,0 | 32,0 | 29,0 |
| Температура розм'якшення, К | 344 | 341 | 342 | 348 | 351 | 353 |
| Бромне число, г$Br_2$/100г | 41,8 | 32,6 | 32,3 | 31,7 | 30,4 | 26,5 |
| Вміст гель-фракції, G, % мас. | 50,8 | 71,6 | 78,6 | 86,0 | 93,7 | 97,5 |

Відома схема протикорозійного захисту [2] показує, що інгібовані нафтобітумні праймери і мастикові покриття формують на поверхні очищеної сталі адсорбційний шар з поверхнево-активних речовин та різнопланових інгібіторів корозії (екранувального, донорного та акцепторного типу). Враховуючи недостатні водостійкість та ізолювальні властивості немодифікованих нафтобітумів, тривала працездатність покриттів на їх основі суттєво залежить від наявності на поверхні сталі адсорбційних шарів інгібіторів, їх природи і структури, а також спорідненості з нафтобітумною основою праймера і мастики. Високі захисні параметри модифікованих полімерами покривів магістральних газонафтопроводів і металоконструкцій обумовлено формуванням структури ізоляції високомолекулярних гідрофобних ароматичних вуглеводнів з конденсованими ядрами [1]. До них належать нафталін, антрацен, фенантрен та їх похідні, присутні у коолігомеризаційній сировині для синтезу модифікуючих додатків – важкій смолі піролізу. Очевидно, протикорозійний захист поверхні сталей системою покриття "нафтобітумна матриця – нафтополімерні смоли" здійснюється за аналогічною схемою.

Водостійкість та водопроникнення захисних покриттів підземних трубопроводів в процесі експлуатації визначають термін їх стійкості. Визначення водонасичення покриттів визначали за зміною маси полімерних плівок після їх витримування впродовж певного часу в дистильованій воді, що дозволяє встановити порівняльну стійкість різних композицій в даному середовищі чи окремої композиції в різних

середовищах [12]. Експериментальні дослідження водопоглинання нафтобітумних композицій (0-IV) подані на рис. 1. Рецептури модифікованих нафтобітумних композицій: I – на основі НПС, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції $C_9$; II – на основі темної НПС, синтезованої коолігомеризацією компонентів важкої смоли піролізу; III – на основі КТНПС; IV- аліфатично-терпенової НПС, отриманої коолігомеризацією терпенів скипидару та аліфатичних вуглеводнів фракції $C_5$). Вміст модифікатора у композиціях I-IV – 10 % мас.

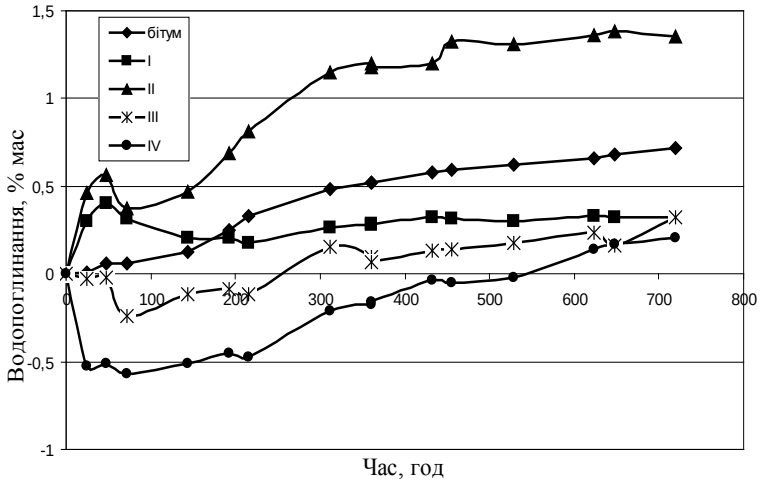


**Рис. 1. Водопоглинання нафтобітумних композицій у дистильованій воді (0 – без модифікатора; I – на основі НПС, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції $C_9$; II – на основі ТНПС; III – КТНПС; IV- аліфатично-терпенової НПС)**

