

УДК 66.042
МРНТИ 61.15.13

ПОДБОР НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ НАРУЖНОГО ПОКРЫТИЯ НЕФТЕПРОВОДОВ

^{1,2}ИВАХНЕНКО А.П., ³ЕСЕНТАЕВА А.А., ⁴НИФОНТОВ Ю.А., ³НАДИРОВ К.С.

¹Казахстанско-Британский технический университет;

²ИРЕС, Великобритания;

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова;

⁴Санкт-Петербургский государственный морской технический университет

Аннотация: Приведены результаты по подбору минерального наполнителя при разработке состава наружного слоя на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), растительных и минеральных наполнителей и технического госсипола (ТГ). Показано, что устойчивость полученных композитов является результатом повышения степени сшивки стабилизированного ПЭНП в присутствии ТГ. Структура молекул госсипола и его производных – многофункциональных соединений позволяет предположить, что они являются не только ловушками для радикалов, образующихся в результате термо- и фотоокислительной деструкции ПЭНП, но также изменяют надмолекулярную структуру композита за счет образования ими мостиковых связей между различными макрорадикалами. Это обстоятельство оказывает значительное влияние на основные физико-химические и механические свойства материала, что подтверждают проведенные исследования по определению степени сшивки полимерных композитов. Неорганические усиливающие наполнители обычно жестче матрицы и деформируются меньше ее, что ведет к общему уменьшению деформации матрицы, в особенности, вблизи частицы из-за наличия границы частица/матрица. Для установления причины пластично-хрупкого перехода, были определены функциональные зависимости, описывающие изменения верхнего предела текучести, напряжения вытяжки шейки и прочности при разрыве композитов при увеличении концентрации таурита.

Разработанный состав композиционного покрытия, масс %: растительный наполнитель – гузая – 25; минеральный наполнитель – таурит (сланцевый) – 10; сэвилен – 5; технический госсипол – 3; ПЭНП – 50-55, полностью отвечает требованиям, предъявляемым ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена».

Ключевые слова: минеральные наполнители, трехслойное покрытие, нефтепроводы, коррозия, композиционный материал, полиэтилен низкой плотности, технический госсипол, стабилизатор

SELECTION OF FILLERS FOR EXTERNAL COATING OF OIL PIPELINES

Abstract: The results of the selection of mineral filler in the development of the composition of the outer layer based on low-density polyethylene (LDPE), vegetable and mineral fillers and technical gossypol (TG) are presented. It is shown that the stability of the obtained composites is the result of increasing the degree of cross linking of the stabilized LDPE in the presence of TG. The structure of gossypol molecules and its derivatives, such as multifunctional compounds, suggests that they are not only traps for radicals formed as a result of thermal and photo oxidative destruction of LDPE, but

also lead to change of the supramolecular structure of the composite due to formation of bridging bonds between various macroradicals. This fact has a significant impact on the basic physical, chemical and mechanical properties of the material, which is confirmed by the study to determine the degree of crosslinking of polymer composites. Inorganic reinforcing fillers are usually stiffer than the matrix and deform less, which leads to an overall decrease in matrix deformation, especially near the particle due to the presence of the particle/matrix boundary. In order to establish the cause of the ductile-brittle transition, functional relationships were determined to describe changes in the upper yield strength, neck extension stress and tensile strength of composites with increasing taurite concentration.

The developed composition of the composite coating in mass %: vegetable filler-guzapaya-25; mineral filler-taurite (shale) - 10; savilen-5; technical gossypol-3; LDPE-50-55, fully meets the standard requirements 1390-003-11928001-01 "Steel pipes with external anti-corrosion coating based on extruded polyethylene".

Key words: mineral fillers, three-layer coating, oil pipelines, corrosion, composite material, low-density polyethylene, technical gossypol; stabilizer

