

УДК 662.694.4:620.197

Тихомирова Т.С., Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**РАЗРАБОТКА ТРЕХСЛОЙНОГО ЗАЩИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

В настоящее время транспортировка нефти, газа и некоторых других жидких углеводородов по системе трубопроводов занимает по объемам первое место в мире. Трубопроводы прокладывают по дну морей и океанов, в пустынях и тайге. Ежегодно нефтегазодобывающие и нефтегазоперерабатывающие концерны тратят 15 % своего бюджета на замену труб, пострадавших от коррозии и примерно 10 % на диагностику и разработку новых эффективных методов защиты от коррозии.

Среди наиболее распространенных методов защиты стальных труб – катодная защита, а также нанесение защитных слоев из различных материалов. Как известно, трубопровод необходимо защищать как внутри, для чего чаще всего используют различные присадки-ингибиторы коррозии, так и снаружи. В качестве наружных защитных материалов большое распространение получили полимеры и многокомпонентные полимерные системы. Основные требования к таким системам следующие: долговечность; надежность; простота в нанесение; возможность использования для уже построенных трубопроводов; относительная нетоксичность и безвредность для здоровья человека и окружающей среды.

В трехслойном покрытии объединены такие достоинства как высокая химическая стойкость и межфазные свойства эпоксидных полимеров с механической защитой полимерным пленочным покрытием, например полиэтиленовым или иным полиолефиновым. Характеристики трехслойного покрытия основаны на проявляющемся синергическом эффекте между отдельными слоями, при этом образуются сильные химические связи между компонентами покрытия, что обеспечивает максимализацию проявления химических и механических свойств защитных покрытий в целом. Трехслойные покрытия имеют характеристики, какими не обладает ни одно из существующих традиционных покрытий, в том числе широко распространенное ранее двухкомпонентное на основе полиэтилена и полимерного порошка.

Первый слой изоляции (праймер) обычно представляет собой однокомпонентное напыленное эпоксидное покрытие на основе порошка либо двухкомпонентное эпоксидное покрытие, нанесенное в жидком состоянии; толщина слоя праймера колеблется в пределах 50-100 мкм. Эпоксидный праймер служит для: создания тонкой неразрывной пленки на поверхности металла, характеризующейся высокими химической стойкостью и сопротивлением катодному отслаиванию; обеспечение химической связи с промежуточным полимерным слоем и соответственно хорошей адгезии при рабочих температурах.

Минимально рекомендуемая толщина слоя праймера – около 50 мкм; при такой толщине обеспечивается хорошая адгезия с предварительно зачищенной пескоструйным методом металлической поверхностью трубы.

Выбор типа праймера, использованного в трехслойном покрытии, зависит от ряда факторов – применяемого оборудования, диаметра трубопровода, его рабочей температуры, типа верхнего покрытия, скорости потока в трубопроводе и т.д. В табл.1 суммируются основные характеристики трех типов эпоксидных праймеров.

Праймер из эпоксидного порошка применяется на трубопроводах фактических всех диаметров, особенно небольших и средних, наносится быстро, качество покрытия легко контролируется. Жидкий эпоксидный праймер без растворителей – менее пригоден для нанесения на трубопроводы небольшого диаметра, так как процесс будет свя-

зан при этом со значительными потерями покрывного материала, хотя жидкие праймеры могут наноситься при меньших температурах (как правило, комнатных), чем расплавленные порошкообразные.