Значення відносної зміни маси зразків впродовж 720 год експерименту були найстабільнішими для композиції I. Впродовж перших 40 годин витримування ріст маси зразків проходить через максимум, надалі коливання зміни маси зменшувалось і стабілізувалось, досягнувши за 150 год значення +0,25 % мас. Відтак величина набухання для композиції I практично не змінювалась за подальших 570 годин витримування у дистильованій воді. Відносна стабілізація вказаного параметра для чистого БНИ- IV-3 відбулась через 300 годин витримування і становила +0,5 % мас. До завершення експерименту (720 годин витримування) водопоглинання композиції 0 (нафтобітумна композиція немодифікована) зросло ще на 0,2 % мас. Одержані результати щодо кінетики водопоглинання нафтобітумною композицією II свідчать про її найменшу стабільність. Дана композиція характеризується максимальним, посеред досліджуваних зразків, водопоглинанням (+1,40 % мас.). Найменше водопоглинання (+0,15 % мас.) та найкращий показник стійкості характерний для композиції III (нафтобітум БНИ-IV-3, модифікований коолігомерною темною нафтополімерною смолою). Проте, впродовж перших 250 годин витримування для даного зразка спостерігалась втрата маси від (-0,25 % мас.) до (-0,10 % мас.).

В процесі експлуатації підземних газонафтопроводів в ізоляційних покривах виникають різноманітні статичні, а після газокомпресорних чи нафтоперекачувальних станцій - циклічні механічні напруження. Вибір науково-обґрунтованого підходу до вибору виду гідроізоляційного матеріалу з врахуванням особливостей конструкцій, що підлягають ізоляції, технологічності їх облаштування та умов експлуатації, в багатьох випадках, попереджає передчасну відмову гідроізоляції, вартість відновлення якої складає до 10% загальних затрат. З метою підвищення адгезії ізоляційного покриття розроблені рецептури модифікованих нафтополімерними смолами бітумних ізоляційних композитів. Одним з основних критеріїв вибору модифікованих композицій для дослідження було покращення фізико-механічних і фізико-хімічних показників (розтягу, пенетрації, адгезії, температури розм'якшення тощо).

У табл.3 відображені загальні фізико-хімічні показники досліджуваних композицій (температура розм`якшення, дуктильність, пенетрація). Загалом усі досліджені модифікатори добре суміщаються з матрицею. Як показали результати дослідження фізико-хімічних показників нафтобітумних покриттів (табл. 3), температура розм’якшення усіх модифікованих нафтополімерними смолами композицій зростала: до величини 349 К (композиції I, III); 344 К і 345 К (композиції II та IV, відповідно), порівняно з температурою розм’якшення 338 К базового бітуму (композиція 0). Показник глибини проникнення голки (пенетрації) для модифікованих композицій є істотно нижчим, порівняно з бітумом ізоляційним БНИ-IV-3.

Найменшою величиною пенетрації (21 мм) характеризується зразок III, у якому як модифікуючий додаток використана смола, синтезована коолігомеризацією вуглеводнів фракції $C_9$ РПП та важкої смоли піролізу. Аналогічний до величини пенетрації немодифікованого бітуму показник (35 мм) характеризує композицію IV. Встановлено, що величина відхилення значень від показника глибини проникнення голки для базового бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 складала від (-12) до (- 13) одиниць.

