

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

УДК 621.643:620.197

На правах рукописи

**САКЫБАЕВ БЕРИК АБДРАЗАКОВИЧ**

**Получение антикоррозионных покрытий на основе полимеров и  
хлопковых гудронов для магистральных нефтепроводов**

6D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
Надиров К.С.  
доктор химических наук,  
профессор

Нифонтов Ю.А.  
доктор технических наук,  
профессор Санкт - Петербургского  
государственного морского  
технического университета

Республика Казахстан  
Шымкент, 2019

## Содержание

<b>Нормативные ссылки</b>	4
<b>Определения</b>	5
<b>Обозначения и сокращения</b>	7
<b>Введение</b>	8
<b>1 Аналитический обзор</b>	12
1.1 Анализ причин, вызывающих коррозионные разрушения нефтепромыслового оборудования и нефтегазопроводов в агрессивных высокоминерализованных средах	12
1.2 Современное состояние антикоррозионной защиты трубопроводов и оборудования нефтедобывающей промышленности	15
1.3 Сравнительный анализ материалов и технологий для создания защитных полимерных покрытий для нефтегазопроводов и нефтепромыслового оборудования	19
1.3.1 Основные типы защитных покрытий для нефтегазопроводов	19
1.3.2 Полимерные покрытия трубопроводов трассового нанесения	21
1.3.3 Заводские антикоррозионные полимерные покрытия труб	22
1.3.4 Актуальные вопросы совершенствования качества защитных полимерных покрытий трубопроводов и методы их решения	24
1.3.5 Защитные покрытия для нефтепромыслового оборудования	30
<b>2 Подбор сырья, объектов и методов исследования для получения покрытий</b>	39
2.1 Выбор направления исследования, его обоснование, методы решения задачи и их сравнительная оценка	39
2.2 Объекты исследования	40
2.3 Выбор и разработка методик и установок	44
<b>3 Разработка составов для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии и исследование их эффективности</b>	54
3.1 Антикоррозионные покрытия-смазки	54
3.1.1 Критерии подбора добавок для покрытий-смазок	55
3.1.2 Получение и исследование свойств наружного полиэтиленового слоя	65
3.1.2.1 Обоснование технологии проектирования составов	65
3.1.2.2 Исследование свойств композитов различного состава	66
3.1.3 Особенности коррозионных процессов под пленками из хлопкового гудрона	74
3.1.4 Исследование свойств покрытия-смазки	79
3.1.5 Смазочная консистентная композиция	81
3.2 Получение мастики битумно-полимерной, обладающей фунгицидными свойствами	84
3.3 Разработка одноупаковочной композиции для холодного цинкования	88
3.4 Разработка эластомерных короноэлектретов для узлов	

герметизации оборудования нефтепроводов	92
3.5 Проведение промышленных испытаний композиционного покрытия для защиты нефтепроводов от коррозии	104
3.6 Определение экономической эффективности полученного антикоррозионного покрытия	108
<b>Заключение</b>	111
<b>Список использованных источников</b>	113
<b>Приложение А</b>	128

## Нормативные ссылки

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:  
ГОСО РК 5.04.034-2011. Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения (с изменениями, внесенными приказом МОН РК № 1080 от 23 августа 2012 г.). Правила присуждения ученых степеней от 31 марта 2011 года № 127 (с изменениями, внесенными приказом МОН РК № 512 от 28 сентября 2018г.).

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

СНиП 2.05.06-85 (2000). Магистральные трубопроводы.

ГОСТ 9.602-2005. Единая система защиты от коррозии. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.

ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия.

ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

ГОСТ Р 52079-2003. Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов. Технические условия.

СО 8501-1:1988 (Р). Подготовка стальной основы перед нанесением красок и подобных покрытий.

ГОСТ 9.402-80. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием.

ИСО 8502-1:1991. Подготовка стальной поверхности перед антикоррозийной обработкой. Краски и покрытия.

ГОСТ Р 52568-2006. Трубы стальные с защитными наружными покрытиями для магистральных газонефтепроводов.

ГОСТ Р 51858-2000. Нефть. Общие технические условия.

ТУ 1390-003-11928001-01. Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена. Технические условия.

ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

ГОСТ 13518-98. Пластмассы. Метод определения стойкости полиэтилена к растрескиванию под напряжением.

ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.

ОСТ 18-114-73. Смола госсиполовая.

## Определения

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Хлопковый гудрон (госсиполовая смола) - однородная вязко-текучая масса от темно-коричневого до черного цвета, содержащая от 52 до 64% сырых жирных кислот и их производных и продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращений, образующиеся при извлечении масла, главным образом, в процессе дистилляции жирных кислот из соапстоков.

Соапсток – отход щелочной рафинации хлопкового масла, содержит от 30 до 60% жирных кислот, триглицеридов и значительное количество белковых веществ, слизистых и красящих веществ. Основными красящими веществами соапстока являются госсипол и его производные.

Госсипол - 2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-триокси-8-нафталальдегид, сложное, высокомолекулярное органическое соединение желтого цвета, окрашивающее хлопковое масло в темно-бурый цвет различной интенсивности.

Модификация полимеров - целенаправленное изменение определенных свойств во время синтеза или в результате переработки готовых полимеров с сохранением полезных качеств и добавлением новых положительных свойств.

Наноккомпозит (полимерный наноккомпозит) - многокомпонентный материал, состоящий из пластичной полимерной основы (матрицы) и нанонаполнителя, обладающий новыми улучшенными свойствами.

Синергия - суммирующий эффект взаимодействия двух или более факторов, характеризующийся тем, что их действие существенно превосходит эффект каждого отдельного компонента в виде их простой суммы.

Компатибилизатор – связующий агент, усилитель адгезии.

Электрет - диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации (или зарядению) этого диэлектрика, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле.

Монтмориллонит (наноглина) - глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита.

Волластонит - минерал из класса силикатов, природный силикат кальция с химической формулой  $Ca_3(Si_3O_9)$ .

Сэвилен – сополимер этилена с винилацетатом, представляющий собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам.

Вермикулит - минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру. Продукт вторичного изменения (гидролиза и последующего выветривания) темных слюд биотита и флогопита.

Гузапая - высушенные стебли хлопчатника.

Наполнители полимерных материалов - вещества, которые вводят в состав пластических масс, резины, клеев, лакокрасочных материалов для облегчения их переработки, придания необходимых эксплуатационных свойств

(прочностных, электрических, фрикционных и др.), а также удешевления состава.

Композиты с полимерной матрицей - композиты, матрицей в которых является высокомолекулярное соединение.

## Обозначения и сокращения

$\chi$  - степень кристалличности ПЭНП;  
АГ - акрилат гуанидина;  
БНКС - бутадиен-нитрильный каучук;  
ВБМ – Верхне – Бадамское месторождение;  
ДНПМ - дисперсно-наполненные полимерные материалы;  
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия;  
ЖКХС – жирные кислоты из хлопкового соапстока;  
ЛКМ – лакокрасочные материалы;  
ММ - молекулярная масса;  
ММТ – монтмориллонит;  
НМПЭ - низкомолекулярный полиэтилен;  
ОМСС - органомодифицированные слоистые силикаты;  
ПАВ - поверхностно-активные вещества;  
ПКМ - полимерные композиционные материалы;  
ПТР - показатель текучести расплава;  
ПЭ – полиэтилен;  
ПЭНП – полиэтилен низкой плотности;  
СЭВА – сэвилен;  
ТГ – технический госсипол;  
ТГА - термогравиметрический анализ;  
ТМО – термомеханическая обработка;  
ТОД – термоокислительная деструкция;  
ТОД – термоокислительная деструкция;  
ТСД - токи термостимулированной деполяризации;  
УФО – ультрафиолетовое облучение;  
ХГ – хлопковый гудрон;  
ЭЗ - электретные заряды;  
ЭЦН - электроцентробежные насосы.

## Введение

**Общая характеристика диссертационного исследования.** В диссертации раскрывается проблема создания новых материалов для антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и утилизации отходов масложировой промышленности.