МҰНАЙ ҚҰБЫРЛАРЫНЫҢ СЫРТҚЫ ЖАБЫНЫ ҮШІН ТОЛТЫРҒЫШТАРДЫ ІРІКТЕУ

Аңдатпа: Тығыздылығы төмен полиэтилен негізіндегі сыртқы қабаттың құрамын (ТППЭ), өсімдік және минералдық толтырғыштарды және техникалық госсиполды (ТГ) әзірлеу кезінде минералды толтырғыштарды таңдау бойынша нәтижелер келтірілген. Алынған композиттердің тұрақтылығы ТГ қатысуымен тұрақтандырылған ТППЭ тігу дәрежесін арттыру нәтижесі болып табылатыны көрсетілген. Госсипол молекулаларының құрылымы және оның туындылары – көпфункционалы қосылыстар – олар ТППЭ термо-және фото тотығу деструкциясы нәтижесінде пайда болатын радикалдар үшін тұзақтар ғана емес, сонымен қатар әртүрлі макрорадикалдардың арасындағы көпірлік байланыстардың пайда болуы есебінен композиттің молекулалық үстіндегі құрылымын өзгертеді деп болжауға мүмкіндік береді. Аталған жағдай материалдың негізгі физика-химиялық және механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді, бұл полимерлік композиттерді тігу дәрежесін анықтау бойынша жүргізілген зерттеулерді растайды. Органикалық емес күшейткіш толтырғыштар, әдетте матрицаның қатты және одан азырақ деформацияланады, бұл матрицаның деформациясының жалпы азаюына әкеледі, әсіресе бөлшектердің/матрицаның шектерінің болуына байланысты бөлшектерге жақын. Пластикалық – сынғыштығының себептерін анықтау үшін ағымдылық шегінің өзгеруін, мойынның тартылу кернеуін және таурит концентрациясы ұлғайған кезде композиттер үзілген сәтте беріктігін сипаттайтын функционалдық тәуелділіктер анықталды.

Композициялық жабынның әзірленген құрамы, масс %: өсімдік толтырғыш-козапая-25; минералды толтырғыш – таурит (тақтатас) - 10; сәвилен – 5; техникалық госсипол – 3; ТППЭ – 50-55, ТШ 1390-003-11928001-01 “Экструдирленген полиэтилен негізіндегі коррозияға қарсы сыртқы жабыны бар болат құбырлар” қойылатын талаптарға толық жауап береді.

Түйінді сөздер: минералды толтырғыштар, үш қабатты жабын, мұнай құбырлары, коррозия, композициялық материал, тығыздығы төмен полиэтилен, техникалық госсипол; тұрақтандырғыш

Введение

Из известных вариантов антикоррозионных покрытий для защиты нефтепроводов от коррозии большое место занимает изоляция полимерными материалами [1,2]. На сегодняшний день на рынке Казахстана имеется достаточно широкий ассортимент полиолефиновых материалов, в том числе композиционных, но производство большинства из них базируется на импортном сырье. Имеющиеся отечественные (казахстанские) материалы до сих пор не получили сертификационный допуск к ответственным трубопроводам. Однако необходимость успешно конкурировать с зарубежными аналогами и постоянно растущий уровень технических требований на пути к индустриально-инновационному развитию вызывает необходимость совершенствования и расширения ассортимента композиций, применяемых в заводской и трассовой антикоррозионной изоляции стальных нефтепроводов. Один из путей решения этой задачи – разработка новых современных материалов на базе отечественного сырья [3]. Достижение оптимального соотношения между стоимостью и эффективными характеристиками полимерного композиционного материала достигается за счет применения доступных и недорогих наполнителей, в том числе отходов масложирового производства, использование которых

позволяет снизить не только себестоимость продукции [4].

Целью данной работы является выбор минерального наполнителя для состава наружного слоя трехслойного покрытия, который предлагается использовать для защиты нефтепроводов от коррозии.

Материалы. В качестве минерального и растительного наполнителя для состава наружного слоя трехслойного покрытия, предлагается использовать для защиты нефтепроводов от коррозии растительного сырья технический госсипол, таурит.

В качестве объектов исследования использованы ПЭНП в соответствии с ГОСТ 16337-77, технический госсипол – побочный продукт масложировой промышленности, таурит (кокусский шунгит) – природный наноструктурированный композит, состоящий в основном из углеродистого вещества, близкого к графиту, и микрокристаллического кремнезёма, сэвилен – сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030) [5,6].

Результаты и их обсуждение

Добавление к композиционным материалам минеральных наполнителей оказывает разное действие на термостабильность композита (таблица 1).