Таблица 1 – Особенности нанесения эпоксидных покрытий

Наименование показателя	Праймеры		
	на основе эпоксидного порошка	жидкие эпоксидные олигомеры без растворителя	жидкие эпоксидные олигомеры с растворителем
Оборудование для формирования покрытия	Электростатические распылители	Двухкомпонентные распылители для безвоздушного распыления в горячем состоянии	Пневматические или непневматические распылители
Совместимость с методами формирования элементов покрытия: – экструзия полиолефиновой пленки поперечной экструзионной головкой – боковая экструзия	Высокая	Удовлетворительная	Удовлетворительная
	Высокая	Высокая	Высокая
– распыление эпоксидного порошка	Высокая	Удовлетворительная	Удовлетворительная
Возможность утилизации отработанного праймера	Утилизируется	Не утилизируется	Не утилизируется
Эффективность использования материала, %	До 95	50-80	35-55

Праймер, содержащий растворитель, – его основное преимущество заключается в относительно небольших затратах на обычное пневматическое или другое распылительное оборудование, также нет необходимости предварительно подогревать оба компонента эпоксидного покрытия.

Промежуточный полимерный слой состоит из сополимера этилена и винилацетата, сополимера винилиденхлорида и метакрилата или полимера на основе полиацеталей (поливинилбутираля, поливинилбутиральфурфурала и др.). Толщина промежуточного слоя обычно колеблется в диапазоне 250-400 мкм, в зависимости от метода формирования покрытия. Роль этого промежуточного слоя – обеспечить прочную адгезионную связь между неполярным верхним слоем полиолефина и полярной основой, например сталью или эпоксидным праймером.

Верхнее полиолефиновое покрытие состоит из экструдированного полиолефина, например полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), или других полиолефинов (полипропилена, сополимера этилена с винилхлоридом и др.). Толщина покрытия колеблется в пределах 1,5-3 мкм и более, в зависимости от диаметра трубопровода и условий эксплуатации. Роль этого слоя полиолефина – механическая защита трубы.

Представляло интерес разработать состав трехслойного защитного антикоррозионного покрытия на стальной поверхности и оценить физико-химические, эксплуатационные и адгезионно-прочностные свойства разработанных многослойных полимерных систем.

Объектами исследования выбраны эпоксидные полимеры на основе эпоксидных и эпоксидиановых олигомеров ЭД-20, ЭД-24, Э-40, Э-44, фурано-эпоксидного олигомера ФАЭД-50, структурированных аминными и аминофенольными отвердителями, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), сополимер винилиденхлорида и метакрилата (СВМ). Модельными эксплуатационными средами служили - вода дистиллированная и 0,5 % водный раствор додецилсульфата натрия (поверхностно-активного вещества – ПАВ), обеспечивающие обзор широкого спектра реальных эксплуатационных сред.

При разработке новых или модификации существующих защитных систем часто возникает необходимость оценить возможность использования тех или иных компонентов для создания трехслойного защитного антикоррозионного покрытия, т.е. выяснить возможность и вероятность растрескивания и отслоения компонентов покрытия как между собой, так и от металлической трубы (стальной поверхности) в условиях испытания, максимально приближенным к реальным условиям эксплуатации нефтегазопроводов.

Мерой взаимного притяжения двух твердых тел S_1 и S_2 на их границе раздела является обратимая термодинамическая работа адгезии W_{adg} (Н/м). Эта величина определяется в соответствии с соотношением Дюпре:

$$W_{adg} = \gamma_{s_1} + \gamma_{s_2} + \gamma_{s_1s_2} \approx 2[(\gamma_{s_1}^d \cdot \gamma_{s_2}^d)^{1/2} + (\gamma_{s_1}^h \cdot \gamma_{s_2}^h)^{1/2}], \quad (1)$$

где γ – поверхностная свободная энергия твердых тел S_1 , S_2 и границы раздела фаз этих тел, Н/м; верхние индексы d , h указывают на дисперсионную составляющую и полярную составляющую, обусловленную образованием водородных связей, соответственно.