**Актуальность темы исследования.** Большие объемы металлозатрат и жесткие условия эксплуатации нефтегазопромыслового оборудования делают проблему увеличения долговечности работы оборудования одной из центральных проблем, определяющих темпы роста и технико-экономическую эффективность добычи и транспортировки и переработки нефти и газа [1,2]. Основные потери от коррозии - преждевременный выход из строя металлоконструкций, стоимость изготовления которых значительно больше стоимости использованного металла. Вторая крупнейшая статья расхода - проведение комплекса мероприятий по борьбе с коррозией [3,4]. Большое место среди различных вариантов антикоррозионных покрытий для защиты нефтепроводов и оборудования от коррозии занимает изоляция полимерными материалами [5,6]. Но производство большинства из них базируются на импортном сырье. Проблема эффективной переработки вторичных ресурсов с получением конкурентоспособной продукции является актуальной для всех индустриально развитых стран. Необходимость проведения данной диссертационной работы обусловлена современными требованиями к решению проблемы поиска доступного сырья для получения эффективных и дешевых композиционных материалов для создания покрытий для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в агрессивных высокоминерализованных средах, а также решением Правительства Республики Казахстан о создании хлопкового кластера на юге Казахстана, в связи с чем появится потребность в новых ресурсосберегающих технологиях по утилизации отходов хлопкового масла и получению экологичных и экономичных продуктов на их основе.

В данной работе проблемы получения новых материалов для антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и утилизации отходов решаются комплексно за счет использования отходов масложирового производства – хлопковых гудронов, а также различных минеральных наполнителей и другого местного сырья для получения новых современных материалов.

В последние десятилетия задача разработки новых материалов решается посредством модификации базовых марок уже имеющихся крупнотоннажных полимеров, т.к. модификация известных полимеров, создание полимерных композиционных материалов является одним из приоритетных и экономически обоснованных направлений развития современной техники и оборудования во многих отраслях. Композитные материалы, в том числе, с электретыми свойствами и нанокompозиты, обладают рядом существенных преимуществ, зачастую для них удается повысить модуль упругости, прочность, термическую

и химическую стабильность, устойчивость к горению, снизить газопроницаемость материала и т.д. [7,8]. При этом современные экономические условия формируют необходимость в производстве материалов, обладающих также достаточной доступностью и дешевизной. Достижение оптимального соотношения между стоимостью и эффективными характеристиками полимерного композиционного материала достигается за счет применения доступных и недорогих наполнителей, а также различных отходов производств, использование которых позволяет снизить не только себестоимость продукции, но и устранить их негативное влияние на окружающую среду [9].

**Цель и задачи исследования.** Получение антикоррозионных покрытий на основе полимеров и хлопковых гудронов для магистральных нефтепроводов

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- выполнить анализ проблем защиты нефтепромыслового оборудования в агрессивных высокоминерализованных средах;
- выполнить обзор перспективных защитных покрытий для нефтепромыслового оборудования;
- выбрать объекты исследования;
- обеспечить материальную базу исследований;
- провести аналитические и экспериментальные исследования актуальных проблем модификации полимеров с целью регулирования их свойств;
- обосновать пути достижения оптимального соотношения между стоимостью и эффективными характеристиками при модификации полимеров;
- провести полупромышленные испытания новых составов композитов.

**Объекты исследования.** Основными объектами исследований являлись хлопковые гудроны, технический госсипол, полиэтилен низкой плотности, растительные и минеральные наполнители, компатибилизаторы.

**Предмет исследования.** Проверка влияния агрессивных высокоминерализованных сред на стойкость покрытий.

**Методы исследования.** Экспериментальная база исследований данной диссертационной работы включает в себя физические, физико-химические, химические методики исследований, призванные оценить свойства исходного сырья, полученных продуктов и полупродуктов. Используются такие методы как дисперсионный анализ, механические испытания, реологические испытания, испытания образцов с надрезом, ИК-спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия и др. Совокупность этих методов позволила получить взаимодополняющую информацию об изучаемых объектах. Таким образом, достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов анализа, математической обработкой результатов, лабораторными испытаниями.

**Научная новизна диссертационной работы:**

- установлено, что технический госсипол, как в свободном виде, так и в составе хлопкового гудрона проявляет свойства активного ингибитора радикальных реакций, ингибитора окисления полиолефинов, стабилизатора

полимеров;

- предложены формулы исходных и конечных продуктов, реакции конденсации технического госсипола и его производных с сэвиленом;

- доказана и теоретически обоснована принципиальная возможность создания технологий производства антикоррозионных покрытий для защиты от коррозии нефтепроводов и нефтепромыслового оборудования с использованием отходов масложировой промышленности;

- выявлена целесообразность применения хлопковых гудронов для создания полимерных композитов на основе систем: полимер – наполнитель – компатибилизатор – хлопковый гудрон с учетом взаимосвязи параметров структуры, типа наполнителя и природы компатибилизатора композитов;

- установлено, что волластонит и органомодифицированные слоистые силикаты (ОМСС) в композитах являются эффективными нуклеаторами кристаллизации и одновременно оказывают армирующее действие, способствуют образованию адгезионной связи между полимерной матрицей и наполнителем, а также проявляют синергетический эффект с другими компонентами.

**Практическая ценность работы** обусловлена огромным потенциальным рынком сбыта новой продукции, включающим нефтяную, газовую, нефтегазоперерабатывающую, химическую и энергетическую отрасли, и ужесточающимися требованиями к качеству защитных покрытий трубопроводов и оборудования. Разработка технологий получения современных многофункциональных покрытий с использованием местного сырья и отходов производства для антикоррозионной защиты нефтегазопроводов и нефтехимического оборудования с учетом условий эксплуатации имеет большое практическое значение для Казахстана.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- разработка антикоррозионного покрытия-смазки «Госси – СМ», которая обеспечивает оптимальную антикоррозионную защиту металлов на открытом воздухе путем образования самозатягивающейся пленки, предназначенной для эксплуатации различного оборудования: защиты внешних поверхностей трубопроводов и других металлических строений и оборудования, в том числе, в высокоагрессивных средах;

- разработка состава смазочной консистентной композиции «Госси – СК», которая имеет низкую стоимость и может быть основой для большинства консистентных смазок неантифрикционного назначения, т.е. консервационных, канатных и резьбовых;

- разработка технологии получения мастики битумно-полимерной для изоляционного антикоррозионного покрытия трубопровода;

- разработка композиции для холодного цинкования «Госси - ХЦ», которая содержит гудрон, модифицирующие добавки: борную кислоту, нитрид бора гексагональной модификации, дициандиамида, трихлорпропилфосфат и высокодисперсный порошок цинка;

- разработка состава «Госси - БНКСЭ» на основе полиэтилена низкой

плотности, бутадиен – нитрильного синтетического каучука марки БНКС-18АМН, сополимера этилена с винилацетатом и технического госсипола;

- результаты промышленных испытаний и расчет экономической эффективности полученных антикоррозионных покрытий.

**Связь работы с научно-исследовательскими программами.** Диссертационная работа проводилась в соответствии с темами государственных бюджетных работ «Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауэзова» кафедр «Нефтепереработка и нефтехимия» и «Нефтегазовое дело» НИР Б-11-03-05 «Разработка и совершенствование методов интенсификации добычи нефти и газа, конструирование и расчет нефтегазопромыслового оборудования» и договора №199, программно-целевого финансирования «Разработка технологий получения новых эффективных материалов для нефтегазовой отрасли из отходов масложировой промышленности».

**Апробация работы.** Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены и доложены на международных и республиканских научных конференциях: «Инновационное развитие современной науки: проблемы и перспективы, Астана, 2017; Международной научно-практ. конференции: «Actual scientific research 2018», Москва; Materialy XIV Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, «Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami - 2018», Прага, 2018.

**Публикации.** Основные положения, результаты, выводы и заключения диссертации изложены в 18 печатных работах, из них 1 статья в международном научном журнале, входящем в базу данных Web of Science компании Clarivate Analytics, 10 статей в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 5 статей в материалах международных конференций ближнего и дальнего зарубежья, 1 Евразийский патент и 1 монография.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 128 страницах компьютерного текста, включает 25 таблиц и 22 рисунка. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Анализ причин, вызывающих коррозионные разрушения нефтепромыслового оборудования и нефтегазопроводов в агрессивных высокоминерализованных средах

Одной из важнейших проблем нефтедобывающей промышленности, нефтепромыслового и нефтехимического машиностроения на сегодняшний день является коррозионное разрушение стального оборудования, трубопроводов, фасонных изделий и емкостного оборудования [10-15]. Ущерб, причиненный коррозией, связан с безвозвратной потерей металла, и тем самым включает в себя затраты как на ремонт преждевременно вышедшего из строя оборудования, так и на ликвидацию последствий аварий [16]. Кроме того, аварийность нефтяных трубопроводов несет за собой и экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Все эти факторы в совокупности приводят к увеличению себестоимости добычи нефти [17,18].