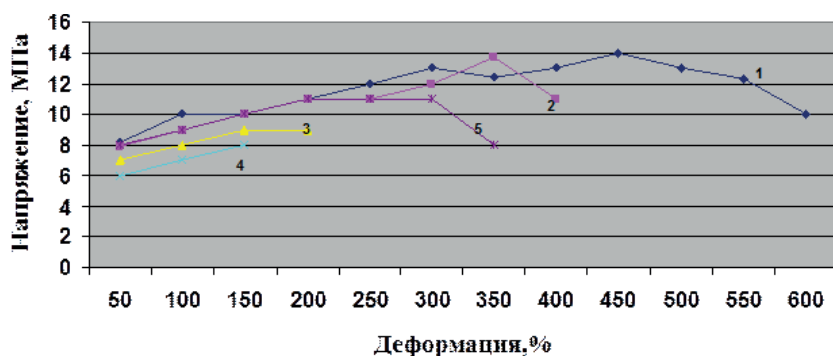
Таблица 1 – Влияние природы минерального наполнителя на термостойкость композитов состава «ПЭНП+ стабилизатор + гузапая»

Минеральный наполнитель	Изменение поглощения кислорода, % от композита полиэтилен + стабилизатор (0,5 масс.%) + растительный наполнитель (20%).			
	Фенил-β-нафтил-амин	Дифениламин	Тетраметил-пиперидин	Технический госсипол
Сульфат бария	-3	-6	-7	-3
Асбестовые волокна	-10	+2	-20	-2
Полевой шпат	+4	+3	+5	-12
Барит	+3	-5	-6	-13
Оксид алюминия	-2	+21	+21	+46
Таурит сланцевый	+26	+22	+15	+48
Технический углерод (сажа)	-12	+24	+20	+51

Минеральные наполнители добавлялись к композициям в присутствии стабилизаторов полимеризации: фенил-β-нафтил-амин; Проведенные нами исследования показывают, что в присутствии технического госсипола такие наполнители, как сульфат бария и асбестовые волокна практически не влияют на изменение стабильности композита. Минеральные наполнители – полевой шпат и барит ухудшают термостойкость полимера и только добавки порошка оксида алюминия Al_2O_3 , таурита и технического углерода, повышают стабильность композита на 46, 49% и 51-52% соответственно по сравнению с составом «ПЭНП + ТГ + растительный наполнитель», причем в данном составе композита действие ТГ на 50-70% превышает действие остальных исследованных стабилизаторов, что может быть следствием возникновения синергетического

эффекта за счет образования новых прочных связей и изменения структуры материала в целом: молекулы госсипола и его производных, занимая свободные объемы аморфной фазы полимера, приводят к изменению надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Эти функции, достигаемые замещением или модификацией существующих наполнителей, расширяют диапазон их применения.

При исследовании свойства композитов состава «ПЭНП + ТГ (0,5 масс. %) + гузапая (10 масс. %)» показано, что при введении в него различных минеральных наполнителей с диаметром частиц порядка 10-90 мкм, исходный композит деформируется с образованием слабо выраженной шейки, и его разрыв происходит на стадии ориентационного упрочнения (рисунок 1, кривая 1).



Состав композита:
ПЭНП + ТГ (1,5 масс. %) + гузапая (10 масс. %). Концентрация минерального наполнителя, об. долей: 1 – 0, 2 – 0,1, 3 – 0,2, 4 – 0,3, 2-4 – таурит сланцевый, 5 – барит

Рис. 1 – Кривые растяжения композита в присутствии наполнителей

Согласно теоретическим предпосылкам [7], в композитах на основе этого полимера с увеличением концентрации наполнителя должен реализоваться пластично-пластичный переход. Действительно при введении наполнителя в количестве до 0,2 объемных долей композит сохраняет пластичные свойства (кривые 2, 3), но при содержании наполнителя более 0,3 объемных долей он разрушается в момент формирования шейки, то есть квазихрупко (кривая 4).

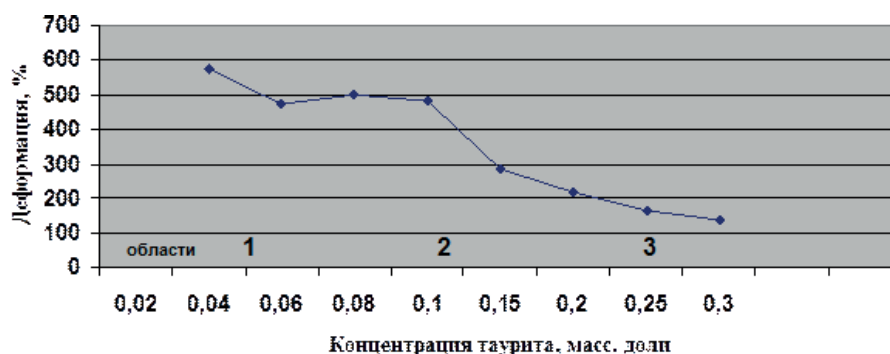
Таким образом, при увеличении концентрации таурита происходит смена деформационного поведения материала от пластичного к квазихрупкому разрыву, несмотря на то, что матричный полимер обладает характеристиками, необходимыми для пластич-