Величина W_{adg} представляет собой работу, которую необходимо затратить для разделения S_1 и S_2 ; в результате такого разделения создается единичная площадь поверхности тел S_1 и S_2 при одновременном устранении единичной площади поверхности контакта тел S_1 и S_2 . На практике важно знать, является ли в действительности адгезионный контакт устойчивым по отношению к эксплуатационным жидкостям L . В таком случае термодинамическая работа адгезии оценивается из соотношения:

$$W_{adg} = \gamma_{s_1l} + \gamma_{s_2l} - \gamma_{s_1s_2}. \quad (2)$$

Если поверхность контакта тел S_1 и S_2 погружена в эксплуатационную жидкость L , а работа адгезии W_{adg} , рассчитанная по соотношению (2), отрицательна, то такие условия благоприятствуют разделению S_1 и S_2 , которое в этом случае произойдет самопроизвольно, ведь разделение уменьшает свободную энергию всей защитной антикоррозионной системы. Межфазные натяжения на границе раздела фаз можно рассчитать по формуле

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^h \cdot \gamma_2^h)^{1/2} \quad (3)$$

В данной работе проведена оценка поведения защитной антикоррозионной системы при ее экспозиции в модельных эксплуатационных средах (вода дистиллированная и раствор ПАВ). Оценивалась вероятность разрушения адгезионного контакта и, как следствие, расслоения между покрытием и основой в следующих случаях: на полимерный слой, сформированный из различных марок эпоксидных и фурано-эпоксидных олигомеров нанесен слой сополимера винилиденхлорида с метакрилатом, а сверх сополимера во всех случаях наносится полиэтилен низкой плотности (табл.2 и 3).

Таблица 2 – Поверхностное натяжение исследованных материалов, 10^{-3} , Н/м

Наименование материала	γ_l	γ_l^d	γ_l^h
1. Вода дистиллированная.	72,8	21,8	51
2. 0,5 % раствор <i>n</i> -додецилсульфата натрия в воде.	37,2	29,0	8,2
3. Сополимер винилиденхлорида с метакрилатом.	53,6	38,9	14,7
4. Полиэтилен низкой плотности	33,2	33,2	0,0
5. Эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20	55,7	30,08	25,62
6. Фурано-эпоксидный олигомер марки ФАЭД-50	50,0	27,0	23,0
7. Эпоксидиановый олигомер марки ЭД-24	53,5	28,9	24,6
8. Эпоксидный олигомер марки Э-40	39,2	15,3	23,9
9. Эпоксидный олигомер марки Э-44	37,7	10,6	27,1

Таблица 3 – Характеристика поверхностных свойств исследованных систем, 10^{-3} , Н/м.

Наименование системы	Среда	$\gamma_{s_1s_2}$	γ_{sl}	γ_{s_2l}	W_{adg}	Заключение о расслоении
ПЭНП/СВМ	Вода	14,93	52,19	13,40	50,66	Нет
ПЭНП/СВМ	Раствор ПАВ	14,93	8,34	1,67	-4,92	Да
ЭД-20/СВМ	Вода	2,07	4,99	13,40	16,32	Нет
ЭД-20/СВМ	Раствор ПАВ	2,07	4,84	1,67	4,44	Нет
ФАЭД-50/СВМ	Вода	2,01	5,78	13,40	17,17	Нет
ФАЭД-50/СВМ	Раствор ПАВ	2,01	3,77	1,67	3,43	Нет
ЭД-24/СВМ	Вода	2,01	5,25	13,40	16,64	Нет
ЭД-24/СВМ	Раствор ПАВ	2,01	4,40	1,67	4,05	Нет
Э-40/СВМ	Вода	6,53	5,65	13,40	12,51	Нет
Э-40/СВМ	Раствор ПАВ	6,53	6,28	1,67	1,42	Нет
Э-44/СВМ	Вода	10,82	5,75	13,40	8,32	Нет
Э-44/СВМ	Раствор ПАВ	10,82	10,07	1,67	0,92	Нет

Анализ данных, приведенных в табл. 2 и 3 свидетельствует о том, что в процессе эксплуатации разработанных защитных систем в физически агрессивных средах (вода и раствор ПАВ) наблюдается высокая устойчивость системы на всех границах раздела фаз, кроме нестабильности адгезионного контакта между полиэтиленом низкой плотности и сополимером винилиденхлорида и метакрилатом в растворе ПАВ. В этом случае, вероятно, необходимо провести дополнительную химическую и физическую обработку ПЭНП с целью создания на его поверхности полярных функциональных групп, обеспечивающих прочность адгезионного контакта на границе раздела фаз ПЭНП-СВМ.