Сокращение коррозионных потерь возможно за счет более широкого использования в практике накопленных знаний о данном процессе и методов защиты, которые уже широко внедряются в нефтяной отрасли [19-22]. Рассмотрению понятия коррозии посвящено огромное количество работ, в том числе фундаментальных [23-31]. Скорость развития коррозии незначительна, но при длительной эксплуатации объектов она может достичь критических размеров, что приведет к потере функциональных характеристик металла, герметичности или механической прочности [19,31,с.114, 32-34]. Существует множество научной литературы, где рассматриваются основные классификации типов коррозионных поражений [19,с.116-118, 20,с.85-86, 21,с.46-48, 23,с.165-166, 25,с.314-317, 30,с.222-224]. Если говорить о нефтяной отрасли промышленности, то в ней встречаются не все виды коррозии. Наиболее типичными для данной сферы являются следующие классификации.

По типу агрессивных сред, в которых протекает процесс разрушения, подразделяется на следующие типы [19,с.88, 21,с.107-109]: газовая коррозия; атмосферная коррозия; коррозия в неэлектролитах; коррозия в электролитах; подземная коррозия; биокоррозия; коррозия блуждающим током.

По условиям протекания коррозионного процесса выделяются [20,с.114, 35]: контактная коррозия; щелевая коррозия; коррозия при неполном погружении; коррозия при полном погружении; коррозия при переменном погружении; коррозия при трении; межкристаллитная коррозия; коррозия под напряжением.

По характеру коррозионного разрушения коррозия подразделяется на следующие виды: общая коррозия (относительно равномерное утоньшение металла); локальная язвенная коррозия [34,с.19-22, 36]; хрупкое разрушение металла по механизму сульфидного коррозионного разрушения под напряжением [35,с.206-208, 37,38].

Схематично взаимное влияние различных факторов на коррозионную стойкость труб удобно представлять с использованием причинно-следственной

диаграммы (схема Исикавы). В соответствии с рисунком 1 приведены основные факторы, которые, по современным представлениям, могут оказывать влияние на стойкость труб к коррозионному разрушению.

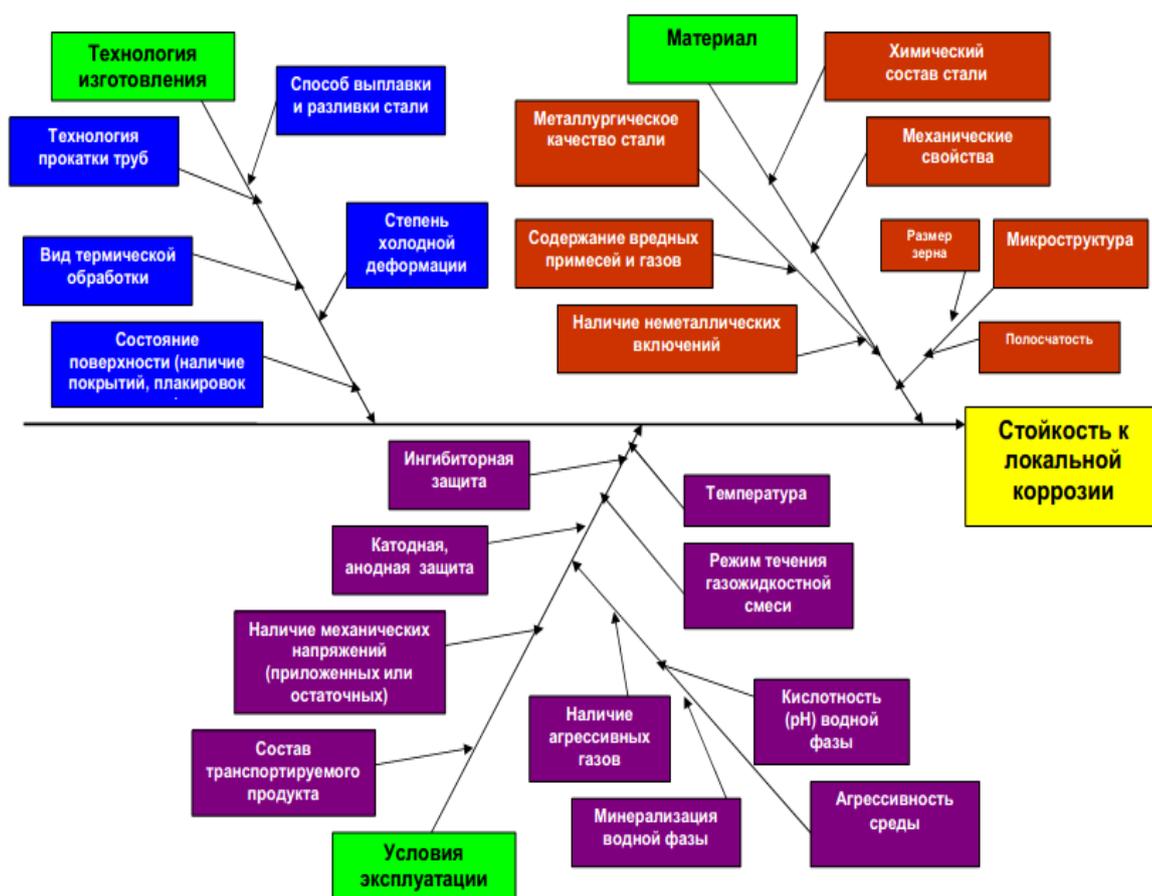


Рисунок 1 - Схема влияния различных факторов на коррозионную стойкость труб

Разработка методов защиты и средств борьбы с коррозией невозможна без выявления термодинамических и кинетических характеристик, то есть детального анализа причин и самого процесса коррозионного поражения [21,с.86-88, 39]. Причинам и механизмам возникновения коррозии трубопроводов в нефтяной промышленности посвящены многие исследования [40-45]. Несмотря на то, что сама нефть не является причиной коррозии, так как является неполярной средой и практически не реагирует с металлами, она в свою очередь переносит коррозионные агенты, такие как вода, кислород, углекислый газ, сероводород, хлористые соли, гидрокарбонаты и сульфиды. Соотношение нефти и воды является основным фактором, который усиливает влияние коррозионной среды на скорость развития коррозии [45,с.107]. Коррозионная агрессивность водонефтяной эмульсии изменяется в зависимости от:

- 1 Состава водной фазы [46,47]. Присутствие в воде, например, большого

количества гидрокарбонатов приведет к подщелачиванию среды, что в свою очередь приведет к уменьшению углекислоты и как следствие снижению коррозионной активности.

2 Соотношения с углеводородной фазой. Чем больше воды по отношению к углеводородной фазе, тем больше количество коррозионных агентов в общем объеме и, как следствие, выше коррозионная активность [13,с.52, 46,с.9].

3 Состав и количества газообразных веществ. Например, количество поступающей в скважину воды при заданной концентрации углекислоты в газе определяет кислотность среды. С увеличением количества воды на определенную концентрацию  $\text{CO}_2$  происходит уменьшение кислотности среды, вследствие чего происходит снижение коррозионной активности. Наличие конденсата в газе с высоким парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в пластовой воде наоборот увеличивает коррозионную активность [13,с.10, 46,с.11].

Существуют следующие виды коррозионного повреждения металла нефтепроводных труб:

1 Углекислотная коррозия происходит под влиянием  $\text{CO}_2$  на процессы анодного растворения железа. Углекислотная коррозия инициирует коррозионные процессы образования язв, питтингов и последующее разрушение труб [48-51].

2 Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением наблюдается при насыщении водородом в сероводородсодержащей среде, который в силу высокой подвижности части атомарного водорода накапливается в местах сосредоточения внутренних напряжений и дефектов кристаллической решетки, постепенно напрягая структуру металла. Огромное влияние на стойкость стали в этом случае оказывают: микроструктура, вид, фазовый состав и загрязненность стали неметаллическими включениями [31,с.201-204, 48,с.42, 52]. Наличие сероводорода в составе пластовой нефти (независимо от его происхождения: первичного - реликтовый сероводород или вторичного – биогенный сероводород) предопределяет ряд серьезных осложнений при добыче нефти, связанных с его высокой коррозионной агрессивностью и токсичностью.