Таблиця 3

**Фізико-хімічні показники нафтобітумних композицій**

| № компо-зиції | Модифікатор | Характеристика нафтобітумних композицій | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Температура розм'якшення, К | Дуктильність, см | Пенетрація, 0,1 мм |
| 0 | Без модифікатора | 338 | 4,0 | 35 |
| I | ($C_9$) НПС | 349 | 8,2 | 23 |
| II | ТНПС | 344 | 6,2 | 22 |
| III | КТНПС | 349 | 8,8 | 21 |
| IV | ($C_9$:ТП) НПС | 345 | 7,0 | 35 |

Для синтезованих нафтобітумних композицій I – IV спостерігалось суттєве зростання значень дуктильності (табл. 3). Це, очевидно, пов'язано з покращенням їх пластифікуючих властивостей. У випадку композиції III величина розтягу зростає у 2,2 рази – до 8,8 см. Істотне зростання дуктильності характерне також для композиції I (8,2 см, у порівнянні до величини розтягу базового бітуму – 4,0 см, відповідно). Серія експериментів підтвердила, що модифіковані коолігомерними продуктами – нафтополімерними смолами – досліджувані зразки нафтобітумних композицій, порівняно з базовим бітумом ізоляційним БНИ-IV-3, забезпечували значно вищу адгезію покриття до заґрунтованих сталевих поверхонь.

Міцність адгезійного з'єднання (адгезію до загрунтованої сталі) визначено, як вказано на рис. 2, та розраховано відповідно до [13]. При цьому використано розривну машину FPZ-10/1 (рис.4).

Адгезійну міцність склеювання полімерних стрічок ($\sigma_{апс}$) до металевої поверхні пластини з нанесеним шаром нафтобітумного композиту (адгезію стрічки до мастики), визначено за методом відшарування (ДСТУ 3999-2000) [14], (рис.3).

Адгезійна міцність клейового з'єднання ($\sigma_{апл}$) при зсуві металевих пластин, вкритих шаром нафтобітумного композиту (адгезія нафтобітумного композиту до загрунтованого металу), визначена відповідно до (ГОСТ 14759) [15].

**Рис. 2. Визначення адгезії нафтобітумних композицій до сталі**

**Рис. 3. Визначення адгезії полімерних стрічок до сталі з нанесеним шаром нафтобітумного композиту**

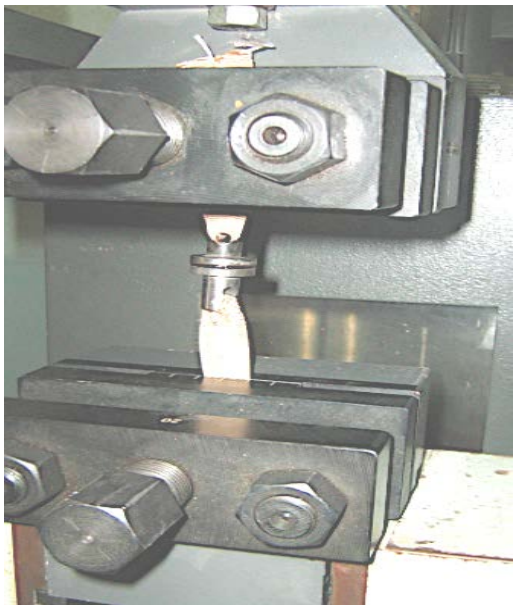

**Рис. 4. Розривна машина FPZ-10/1**

Отримані експериментальні результати наведені в табл. 4, 5. Встановлено зростання величини адгезії для зразка III, одержаного методом модифікації ізоляційного нафтового бітуму БНИ-IV-3 коолігомерною ТНПС, одержаною гомогенно-каталітичною коолігомеризацією суміші вуглеводнів фракції $C_9$ та важкої смоли піролізу, у 2,2 рази. Для композиції II зростання величини міцності адгезійного з'єднання становить 2,04 рази (показник адгезії зразка № II до загрунтованої сталі $\sigma_{агр}$ = 2,43 Н /мм$^2$; для зразка № III $\sigma_{агр}$ = 2,61 Н /мм$^2$; у порівнянні до бітуму немодифікованого – композиція (0) - $\sigma_{агр}$ = 1,19 Н /мм$^2$). Порівняно з бітумом нафтовим ізоляційним БНИ-IV-3, адгезія полімерних стрічок до металевої поверхні пластини з нанесеним шаром нафтобітумної композиції для зразка I зросла у 2,7 рази; II – 1,8 разів; III – 1,5 разів; IV – 2,3 рази.