Различие физических и химических свойств компонентов защитной антикоррозионной системы в процессе формирования и эксплуатации покрытия приводит к ряду факторов, отрицательно сказывающихся на прочности и долговечности таких систем. Поэтому при разработке защитных многослойных покрытий на поверхности нефтегазовых труб следует учитывать отрицательное влияние возникающих термических и диффузионных остаточных напряжений, как правило, приводящих к разрушению защитной системы. Остаточные напряжения действуют в межфазной плоскости и направлены против сил сцепления поверхностей. Тем самым они уменьшают прочность адгезионного контакта на границе раздела фаз. Термические остаточные напряжения σ_T (МПа) можно оценить по формуле

$$\sigma_{\tau} = E(\alpha_n - \alpha_a)(t_i - t_e), \quad (4)$$

где E – модуль упругости покрытия (МПа), α_n – коэффициент линейного термического расширения материала покрытия (K^{-1}), α_a – коэффициент линейного расширения адгезива (K^{-1}), t_m – максимальная температура при формовании адгезионного соединения (К), t_k – конечная температура испытуемого образца (К), принимаем равную 293 К.

Величину напряжений $\sigma_{\text{наб}}$ (МПа) за счет набухания полимерного покрытия в эксплуатационных средах оценивают по формуле:

$$\sigma_{i\dot{a}a} = \sqrt[3]{\alpha_v \cdot \frac{E_n}{1-\mu}}, \quad (5)$$

где α_v – степень набухания полимера за 7 суток, % мас; μ – коэффициент Пуассона.

Исходя из полученных результатов (табл. 4) можно сделать вывод о том, что характер и уровень термических и диффузионных остаточных напряжений в разработанных защитных антикоррозионных системах позволяет получать достаточно стабильные как в процессе формирования, так и в период эксплуатации многослойные полимерные покрытия на поверхности нефтегазовых труб.

Таблица 4 – Физико-механические и эксплуатационные свойства исследованных полимеров, входящих в состав трехслойного покрытия.

Наименование полимера	t_m , К	μ	E , МПа	$\beta \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	α_v , %	σ_{τ} , МПа	$\sigma_{\text{наб}}$, МПа
Эпоксидный полимер ЭД-22	373	0,33	2800	80	0,15	14,87	4,78
Фурано-эпоксидный полимер марки ФАЭД-50	383	0,31	2500	70	0,10	12,69	3,62
ПЭНП	413	0,45	550	210	0,01	12,94	0,05
СВМ (сополимер)	403	0,35	1800	120	0,10	21,07	2,77

При этом уровень воздействия на прочность адгезионного контакта компонентов защитной системы термических остаточных напряжений в диапазоне температур 80-120 °С, влияющих на изучаемую многослойную систему, как правило, периодически, составляет 15-30 %, а диффузионных остаточных напряжений (преимущественно постоянное действие) значительно ниже – 1-2 %.

Таким образом, разработаны и исследованы многослойные полимерные композиционные системы, предназначенные для антикоррозионной защиты поверхности металлических труб, которые используются для транспортировки нефти и газа в магистральных нефтегазопроводах.

УДК 662.694.4:620.197

Тихомирова Т.С., Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

РОЗРОБКА ТРЬОХШАРОВОГО ЗАХИСНОГО ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ НАФТОГАЗОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

У роботі розглянуто деякі аспекти міцності захисного полімерного покриття, що складається з декількох компонентів та фактори, що зумовлюють його руйнування. Наведено теоретичний розрахунок кількох складових, що визначають та обумовлюють використання багатокomпонентного полімерного антикорозійного покриття. Зроблено висновки щодо доцільності використання трьохкомпонентних захисних систем з праймером, що може бути різної хімічної будови, у тих чи інших експлуатаційних умовах.