но-пластичного перехода. Аналогичные зависимости получены при использовании других наполнителей. Выявлено влияние природы наполнителя на момент образования шейки – наполнители расположились в следующей последовательности: асбестовые волокна, барит, сульфат бария, полевой шпат, оксид алюминия, таурит, сажа.

Зависимость деформации при разрыве композитов от концентрации таурита представлена на рисунке 2. Ее можно условно разделить на три области. В первом интервале до концентрации наполнителя 0,06 об. долей композиты сохраняют высокую деформируемость, а в материале при растяжении образуется и распространяется шейка. Во втором интервале концентраций от 0,06 до 0,18 об.

долей композиты разрушаются на стадии роста шейки. В третьем диапазоне при концентрациях выше 0,20 об. долей материал разру-

шается при формировании шейки, и значения деформации невелики.



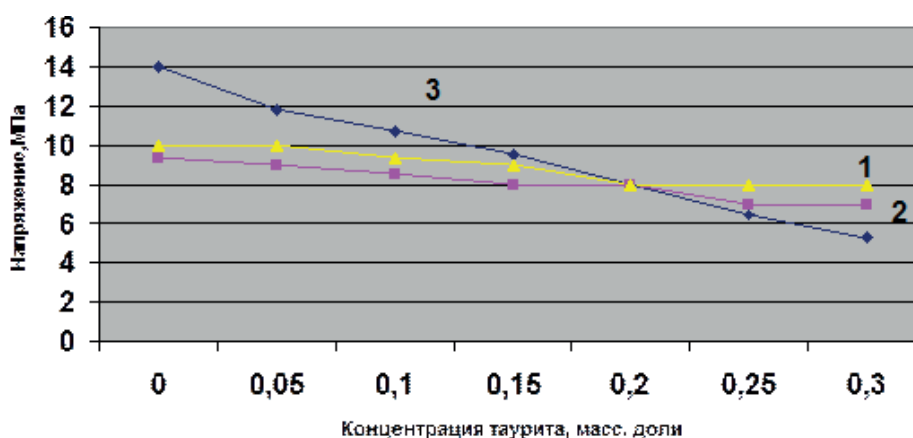
Состав композита, %: ПЭНП -50; ТГ -3; гузапая - 25; сэвилен -5. 1 – область образования и устойчивого роста шейки, 2 – неустойчивый рост шейки, 3 – квазихрупкий разрыв

Рис. 2 – Зависимость деформации при разрыве от концентрации сланцевого таурита в составе композита

Такие же зависимости наблюдаются при использовании других наполнителей, однако, таурит обеспечивает более высокие показатели качества композита. Согласно результатам микроскопического анализа процесса деформирования композита, содержащего 0,03 об. долей таурита, отслоение крупных частиц размером 80-110 мкм от матричного полимера осуществляется при деформации 30% (до начала пластического течения матричного полимера). Образование пор вблизи частиц с меньшим диаметром не наблюдается до 40% деформации. При дальнейшем ее увеличении мелкие частицы также отслаиваются от полимерной матрицы. Следовательно, меньшую скорость снижения верхнего предела теку-

чести при повышении степени наполнения композита можно связать с присутствием до начала пластического течения в материале доли не отслоенных от матричного полимера частиц [7,8].

На рисунке 3 приведены экспериментальные зависимости, описывающие прочность, верхний и нижний пределы текучести композитов от объемной доли таурита. Малое изменение верхнего и нижнего пределов текучести материалов с увеличением концентрации наполнителя приводит к тому, что в системе на основе композита отсутствуют условия для реализации пластично-пластичного перехода, но есть условия для реализации пластично-хрупкого.



Состав композита, %: ПЭНП – 50; ТГ -3; гузапая – 25; сэвилен – 5.