Таблиця 4

**Адгезія ізоляційних нафтобітумних композицій**

| № п/п | Адгезія нафтобітумних композицій до сталі | | Адгезія полімерних стрічок до сталі з нанесеним шаром нафтобітумного композиту | |
|---|---|---|---|---|
| | Навантаження, F, Н | Значення адгезії, $\sigma_{агр}$, Н /мм$^2$ | Навантаження, F, Н | Значення адгезії, $\sigma_{апс}$, Н/ мм |
| 0 | 540 | 1,19 | 20 | 0,87 |
| I | 920 | 2,03 | 54 | 2,34 |
| II | 1100 | 2,43 | 36 | 1,56 |
| III | 1180 | 2,61 | 30 | 1,30 |
| IV | 940 | 2,08 | 46 | 2,00 |

Таблиця 5

**Адгезія клейового з'єднання $\sigma_{апл}$ при зсуві сталевих пластин**

| № п/п | Навантаження, F, Н | Значення адгезії, $\sigma_{апл}$, МПа |
|---|---|---|
| 0 | 900 | 0,65 |
| I | 940 | 0,68 |
| II | 960 | 0,70 |
| III | 170 | 0,09 |
| IV | 1050 | 0,76 |
| V | 370 | 0,27 |

Для композиції III адгезійна міцність клейового з'єднання при зсуві металевих пластин, порівняно з бітумом нафтовим ізоляційним БНИ-IV-3, зросла у 1,5 рази; для композиції IV – 1,2 рази; для композиції V – зменшилася у 0,4 рази. На рис. 5 наведено залежності величин адгезії нафтобітумних композицій (0-IV) до загрунтованої сталі від природи модифікатора. Відтак, показано, що $\sigma_{агр}$ - адгезія нафтобітумної композиції III до металу зростає на 54,4 % мас.; $\sigma_{апс}$ - адгезія склеювання полімерних стрічок до загрунтованої сталі (з нанесеним шаром нафтобітумної композиції) – на 44,4 % мас. Величина показника $\sigma_{апл}$ - адгезії склеювання металевих пластин з нанесеним шаром мастики – у випадку композиції III збільшується на 52,3 % мас. (рис. 6).

Із зазначеного можна зробити висновок про те, що дослідження нових процесів у хімії та хімічній технології пов'язано із проведенням складних та дорогих експериментів. Тому є очевидним значення методів оптимального планування експерименту, які дозволяють у багатьох випадках суттєво скоротити витрати часу та матеріальних засобів на виконання дослідницьких робіт.

Методи оптимального планування експерименту дозволяють використовувати математичний апарат не тільки на стадії обробки результатів вимірювань, як було раніше, а також і при підготуванні та проведенні експериментів. Діяльність дослідників, які користуються такими методам, стає більш логічно впорядкованою.

Під математичним описом процесу слід розуміти систему рівнянь, які зв'язують функції відгуку із факторами впливу. У найпростішому випадку це може бути лише одне рівняння. Часто математичний опис називають математичною моделлю. За допомогою математичних методів оптимального планування експерименту можна отримати математичну модель процесу навіть за відсутності відомостей про його механізм. Цінність математичного опису полягає в тому, що він:

1) дає інформацію про вплив факторів;
2) дозволяє кількісно визначити значення функцій відгуку при заданому режимі ведення процесу;
3) може слугувати основою для оптимізації.