3 Водородное растрескивание – процесс охрупчивания и разрушения металла вследствие воздействия атомарного водорода. Наводороживание стали вызывает уменьшение пластичности металла при кратковременном разрыве и понижение длительной прочности [13,с.8, 53].

4 Бактериальная коррозия. В связи с тем, что трубопроводы эксплуатируются в естественной природной среде, значительная часть коррозионных разрушений происходит за счет биокоррозии, которая возникает из-за интенсивного развития микроорганизмов [54-57]. Наиболее активными из них являются следующие: СВБ, углеродоокисляющие бактерии, тионовые бактерии, железовосстанавливающие бактерии. Основными из агрессивных агентов, способствующих понижению прочностных показателей стали, являются сероводород и СВБ [56], которые восстанавливают сульфаты до сульфидов. Под влиянием образующегося сероводорода изменяется

смачиваемость поверхности металла, поверхность становится гидрофильной, и на поверхности металла образуется тонкий слой электролита, в котором и происходит накопление осадка сульфида железа.

Анализ причин значительного числа отказов при эксплуатации нефтесборных коллекторов и водоводов низкого и высокого пластового давления на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз» показал следующее: аварийные ситуации возникают в трубопроводах, по которым транспортируется нефть с обводненностью более 50–60% и скоростью течения 0,1–1,0 м/с; все порывы нефтепроводов происходят на участках с расслоенным режимом течения нефтяной эмульсии, т.е. в условиях выделения из нее водной фазы; отмечено значительное соотношение между площадью локально разрушенной и площадью остальной слабокорродированной) поверхности трубы; локальная коррозия происходит в виде питтингов (точечная коррозия) или протяженных канавок (канавочная коррозия); локализация коррозионных разрушений нижней части трубы характеризуется комплексным воздействием многих факторов: концентрации микробактерий, ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^{3-}$ ,  $\text{SO}_2^{-4}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ; pH; давления в трубопроводе; содержания минеральных частиц,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ; скорости потока, наличие ингибиторов в среде; степени обводненности нефти и др. [45, с.108-111, 58].

## **1.2 Современное состояние антикоррозионной защиты трубопроводов и оборудования нефтедобывающей промышленности**

Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на пять групп, при этом для повышения эффективности защиты допускается одновременное использование двух и более методов [59,60].

1 Первая группа методов: создание рациональных конструкций. Создание рациональных конструкций подразумевает, что выбор материалов и их сочетания должны обеспечивать высокую коррозионную устойчивость, а форма узлов и деталей - допускать быструю очистку и смазку. Так, в работе [61] показано, что используемые в настоящее время для производства насосно-компрессорных труб марганцовистые и хромомолибденовые стали не обладают достаточной стойкостью к язвенной углекислотной коррозии, что проявляется в характере разрушения и низком сроке эксплуатации лифтовых колонн. В результате исследований предложены режимы термической обработки насосно-компрессорных труб из стали 15X5МФБЧ (нормализация  $900^\circ\text{C}+$  отпуск  $730^\circ\text{C}$ ), которые обеспечивают сочетание высоких механических свойств и коррозионной стойкости к растрескиванию в сульфидсодержащей среде и углекислотной коррозии.

2 Вторая группа методов: защитные покрытия. Защитные покрытия представляют собой слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений для предохранения их от коррозии. Защитные покрытия бывают металлические и неметаллические. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется изделие из металла [31, с.99, 34, с.21-22, 62,63]. Методы нанесения металлических защитных слоев

разнообразны, их делят на высокотемпературные и электрохимические. Нанесение покрытий на внутреннюю поверхность является одним из наиболее эффективных методов борьбы с коррозией труб и оборудования [34,с19, 64,65]. У антикоррозионных покрытий существует целый ряд несомненных плюсов, которых лишены другие методы защиты: снижение шероховатости внутренней поверхности трубы, и как следствие, уменьшение гидравлического сопротивления и увеличение производительности трубопровода; снижение количества асфальто-смолопарафиновых отложений; снижение эксплуатационных расходов, по сравнению с ингибиторной защитой и др. [21,с.106-109, 31,с.128-130, 52,с.10, 66].

3 Третья группа методов: легирование металлов. Легирование металлов - эффективный, но дорогостоящий путь повышения коррозионной стойкости металлов. Легирование является эффективным средством повышения стойкости металлов к воздействию агрессивных сред, как при обычных, так и при повышенных температурах [33,с.33-35, 62,с.46-48, 67]. Легирование железа хромом или алюминием способствует повышению стойкости к окислению, а введение небольшого количества легирующих добавок меди, хрома или никеля улучшают стойкость в атмосфере [68]. Существует большое количество работ [30,с.303-305, 32,с.8-11, 33,с.36-38, 34,с.20-22, 35,с.224-228, 36,с.15-21, 37,с.46, 42,с.26-28, 52,с.8-10, 62,с.45, 69] и патентов [70-72], посвященных вопросам увеличения коррозионной стойкости металлов. Применение коррозионно-стойких сталей получило широкое распространение практически во всех добывающих компаниях на территории Казахстана. Исследования авторов [73-75] показали, что промышленные испытания насосно-компрессорных труб из разработанной стали 15Х5МФБЧ в нефтяной скважине с высоким содержанием углекислого газа (350 мг/л) в транспортируемой среде в течение 540 суток не выявили развития язвенной углекислотной коррозии. Однако у данного метода антикоррозионной защиты существует целый ряд недостатков. Во-первых, коррозионно-стойкие сплавы подходят не для всех типов трубопроводов и оборудования, при экстремально высоких концентрациях сероводорода и углекислого газа, растворенных в транспортируемом флюиде скорость разрушения трубопровода с толщиной стенки 8 мм может происходить менее, чем за 6 месяцев. Во-вторых, стоимость труб в коррозионно-стойком исполнении на 30-40% выше по сравнению с трубами из низколегированных сталей [31,с.198-200, 34,с.19, 52,с.9-11, 58,с.438-444, 76].

4 Четвертая группа методов: изменение свойств коррозионной среды. Суть этих методов заключается в уменьшении концентрации опасных в коррозионном отношении компонентов для снижения агрессивности среды [77,78]. Нефтяная промышленность, по всей вероятности, - самый крупный потребитель ингибиторов коррозии. Она применяет огромные количества этих материалов, причем на различных стадиях переработки, начиная от добычи и кончая использованием нефтепродуктов потребителем. Широкая область использования ингибиторов обусловлена коррозионной природой жидкостей, чаще всего воды, а также газов. В применении ингибиторов в нефтяной

промышленности можно условно выделить ряд специфических коррозионных проблем [21,с.118-132]. Многие из этих проблем возникают при добыче нефти. Применение ингибиторов – один из эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [77,с.102-106,78,с.85-88, 79]. По литературным данным, на территории Казахстана доля нефтепроводов, защищаемых при помощи ингибиторов, достигает 50% [80-82]. Для защиты скважин от отложения солей и коррозии в промысловых условиях широкое распространение получил метод закачки ингибирующих составов в призабойную зону пласта. Эти обработки обеспечивают надежную продолжительную защиту. Выносимая потоком продукции ингибирующая композиция обеспечивает защиту в следующих зонах скважины [82,с.299-303]. Разработана целостная система ингибиторной защиты оборудования установок первичной переработки нефти [83]. Несмотря на большое количество плюсов применения ингибиторов в качестве защиты от коррозии поверхности нефтепроводных труб, существенным недостатком является тот факт, что затраты на их применение растягиваются на все время жизненного цикла, и они практически не применяются для оборудования.

5 Пятая группа методов: электрохимическая защита. Среди методов электрохимической защиты различают анодную, катодную и протекторную защиту. Этот метод основан на торможении анодных и катодных реакций коррозионного процесса. Если на изделие извне наложить больший отрицательный потенциал, чем развивает анод, то процесс коррозии прекратится [31,с.169-171, 33,с.36-39, 62,с.44-48].