Рис. 3 – Экспериментальные концентрационные зависимости верхнего (1), нижнего пределов текучести (2) и прочности (3) композита с тауритом

Несмотря на несоответствие деформационного поведения композитов на основе полиэтилена с теоретически ожидаемым, оно определяется минимальным параметром растяжения композита. Если минимальным параметром является нижний предел текучести, материал деформируется с образованием шейки, если минимальным параметром является прочность, он разрушается при ее формировании.

При графическом анализе концентрационных зависимостей прочности, верхнего и нижнего пределов текучести материалов было установлено, что, в зависимости от условий, в материале могут осуществляться и пластично-хрупкий и пластично-пластичный переходы вне зависимости от скорости уменьшения нижнего предела текучести. Важным параметром является доля отслоившихся частиц. Вероятность сохранения пла-

стичных свойств или повышение хрупкости композитов будет определяться уровнем адгезионного взаимодействия между матрицей и жесткими частицами.

В таблице 2 приведен сравнительный анализ использования вышеперечисленных наполнителей в составе разрабатываемого композиционного состава, выполненный с целью выбора оптимального варианта.

После сопоставления и анализа полученных данных, в качестве наиболее перспективного минерального наполнителя из числа исследованных был выбран таурит. Использовать таурит в составе антикоррозионной композиции нами считается перспективным. Необходимо отметить, что шунгиты Коксуского месторождения относятся к среднеуглеродистым шунгитистым породам по содержанию углерода (до 20 %) [9,10].

Таблица 2 – Сравнительный анализ наполнителей композитов состава «ПЭНП – 50-55; ТГ – 3; сэвилен – 5; гузапая – 25»

Наполнитель	Свойства композита, % от композита без наполнителя*					
	Модуль упругости	Прочность на растяжение	Повышение вязкости расплава	Каталитическое действие на процесс отверждения	Снижение брака от деформаций	Износостойкость
Технический углерод	-	-	+	-	б/и	+
Оксид алюминия	+	б/и	+	-	+	+
Таурит карбонатный	+	+	+	+	+	+
Таурит сланцевый	+	+	+	+	+	+
+ - улучшение свойства, - - ухудшение, б/и – без изменения.						

В настоящее время авторами работ [11,12] проведена научная оценка результативности природоохранных мероприятий, проводимых предприятиями РК, и широко исследована возможность применения таурита в решении задач по устойчивому развитию природно-промышленных комплексов.

Нами в работе был использован таурит сланцевый следующего состава по основным компонентам (из результатов минералого-петрографического анализа), %: С – 5,8; SiO₂ – 68,1; Al₂O₃ – 12,5; CaO – 0,3; K₂O – 2,2; Fe₂O₃ – 3,1; Na₂O – 0,21; MgO – 0,98; TiO₂ – 0,22; Mn

– 0,15 и таурит карбонатный, %: С – 18,0; SiO₂ – 42,6; Al₂O₃ – 9,3; Fe₂O₃ – 4,0; K₂O – 2,7; CaO – 31,1; Na₂O – 0,78; MgO – 2,12; TiO₂ – 0,45; Mn – 0,05. Макроскопический анализ обоих видов таурита показал плотную, местами пористую породу черного цвета с серым отливом, в случае карбонатного таурита – со светло-серым отливом, микроскопический анализ обнаружил слоисто-сланцеватые текстуры с многочисленными мерцающими включениями мельчайших чешуек светлой слюды, что характерно также и для шунгитов других месторождений. Уникальность свойств таури-

та и его полная экологическая безопасность делают его незаменимым при производстве строительных материалов, резиновых изделий, автомобильных шин, изделий из пластмасс, красок от серого до черного цвета, для решения экологических проблем при ликвидации экологических катастроф, очистки воды, в сельском хозяйстве в качестве минеральной подкормки и регулятора состава почвы, в металлургии в качестве флюсов и восстановителя, для использования в малогабаритных источниках постоянного тока и т.д.