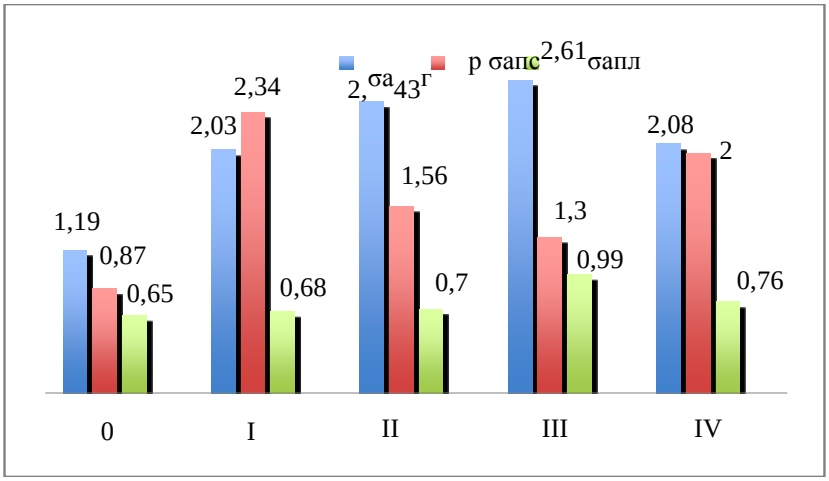


**Рис. 5. Залежності величин адгезії модифікованих НПС нафтобітумних композицій від природи модифікатора**
**(I – на основі НПС, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції $C_9$; II – на основі ТНПС; III – КТНПС; IV- аліфатично-терпенової НПС)**

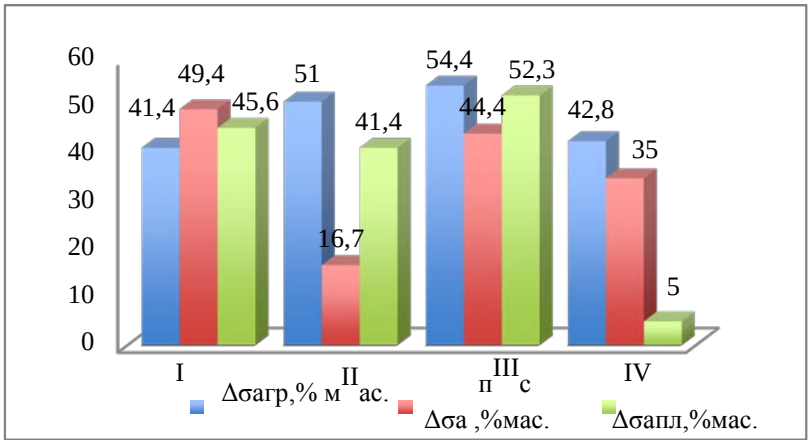


**Рис. 6. Залежності зростання величин адгезії модифікованих НПС нафтобітумних композицій, % мас**

Математичні моделі, що отримують за допомогою методів планування експерименту, прийнято називати експериментально-статистичними. Багатофакторне дослідження адгезійної міцності захисних покриттів залежно від їх складу проводили за планом повного факторного експерименту. Ми скористались лінійною моделлю для трьох факторів [2]. Відтак, загальний вигляд рівняння буде наступний:

$$Y= b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \qquad (1)$$

де $b_i$ – коефіцієнти ряду Тейлора першого порядку;
$X_1$ – вміст модифікатора (коолігомерної темної нафтополімерної смол КТНПС) у нафтобітумній композиції, % мас.;
$X_2$ – температура розм'якшення нафтобітумної композиції, К;
$X_3$ - дуктильність нафтобітумної композиції, см;

За функцію відгуку (Y) обрано величину адгезії нафтобітумної композиції до сталі, Н/мм$^2$. Метод повного факторного експерименту служить для отримання математичного опису процесу у вигляді відрізку ряду Тейлора (1). При цьому, зазвичай, обмежуються лінійною частиною розкладу і членами, що містять добуток факторів в першому ступені. Але ми укоротили ряд, не включивши члени з добутком. Таким чином вдається знайти рівняння локальної ділянки поверхні відгуку, якщо її кривизна

не надто велика. Слід відзначити, що коефіцієнти рівняння визначаються на основі експериментальних даних і, як наслідок, несуть у собі відбиток похибки експерименту.