Разрабатываются также новые нетрадиционные методы защиты от коррозии и контроля коррозионных разрушений. Так, в работах [84,85] обоснован метод магнитной обработки коррозионно-активных сред. Экспериментально определены параметры магнитной обработки, при которых энергетические затраты на обработку среды расходуются наиболее эффективно. На основании анализа технологии подготовки воды для системы поддержания пластового давления на Пилтун-Астохском месторождении выявлено, что с изменением условий добычи нефти, связанных с ростом потребляемой воды, а также смешением вод морской и пластовой, необходимо совершенствовать технологию водоподготовки, предусматривая кроме снижения содержания растворенного кислорода, также удаление механических примесей, предотвращение отложения неорганических солей, подавление роста макро- и микроорганизмов, очистку от нефтепродуктов, содержащихся в пластовой воде [86,87]. Применение разработанных в работе [88] методических рекомендаций и технических средств позволяет предупредить образование твёрдых отложений, включая коррозионные, снизить объем применения ингибиторов, сократить количество дозирующих насосов и увеличить межремонтный период работы скважин осложнённого фонда.

Вышеописанные факторы привели к тому, что в некоторых странах перешли на изготовление оборудования целиком из нержавеющей стали, несмотря на огромные первоначальные затраты. В Казахстане и в России, как

правило, основное оборудование установок очистки газа изготавливают из углеродистой стали и лишь наиболее подверженные коррозии узлы (трубные пучки теплообменников, кипятильников, холодильников) - из нержавеющей стали, скорость коррозии которой ниже, чем у углеродистой стали. Из-за высокой стоимости нержавеющей стали изготовление из нее аппарата целиком экономически неэффективно. Взаимодополняющие друг друга обстоятельства - снижение качества труб (как металла, из которого они изготовлены, так и конечного продукта) и увеличение агрессивности транспортируемых по ним сред - способствуют тому, что аварий становится все больше. Как следствие значительно возрастают и убытки компаний от потери оборудования, простоев, недобора углеводородов [89]. На проходящих в мире ежегодных научно-практических конференциях по вопросам борьбы с коррозией преимущественно рассматриваются методы повышения коррозионных свойств металла добавлением определенных дорогостоящих компонентов. Однако возможно, что гораздо дешевле применять современные лакокрасочные покрытия, значительно снижающие скорость коррозии. Лучшие их образцы гарантируют 15-20 лет надежной защиты металлоконструкций и оборудования. В отдельных случаях достигаемый эффект сопоставим с использованием упоминавшихся уже добавок [90]. Намечаются следующие аспекты решения проблемы по увеличению коррозионной стойкости оборудования в нефтяной отрасли: применение современных антикоррозионных покрытий; организация диагностики с обязательной последующей подготовкой перечня мер, обеспечивающих сроки продления использования отработавшего амортизационный срок оборудования; разработка соответствующих регламентов по диагностике с комплектом обязательных документов для выдачи заключения [91].

Таким образом, на сегодняшний день основным способом повышения срока службы нефтепромыслового оборудования, емкостей хранения и оборудования подготовки нефти, трубопроводов является использование высокоэффективных изолирующих защитных покрытий. Изоляционные покрытия, применяемые для погружного оборудования и для подземных магистральных трубопроводах должны удовлетворять следующим основным требованиям: обладать высокими диэлектрическими свойствами; быть сплошными; обладать хорошей адгезией к металлу трубопровода; быть водонепроницаемыми, механически прочными, эластичными и термостойкими. Конструкция покрытий должна допускать возможность механизации их нанесения на оборудование и трубы, а используемые материалы должны быть недорогими, недефицитными и долговечными. Значительные объемы металлозатрат и жесткие условия эксплуатации нефтегазопромыслового оборудования делают проблему увеличения долговечности работы оборудования одной из центральных проблем, определяющих темпы роста и технико-экономическую эффективность добычи и транспортировки нефти и газа.

### **1.3 Сравнительный анализ материалов и технологий для создания защитных полимерных покрытий для нефтегазопроводов и нефтепромыслового оборудования**

#### **1.3.1 Основные типы защитных покрытий для нефтегазопроводов**

Доставка нефти, нефтепродуктов и газа от нефтескважин к потребителям осуществляется, преимущественно, по трубопроводам, т. к. этот метод является наиболее эффективным и безопасным способом их транспортировки на значительные расстояния. Для обеспечения долговечности и безаварийности работы трубопроводов разработана и внедрена система их противокоррозионной защиты [4,с.12-16, 5,с.22-24, 6,с. 52-70]. Обычно трубопроводы для повышения эффективности их службы защищают одновременно двумя принципиально отличающимися способами: антикоррозионными покрытиями, которые обеспечивают первичную защиту трубопроводов от коррозии, выполняя функцию барьера, затрудняющего доступ к трубе воде и кислороду воздуха, и средствами электрохимзащиты, которая начинает работать при появлении в покрытии дефектов [92-96].

Изоляция поверхностей трубопроводов тонкослойными полимерными покрытиями является одним из перспективных направлений по повышению надежности и эффективности работы нефтяного оборудования. В изделиях с полимерным покрытием удачно сочетаются прочность и жесткость, присущие металлам с химической стойкостью, износостойкостью и рядом других специальных свойств, характерных для полимеров. Полимерные покрытия с каждым годом все более широко применяются в нефтяной и газовой промышленности [97-107]. Это объясняется наличием у них ряда ценных свойств, позволяющих покрытиям выполнять многочисленные функции. В настоящее время накоплен достаточно большой опыт применения полимерных покрытий в промышленности. Известны примеры их успешного использования для защиты резервуаров и емкостей, насосов и запорной арматуры, трубопроводов различного назначения, насосно-компрессорных труб и насосных штанг в нефтяных скважинах [100-106]. При решении вопросов, связанных с практическим использованием полимерных покрытий в нефтяной и газовой промышленности, необходимо знать не только их свойства и область применения, но и технологию нанесения на различные виды оборудования. Это облегчает выбор полимерных покрытий, способствует наиболее эффективному их применению [108]. Высокий уровень противокоррозионной защиты магистральных нефтепроводов во многом определяется уровнем технических требований, предъявляемых к покрытиям трубопроводов, и развитием науки и техники в области борьбы с коррозией [95,с.7-14, 96,с.35-38, 98,с.22]. Однако, несмотря на все многообразие защитных покрытий, постоянно повышающееся качество покрытий трубопроводов, новые изоляционные материалы, новые технологии и оборудование для нанесения покрытий на трубы, сделать выбор в пользу только одного покрытия, которое бы отвечало всем предъявляемым требованиям и обеспечивало эффективную защиту трубопроводов от коррозии

при различных условиях, невозможно [98,с.114,105-107].

Основные требования к наружным защитным покрытиям трубопроводов определены российским стандартом ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии».

В работах Мустафина Ф.М. и Харисова Р.А. [107,с.26,108,с.44-46,109] выявлены основные направления совершенствования борьбы с коррозией: применение новых конструкций и способов нанесения изоляционных покрытий; применение различных технологических мероприятий; использование ингибиторов; использование высокоэффективных и экономичных труб; создание надежных методов обследования действующих трубопроводов без нарушения режима их работы. На основе проведенного анализа методов и средств защиты подземных трубопроводов от коррозии разработана классификация защитных покрытий трубопроводов с учетом назначения, типа, способа и технологии нанесения, позволяющая обосновано и оперативно проводить выбор защитного покрытия. В работах [110-114] выполнен анализ развития методов и технических средств обеспечения эксплуатационной надежности линейной части трубопроводов транспорта нефти и выявлены основные направления и особенности применения материалов для изоляции нефтепроводов на различных исторических этапах. Показаны причины прекращения применения с 2001 г. синтетических изоляционных лент и перехода на рекомендованные комбинированные покрытия на основе мастик. Новый метод, предложенный автором работы [115] позволяет установить долговечность наружных антикоррозионных покрытий стальных магистральных трубопроводов в реальных условиях эксплуатации при их подтоплении агрессивными грунтовыми водами различной минерализации и химсостава.

В работах Новоселова Ф.А. [116-118] выполнен обзор и анализ состояния заводских защитных покрытий трубопроводов и методик их диагностирования, раскрыты проблемы, возникающие при длительном хранении труб с защитными покрытиями в атмосферных условиях. Для исследования кинетики развития дефектности трехслойных защитных покрытий труб при длительном хранении проводились наблюдения и эксперименты на 154 трубах диаметром 1020–1420 мм, находящихся длительное время (более 20 лет) на открытых площадках без защиты от действия негативных факторов окружающей среды, таких как температурные перепады, солнечное ультрафиолетовое излучение и т.д.