Из всех описанных эффектов (повышение ударной прочности и жесткости, улучшение

реологических характеристик, увеличение стойкости к воздействию внешней среды, высокая стойкость к перепадам температуры, долговечность, сопротивление износу, придание изделиям эффекта «массивности», улучшение электроизолирующих и диэлектрических характеристик и т.д.) нами исследованы те свойства, которые имеют первостепенное значение для создания внешнего защитного слоя в системах многофункциональных антикоррозионных покрытий для работы трубопроводов и оборудования нефтехимической промышленности. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние добавки сланцевого таурита на некоторые эксплуатационные свойства композита

Концентрация сланцевого таурита	Возрастание параметра, в % от исходного композита %: ПЭНП - 50-55; ТГ -3; сэвилен-5; гузапая -25				
	1*	2	3	4	5
2	3	2	7	4	3
4	9	4	14	6	8
6	15	7	23	12	14
8	15	6	22	14	14
10	10	3	19	17	18
12	7	-	10	22	22
* 1 - ударная прочность, 2 - стойкость к воздействию внешней среды, 3 - стойкость к перепадам температуры, 4 - долговечность, 5 - сопротивление износу					

Таким образом, из полученных данных видно, что добавка таурита к композициям приводит к улучшению всех показателей, причем такие характеристики, как долговечность, сопротивление износу в исследованном интервале концентраций добавок наполнителя тем выше, чем выше концентрация таурита. Следует отметить, что повышение содержания минерального таурита выше 10% является нецелесообразным, ввиду снижения показателей ударной прочности и стойкости к перепадам температуры. Установлено, что вид таурита существенного влияния на изменение качества композита не оказывает. Комплексные исследования показали, что таурит является синергистом по взаимодействию с некоторыми компонентами разработанной композиции. Использование таурита в определенном сочетании с

техническим госсиполом приводит к повышению прочности, износостойкости, также улучшению термоизоляционных, огнеупорных и других свойств.

Выводы

Разработанный состав композиционного покрытия, масс %: растительный наполнитель – гузапая - 25; минеральный наполнитель – таурит (сланцевый) - 10; сэвилен – 5; технический госсипол – 3; ПЭНП – 50-55, полностью отвечает требованиям, предъявляемым ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена», а по ряду показателей покрытие превосходит нормы по требованиям данных технических условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мустафин Ф.М. Защита трубопроводов от коррозии / М.Ф. Мустафин, Л.И. Быков, А.Г. Гумеров и др. //Том 2: Учебное пособие. СПб.: ООО «Недра», 2007. – 708 с.
2. Низьев С.Г. О противокоррозионной защите магистральных и промысловых трубопроводов современными полимерными покрытиями. //Коррозия «Территория нефтегаз», 2009. – С.9-10.
3. Научно-техническая программа «Разработка перспективных новых материалов различного назначения на 2006-2008 годы». – Астана, 2006.
4. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера. – 2004. – 408 с.
5. Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Надирова Ж.К., Бажиров Т.С. Выбор метода стабилизации полиэтилена. Проблемы и инновации современного общества. Материалы 7-ой научно-практической конференции с международным участием. – Астрахань, 2015. – С.341-345.
6. Сакибаев Б.А., Бимбетова Г.Ж., Сакибаева С.А. Разработка состава наружного слоя трехслойного покрытия для защиты нефтепроводов от коррозии. Проблемы и инновации современного общества. Материалы 6-ой научно-практической конференции с международным участием. – Астрахань, 2014. – С.305-309.
7. Пономарева Н.Р. Структурно-механические особенности деформационного поведения композиционных материалов на основе полиолефинов и минеральных частиц. Автореферат канд. хим. наук, 02.00.01 – высокомолекулярные соединения. – Москва: МГПИ, 2010. – 20 с.
8. Караева А.А. Условия образования опасных дефектов в дисперсно-наполненных композитах на основе пластичных полимеров. Автореферат канд. физико-мат. наук. – Москва. 2009.
9. Рафиенко В.А. Технология переработки шунгитовых пород. – М.: Гео, 2008. – 214 с.
10. Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород коксуского месторождения Казахстана. // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2013. №19(45). – С. 39-41.
11. Нуркеев С.С., Мусина У.Ш., Казова Р.А. и др. Научная оценка результативности природоохранных мероприятий, проводимых предприятиями республики». Отчет НИР (итоговый за 2011-2012 г.г.) № 9-739. Договор с МООС РК № 05-03-211 от 13.09.2011. Программа 003 «Научные исследования в области охраны окружающей среды». – Астана, 2012. – 401 с.
12. Мусина У.Ш., Щербинин В.П., Шпаков А.Ю., Шамбинов Е.К., Сапаков К.К., Макаров В.И. Коксуский шунгит как природный регулятор баланса геотехнических экосистем. // II Экологический форум «Экология урбанизированных территорий». (18-20 мая 2010 г., г. Усть-Каменогорск). Доклады. Усть-Каменогорск: ВКГТУ. – 2010. – С. 27-31.