В табл. 5 наведено умови проведення дослідів трифакторного експерименту та їх результати.

Скориставшись матричним методом вирішення системи рівнянь:

$$B=(X^T*X)^{-1}*X^T*Y, \qquad (2)$$

ми отримали вектор-стовпчик коефіцієнтів $b_i$ рівняння (1):

$b_0$ = -17,5314;
$b_1$ = 0,185098;
$b_2$ = 0,060588;
$b_3$ = -0,31373.

Аналізуючи величину і знак отриманих коефіцієнтів (вплив факторів $X_i$ на функцію відгуку Y), можна зробити висновок про те, що збільшення вмісту модифікатора (КТНПС) чи підвищення температури розм'якшення позитивно впливає на адгезію нафтобітумної композиції, а ріст дуктильності композиції має негативний вплив на її адгезію.

Побудованій моделі у факторному просторі відповідає гіперповерхня відгуку (рис. 7).

Таблиця 5

**Умови проведення дослідів трифакторного експерименту та їх результати (кодування вхідних факторів та функція відгуку)**

| $X_1$, % мас. | $X_2$, К | $X_3$, см | Y, Н/мм$^2$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 338 | 4,0 | 1,19 |
| 2 | 341 | 6,15 | 1,57 |
| 4 | 343 | 6,25 | 2,03 |
| 6 | 346 | 7,85 | 2,08 |
| 8 | 348 | 8,1 | 2,43 |
| 10 | 349 | 9,1 | 2,61 |

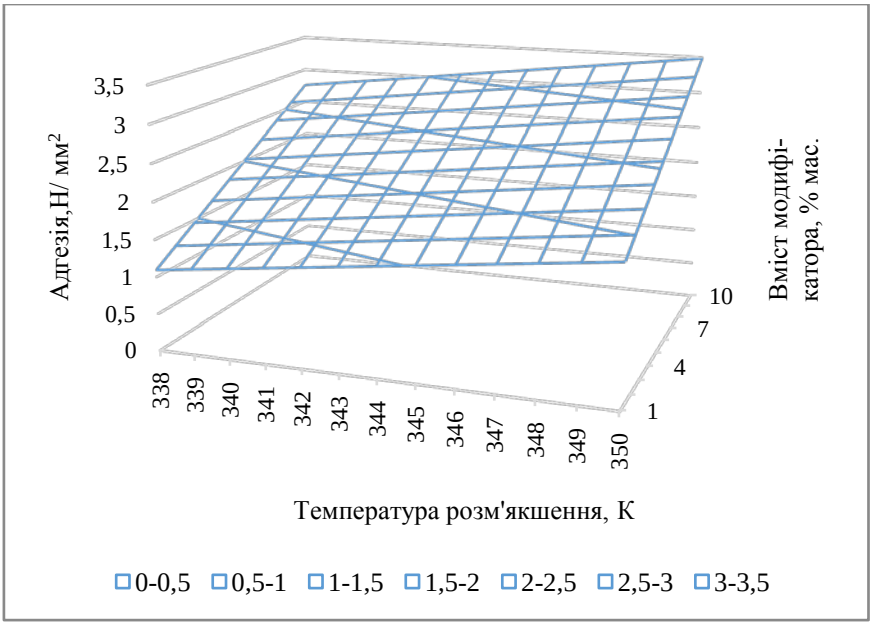


**Рис. 7. Гіперповерхня відгуку адгезії нафтобітумного покриття залежно від дії основних чинників – $X_1$; $X_2$ ( при $X_3$ = 6,5)**

## Висновки

1. Проведено багатофакторне експериментальне дослідження щодо оцінки впливу вмісту модифікаторів і технологічних режимів обробки нафтобітумних композитів на їх адгезійну міцність.