Автор работы [119] считает, что в настоящее время становится оправданным применение более дорогостоящих противокоррозионных решений, которые с избытком окупаются за счет увеличения срока службы, т.к. за последние годы заметно ухудшилась коррозионная обстановка эксплуатации подземных коммуникаций, повысились засоленность и уровень грунтовых вод, увеличилась вероятность возникновения блуждающих токов. В связи с этими положениями предлагается применение новой противокоррозионной системы, которая обеспечивает срок службы защищаемой поверхности не менее 25 лет.

### 1.3.2 Полимерные покрытия трубопроводов трассового нанесения

С помощью существующих изоляционных материалов, наносимых в полевых условиях, невозможно полностью исключить проникновение грунтовой воды под изоляцию из-за недостаточной адгезии изоляционных материалов, несовершенной технологии их нанесения, низкого качества работ в полевых условиях, особенно на трубопроводах больших диаметров. Поэтому работы в этом направлении продолжаются, но проблема обеспечения длительного и безопасного функционирования системы магистральных газонефтепроводов путем совершенствования изоляционных покрытий и технологии их нанесения в полевых условиях остается [92, с.8, 96, с.102, 120]. В работе авторов Середницкого Я.А. и Иткина О.Ф. рассмотрены потребности в капитальном ремонте магистральных нефтепроводов и определены основные требования к изоляционным материалам трассового нанесения. Приведены основные свойства исходных материалов и покрытий «Протегол» [121]. Для защиты трубопроводов в трассовых условиях в настоящее время наиболее широко применяют три типа защитных покрытий: битумно-мастичные покрытия; полимерные ленточные покрытия; комбинированные мастично-ленточные покрытия.

Битумно-мастичные покрытия. К преимуществам битумно-мастичных покрытий следует отнести их дешевизну, большой опыт применения, достаточно простую технологию нанесения в заводских и трассовых условиях [98, с.89-91, 122]. Битумные покрытия проницаемы для токов электрозащиты, хорошо работают совместно со средствами электрохимической защиты. Основными недостатками битумно-мастичных покрытий являются: узкий температурный диапазон применения (от минус 10 до плюс 40°C), недостаточно высокая ударная прочность и стойкость к продавливанию, повышенная влагонасыщаемость и низкая биостойкость покрытий. Срок службы битумных покрытий ограничен и, как правило, не превышает 10-15 лет. В соответствии с требованиями ГОСТа Р 51164-98 применение битумных покрытий ограничивается диаметрами трубопроводов не более 820 мм и температурой эксплуатации не выше плюс 40°C [98, с.204, 107]. Автором работы [122] теоретически обоснована конструкция комбинированного полимерно-битумного покрытия для трубопроводов больших диаметров и определены требования к изоляционным материалам, входящим в его состав.

Полимерные ленточные покрытия. В Казахстане пик применения полимерных ленточных покрытий пришелся на 70-80 гг., на период строительства целой сети протяженных магистральных газопроводов. К преимуществам ленточных покрытий следует отнести: высокую технологичность их нанесения на трубы в заводских и трассовых условиях, хорошие диэлектрические характеристики, низкую влагокислородопроницаемость и достаточно широкий температурный диапазон применения [92, с.9-11, 105, с.116, 120, с.176, 122, с.8]. Основными недостатками полимерных ленточных покрытий являются: низкая устойчивость к сдвигу под воздействием осадки грунта, недостаточно высокая ударная прочность

покрытий, экранировка ЭХЗ, низкая биостойкость адгезионного подслоя покрытия. Существуют также петролатумные ленты, применяемые в основном в холодном состоянии [123]. Первоначально это были бумажные полосы, пропитанные петролатумом. Петролатум химически нейтрален, поэтому покрытия из него практически не требуют предварительной обработки поверхности металла. К преимуществам петролатумных ленточных покрытий необходимо отнести хорошие клейкие свойства и низкую влагопроницаемость. Однако определенным препятствием является невысокая прочность этих лент, поэтому в последние годы появились комбинированные покрытия на основе петролатума. Одним из внедренных видов ленточных покрытий, где используется в качестве основы петролатум, является Denspol. Это покрытие включает три компонента – праймер и два слоя ленточного покрытия. Фирма «Denso North America» (США) разработала новую эпоксидно-уретановую изоляцию для трубопроводов, которая не содержит изоцианатов и канцерогенных смол [124]. В настоящее время в России и Казахстане проводятся работы по ремонту и переизоляции трубопроводов с наружными полимерными ленточными покрытиями после 20-30 лет их эксплуатации.

Комбинированное мастично-ленточное покрытие. У российских и казахстанских нефтяников большой популярностью пользуется комбинированное мастично-ленточное покрытие типа "Пластобит". Практическое применение комбинированных покрытий типа "Пластобит" подтвердило их достаточно высокие защитные и эксплуатационные характеристики [122,с.206]. Данный тип покрытия в настоящее время наиболее часто применяют при проведении работ по ремонту и переизоляции действующих нефтепроводов, имеющих битумные покрытия. Основные недостатки комбинированного мастично-ленточного покрытия те же, что и у битумно-мастичных покрытий - недостаточно широкий температурный диапазон применения (от минус 10 до плюс 40°С) и недостаточно высокие физико-механические показатели свойств (ударная прочность, стойкость к продавливанию и др.). Наиболее прочное покрытие получается тогда, когда битум размещается между слоями стекломатериалов [125]. В последнее время большое распространение получили антикоррозионные ленты «Абрис С–ЛТ» и «Абрис С–ЛБ». Лента «Абрис С–ЛТ» покрыта с одной стороны антиадгезионной бумагой, с другой – армирующим материалом, в качестве которого используются металлизированная, полиэтиленовая, поливинилхлоридная плёнки, нетканое полотно и др. Лента «Абрис С–ЛБ» покрыта с обеих сторон антиадгезионной бумагой. Ленты при нанесении технологичны, обладают хорошей самоклеющейся способностью к любым сухим поверхностям, отличной гибкостью при обмотке трубы при любой температуре воздуха [126].

### **1.3.3 Заводские антикоррозионные полимерные покрытия труб**

Защитные покрытия заводского исполнения имеют наилучшее качество, они отвечают современным техническим требованиям и обеспечивают

долговременную, эффективную защиту трубопроводов от почвенной коррозии. В разных странах отдается предпочтение различным типам заводских покрытий. В США, Англии, Канаде наиболее популярны эпоксидные покрытия труб, в Европе, Японии и России предпочтение отдается заводским покрытиям на основе экструдированного полиэтилена.

Заводское эпоксидное покрытие. Эпоксидные покрытия нашли широкое применение в течение последних лет для труб различных диаметров и назначения. В соответствии с широко используемым в странах Западной Европы стандартом DIN 30671 эпоксидное покрытие, наносимое на трубы, должно в исходном состоянии иметь: минимальную толщину слоя 300 мкм; диэлектрическую сплошность при напряжении 3,0 кВ; адгезию при испытании методом решетчатого надреза не ниже балла Gt 1A; прочность на удар не менее 10Дж; глубину вдавливания цилиндрического пуансона с нагрузкой 10 Н/мм<sup>2</sup> при повышенных температурах не более 0,1 мм за 24 ч; относительное удлинение при растяжении не менее 5% и др. [127]. К недостаткам тонкопленочных эпоксидных покрытий относятся низкие показатели стойкости к катодному отслаиванию и ударной прочности. По рекомендации фирмы «Ниппон Кокан» (Япония) стойкость эпоксидных покрытий к катодному отслаиванию и его адгезионную прочность можно повысить за счет усовершенствования самого технологического процесса изоляции труб, при котором увеличивается площадь контакта поверхности [128].