2. Побудовано математичну модель першого порядку, яка дозволяє визначити оптимальний склад композиції, відтак, регулювати експлуатаційні характеристики поверхонь із захисними нафтобітумними покриттями.
3. Показано, що чинниками, які впливають на адгезійну міцність композицій, є вміст модифікатора – коолігомерної темної нафтополімерної смоли на основі вуглеводнів фракції $C_9$ та важкої смоли піролізу, її температура розм'якшення та дуктильність.
4. Встановлено, що композиції на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3, модифікованого КТНПС, отриманою гомогенно-каталітичною коолігомеризацією суміші вуглеводнів фракції $C_9$ та важкої смоли піролізу, за фізико-механічними параметрами, водостійкістю, електроізоляційними і протикорозійними характеристиками відповідають вимогам до ізоляції підземних магістральних трубопроводів.

**Список використаної літератури**


1. Середницький Я. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопровідному транспорті (3-тя частина) / Я.Середницький, Ю.Банахевич, А. Драгилєв. - Львів – Київ. - 2005. – 288 с.
2. Долгов М.А. Використання методу математичного планування експерименту для оцінки адгезійної міцності захисних покриттів, модифікованих енергетичними полями // М.А.Долгов, Н.А.Зубрецька, А.В.Букетов, П.Д.Стухляк. - Проблеми прочности. - 2012. - №1. – С.111-118.
3. Nykułyszyn I. Sposoby zagospodarowania odpadów przemysłu naftowego na Ukrainie /I. Nykułyszyn, Z. Pich, W. Urbaniak // Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcja prof. Grzegorza Maliny. -Poznań, Polska, 2009. - № 1 – P. 261 - 270.
4. Nykułyszyn I. Technologie zagospodarowania odpadów z procesów przerobu ropy naftowej. Synteza żywic alifatyczno-terpentynowych / I.Nykułyszyn, A.Rypka, Z. Pich, W.Urbaniak // Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami. Integrated waste management. Volume 1. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Tadeusza Marcinkowskiego. – 2011. - №1 - P. 415-425.
5. Гнатів З.Я. Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією $C_9$ продуктів піролізу дизельного палива / З.Я.Гнатів, І.Є.Никулишин, З.Г.Піх, А.М.Рипка, Т.О.Ворончак // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2012. - № 68 (974). – С. 176 - 179.
6. Voronchak T. Cooligomerization of dominant monomers of $C_9$ fraction of liquid pyrolysis products: comparison of heterogeneous catalytic approach with common methods /T.Voronchak, I.Nykulyshyn, Z.Pikh, A.Rypka, Z.Gnativ // Central European Journal of Chemistry. – 2014. - №12(2). – P.266 - 280.
7. Гринишин О. Шляхи підвищення якості нафтових бітумів / О.Гринишин // V наук.- техн. конф. «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості»: Тези доп. – Львів, 2009. – С. 60 – 61.
8. Гринишин О.Б. Основи технологій одержання модифікованих нафтополімерними смолами бітумів та захисних покрить: автореф. дис. ... доктора техн. наук: спец. 05.17.07 / О.Б.Гринишин. – Львів, 2011. – 40 с.
9. Гриценко Ю.Б. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів / С.В.Пиш'єв, Ю.Б.Гриценко, Ю.Я.Хлібишин, Г.М.Страп, Т.Коваль // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2(64).– С. 4 - 8.
10. ГОСТ 11501-78. Бітуми нафтові. Метод визначення глибини проникнення голки.
11. ГОСТ 11505-75. Бітуми нафтові. Метод визначення дуктильності.
12. Didier Lesueur. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. – Advances in Colloid and Interface Science. - 145 (2009) – P. 42 – 82.
13. ISO 4624. Європейський стандарт. Визначення адгезії до загрунтованої сталі.
14. ДСТУ 3999-2000 «Покриття захисні полімерні, нафтобітумні та кам'яновугільні. Методи лабораторних випробувань на біостійкість». - Київ: Держстандарт України - 2001. – 16 с.
15. ГОСТ 14 759 (ISO 45 87-79). Метод определения прочности при сдвиге. – М.: Изд-во стандартов. - 1970. – 12 с.