Заводское полиэтиленовое покрытие. Из-за низкой водостойкости адгезии и стойкости к катодному отслаиванию однослойные полиэтиленовые покрытия не получили достаточно широкого применения. После того как фирмой "BASF" (Германия) был разработан сополимер этилена и эфира акриловой кислоты ("Lucalen"), который впервые был опробован в конструкции заводского полиэтиленового покрытия труб в качестве термоплавого полимерного клевого подслоя, в практику строительства трубопроводов было внедрено двухслойное полиэтиленовое покрытие с "жестким" адгезионным подслоем. Позднее был разработан еще целый ряд термопластичных клеевых композиций на основе сополимеров этилена и винилацетата, этилена и акрилата. При правильном подборе изоляционных материалов двухслойное полиэтиленовое покрытие обладает достаточно высокими показателями свойств и отвечает техническим требованиям, предъявляемым к заводским покрытиям труб. Оно способно обеспечить защиту трубопроводов от коррозии на срок до 30 лет и выше [97,с.418, 105,с.702, 124,с.15, 129-131]. Еще более эффективным наружным антикоррозионным покрытием является заводское трехслойное полиэтиленовое покрытие труб, конструкция которого отличается от двухслойного полиэтиленового покрытия наличием еще одного слоя - эпоксидного праймера. Сочетание всех трех слоев покрытия делает трехслойное полиэтиленовое покрытие одним из наиболее эффективных наружных защитных покрытий трубопроводов [132-135]. В России технология заводской трехслойной полиэтиленовой изоляции труб впервые была внедрена в 1999 г., в Казахстане подобные производства отсутствуют, но есть

перспективы их создания. Трехслойное полиэтиленовое покрытие отвечает самым современным техническим требованиям и способно обеспечить эффективную защиту трубопроводов от коррозии на продолжительный период их эксплуатации (до 40-50 лет и более).

Заводское полипропиленовое покрытие. Основная область применения полипропиленовых покрытий - противокоррозионная защита "горячих" (до 110-140°C) участков трубопроводов, защита от коррозии морских, шельфовых трубопроводов, подводных переходов, участков трубопроводов, строящихся методами "закрытой" прокладки (проколы под дорогами, прокладка труб методом наклоннонаправленного бурения и т.д.). Полипропиленовое покрытие обладает повышенной теплостойкостью, высокой механической, ударной прочностью, стойкостью к продавливанию и абразивному износу. К недостаткам полипропиленовых покрытий следует отнести их пониженную морозостойкость. Специально разработанное морозостойкое полипропиленовое покрытие может применяться при температурах строительства трубопроводов до минус 30°C и температурах хранения изолированных труб до минус 40°C [136,137].

Заводское комбинированное ленточно-полиэтиленовое покрытие. Для противокоррозионной защиты трубопроводов малых и средних диаметров (до 530 мм) в последние годы довольно широко и успешно используется комбинированное ленточно-полиэтиленовое покрытие [138-140]. Комбинированное ленточно-полиэтиленовое покрытие наносится на трубы в заводских или базовых условиях. По показателям свойств комбинированное ленточно-полиэтиленовое покрытие уступает заводским двухслойным и трехслойным полиэтиленовым покрытиям труб, но в то же время в значительной степени превосходит битумно-мастичные и полимерные ленточные покрытия трубопроводов. Черновым А.В [141] исследовано влияние природы различных вулканизирующих систем и температурно-временных условий вулканизации на адгезионные и когезионные свойства клеев, чувствительных к давлению на основе композиции хлорбутилкаучука с нефтеполимерной смолой. Исследовано влияние различных модификаторов (полиизоцианата, солей и оксидов металлов переменной валентности и их смесей, резорцина, уротропина, ароматических аминов и др.) на адгезионные свойства вулканизуемых композиций грунтовочного слоя липких лент. Оптимизирован состав грунтовочной композиции на основе хлорбутилкаучука для использования в конструкции защитной липкой ленты.

### **1.3.4 Актуальные вопросы совершенствования качества защитных полимерных покрытий трубопроводов и методы их решения**

Защитные покрытия трубопроводов применяются более 100 лет, однако, до сих пор они не достигли своего совершенства. Несмотря на то, появляются новые изоляционные материалы, новые технологии и оборудование для нанесения защитных покрытий на трубы в заводских и трассовых условиях, коррозия продолжает наносить вред и усложнять эксплуатацию трубопроводов.

Это связано как с несовершенством технологий, так и с тем фактом, что становятся все более жесткими условия строительства и эксплуатации трубопроводов. Все это требует повышение качества защитных покрытий путем совершенствования материалов и технологий для создания защитных полимерных покрытий [93,с.222-225, 94,с.607, 97,с.454].

Материалы и технологии для получения битумно-мастичных покрытий. В соответствии с требованиями ГОСТ Р 51164-98 "Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии" конструкция битумно-мастичного покрытия состоит из слоя битумной или битумно-полимерной грунтовки (раствор битума в бензине), двух или трех слоев битумной мастики, между которыми находится армирующий материал (стеклохолст или стеклосетка) и наружного слоя из защитной обертки. В качестве защитной обертки ранее использовались оберточные материалы на битумно-каучуковой основе типа "бризол", "гидроизол" или крафт-бумага. В настоящее время применяют преимущественно полимерные защитные покрытия толщиной не менее 0,5 мм, грунтовку битумную или битумно-полимерную, слой мастики битумной или битумно-полимерной, слой армирующего материала (стеклохолст или стеклосетка), второй слой изоляционной мастики, второй слой армирующего материала, наружный слой защитной полимерной обертки. Общая толщина битумно-мастичного покрытия усиленного типа составляет не менее 6,0 мм, а для покрытия трассового нанесения нормального типа - не менее 4,0 мм [98,с.116, 107,с.88, 120,с.194]. В качестве изоляционных мастик для нанесения битумно-мастичных покрытий применяются: битумно-резиновые мастики, битумно-полимерные мастики (с добавками полиэтилена, атактического полипропилена), битумные мастики с добавками термоэластопластов, мастики на основе асфальтосмолистых соединений типа "Асмол". Гладких И.Ф. [120,с.206] установлено, что защитные свойства всех материалов, применяемых для изоляции трубопроводов в полевых условиях, основаны на физическом взаимодействии с металлом и используют только их барьерные свойства. Синтезирован новый антикоррозионный материал класса нефтеполимеров - асфальтосмолистый олигомер «Асмол», обладающий высокими защитными антикоррозионными свойствами, которыми не обладает ни один из известных изоляционных материалов, применяемых на магистральных трубопроводах до настоящего времени.

Материалы и технологии для получения полимерных ленточных покрытий. Конструкция полимерного ленточного покрытия трассового нанесения в соответствии с ГОСТ Р 51164-98 состоит из слоя адгезионной грунтовки, слоя полимерной изоляционной ленты толщиной не менее 0,6 мм и слоя защитной полимерной обертки толщиной не менее 0,6 мм. Общая толщина покрытия - не менее 1,2 мм. При заводской изоляции труб количество слоев изоляционной ленты и обертки увеличивается. При этом общая толщина покрытия должна составлять: не менее 1,2 мм - для труб диаметром до 273 мм, не менее 1,8 мм - для труб диаметром до 530 мм и не менее 2,4 мм - для труб диаметром до 820

мм включительно [97,с.221, 105,с.119, 120,с.202, 122,с.98]. Для нефте- и нефтепродуктопроводов допускается применять ленточные покрытия трассового нанесения при изоляции труб диаметром до 1420 мм, но при этом общая толщина покрытия должна составлять не менее 1,8 мм (наносится 2 слоя полимерной ленты и 1 слой защитной обертки). В США авторами Fawley N.C., Tipton G. и Schmidt J. запатентован способ изготовления изоляционной высокопрочной композитной обмоточной ленты для покрытия трубопроводов с целью защиты от коррозии. Лента изготавливается из стекловолокна, нити которого переплетаются между собой и затем покрываются резиной [142]. В Италии фирмой «Pipeline Rehabil», авторы Re Y. и Colombo A. в качестве антикоррозионных ленточных покрытий для трубопроводов предложена композиция на основе ленты из термопластичной арамид-нейлоновой основы со специальной адгезионной добавкой на основе бутила. Характеристики покрытия, испытанного в реальных полевых условиях, удовлетворяли всем эксплуатационным требованиям [143]. Для наружной изоляции трубопроводов в настоящее время в Казахстане применяются в основном российские изоляционные материалы производства ОАО "Трубоизоляция", (г.Новокуйбышевск, Самарской область): адгезионные грунтовки типа "П-001", "НК-50", полимерные ленты типа "НК ПЭЛ-45", "НКПЭЛ-63", "Полилен", "ЛДП", защитная обертка "Полилен О". Основными поставщиками изоляционных материалов из дальнего зарубежья для нанесения полимерного ленточного покрытия являются фирмы: "Polyken Pipeline Coating Systems" (США), "Altene" (Италия), "Nitto Denko Corporation", "Furukawa Electric" (Япония) [144]. На основе изученных наполненных градиентных полимерных материалов разработаны антифрикционные покрытия, обладающие высокими антифрикционными и адгезионными свойствами. Разработанные композиции были использованы для получения теплоизоляционных покрытий, применяемых в областях, где требуются защита поверхностей от коррозии и теплозащита [145-147].

Материалы и технологии для получения комбинированных мастично-ленточных покрытий. Конструктивно покрытие состоит из слоя адгезионного праймера, слоя изоляционной мастики на основе битума или асфальтосмолистых соединений, слоя изоляционной полимерной ленты толщиной не менее 0,4 мм и слоя полимерной защитной обертки толщиной не менее 0,5 мм. Общая толщина комбинированного мастично-ленточного покрытия составляет не менее 4,0 мм. Битумная мастика, наносимая по праймеру, обеспечивает адгезию покрытия к стали, и является основным изоляционным слоем покрытия. В конструкции битумно-ленточного покрытия применяют преимущественно полиэтиленовые термоусаживающиеся ленты, обладающие повышенной теплостойкостью и высокими механическими характеристиками, а в качестве изоляционных мастик используют специальные модифицированные битумные мастики нового поколения [148-151].

Материалы и технологии для получения полиэтиленовых покрытий. Технология нанесения однослойного полиэтиленового покрытия аналогична

технологии нанесения покрытий из порошковых эпоксидных красок. Для создания верхнего слоя покрытия за рубежом использовали термостабилизированный полиэтилен. Фирма «Маннесманн» для этих целей применяла выпускаемый фирмой BASF полиэтилен низкой плотности Lupolen 2452 E, обладающий высокой стойкостью к старению под воздействием ультрафиолетового облучения и тепловых нагрузок, а также хорошими физико-механическими свойствами [152]. Французская фирма СИФ в качестве основного слоя покрытия применяла композицию термостабильного полиэтилена марки Alkaten 9211 BLK 9024 фирмы ИСИ (Нидерланды) [153]. УкрНИИГаз предложил полимерную композицию, которая надежно защищает от коррозии поверхность трубопроводов и металлических изделий любой геометрии. Покрытие обладает высокими адгезионными, прочностными и диэлектрическими свойствами, устойчиво к атмосферному воздействию и влиянию коррозионно-агрессивных грунтов [154]. Более технологичны и имеют лучшие эксплуатационные свойства двухслойные покрытия с "мягким" адгезионным подслоем. После того как фирмой "BASF" (Германия) был разработан сополимер этилена и эфира акриловой кислоты ("Lucalen"), который впервые был опробован в конструкции заводского полиэтиленового покрытия труб в качестве термоплавого полимерного клеевого подслоя, в практику строительства трубопроводов было внедрено двухслойное полиэтиленовое покрытие с "жестким" адгезионным подслоем. Позднее был разработан еще целый ряд термопластичных клеевых композиций на основе сополимеров этилена и винилацетата, этилена и акрилата [97,с.216-218, 105,с.114, 129,с.164, 130,с.123, 131,с.308].

Конструктивно двухслойное полиэтиленовое покрытие состоит из адгезионного подслоя на основе термопластичной полимерной композиции толщиной 250-400 мкм и наружного полиэтиленового слоя толщиной от 1,6 мм до 3,0 мм. В зависимости от диаметров труб общая толщина покрытия составляет не менее 2,0 (для труб диаметром до 273 мм включительно) и не менее 3,0 мм (для труб диаметром 1020 мм и выше). Для нанесения двухслойных полиэтиленовых покрытий применяются, в основном, импортные изоляционные материалы (термопластичные композиции на основе сополимеров - для нанесения адгезионного слоя и композиции термостабильного полиэтилена - для нанесения наружного слоя). Для улучшения сцепления покрытия с поверхностью металла при экструдировании полиэтилена применяется промежуточный слой клейкого материала. Впервые подобная технология нанесения полиэтиленового покрытия была разработана фирмой Sumitomo. Использование клейких свойств промежуточного слоя позволило повысить плотность полиэтилена [97,с.606, 105,с.116].

Конструкция заводского трехслойного полиэтиленового покрытия отличается от двухслойного наличием еще одного слоя - эпоксидного праймера. Эпоксидный слой обеспечивает повышенную адгезию покрытия к стали, водостойкость адгезии и стойкость покрытия к катодному отслаиванию. Полимерный адгезионный подслоя является вторым, промежуточным слоем в

конструкции трехслойного покрытия. Его функции состоят в обеспечении сцепления (адгезии) между полиэтиленовым наружным слоем и внутренним эпоксидным слоем. Наружная полиэтиленовая оболочка имеет низкую влажностепрооницаемость, выполняет функции "диффузионного барьера" и обеспечивает покрытие высокую механическую и ударную прочность. Для нанесения трехслойного полиэтиленового покрытия используют специально подобранные системы изоляционных материалов: порошковые эпоксидные краски, адгезионные полимерные композиции, композиции термостойкого стабилизированного полиэтилена низкой, высокой и средней плотности [97,с.308]. Компанией Kendall-Polyken (США) разработан новый тип изоляции, надежно защищающей от коррозии нефте- и газопроводы с помощью трехслойной полимерной композиции [155]. В США компанией «Shaw Ind. Ltd.», авторами Wong D. и др. запатентована конструкция наружной противокоррозионной изоляции для трубопроводов. Изоляция состоит из эпоксидного праймера и наружной оболочки из полиолефина. Кольцевое пространство между праймером и полиолефиновой оболочкой заполняется смесью эпоксидной смолы и полиолефина, причем соотношение составляющих этой смеси изменяется по толщине промежуточного слоя. В непосредственной близости от эпоксидного праймера промежуточный слой состоит в основном из эпоксидной смолы, в то время как в непосредственной близости от наружной оболочки промежуточный слой состоит в основном из полиолефина [156]. В настоящее время при нанесении трехслойных полиэтиленовых покрытий применяются исключительно импортные изоляционные материалы: порошковые эпоксидные краски поставки фирм "3М" (США), "BASF Coatings" (Германия), "BS Coatings" (Франция), "DuPont" (Канада); композиции адгезива и полиэтилена поставки фирм "Borealis", "Basell Polyolefins" (Германия), "Atofina" (Франция) и др. Ни в России, ни в Казахстане подобные материалы не производятся.

Материалы и технологии для получения полипропиленовых, эпоксидных и полиуретановых покрытий. Для нанесения покрытия используются порошковые эпоксидные краски, термоплавкие полимерные композиции и термостойкие стабилизированные композиции полипропилена. Из-за высокой ударной прочности полипропиленового покрытия его толщина может быть на 20-25% меньше толщины полиэтиленового покрытия труб (от 1,8 мм до 2,5 мм) [97,с.605, 105,с.114]. Для нанесения заводских полипропиленовых покрытий используются порошковые эпоксидные краски поставки фирм "3М" (США), "BASF Coatings" (Германия), композиции адгезива и полипропилена поставки фирм "Borealis", "Basell Polyolefins". Технология заводской изоляции труб с двухслойным и трехслойным полипропиленовыми покрытиями освоена и в России на ГУП "Московский опытно-экспериментальный трубо-заготовительный комбинат", ОАО "Выксунский металлургический завод, ОАО "Челябинский трубопрокатный завод" и ОАО "Волжский трубный завод", в Казахстане применение этой технологии ограничено отсутствием собственных производств порошковых эпоксидных красок. Для повышения адгезии

эпоксидного покрытия к металлической поверхности трубопровода фирма «Пирин кемикал сервисес» (Великобритания) разработала реактив Assomet PC, предназначенный для защиты от коррозии трубопроводов. Обработка способствует лучшей адгезии эпоксидной смолы [97,с.354]. Одним из эффективных путей повышения ударной прочности тонкопленочной эпоксидной изоляции является применение комбинированных защитных покрытий. Такое покрытие многослойно и обеспечивает высокую степень сцепления с металлом и надежность. Способ нанесения такого покрытия разработан японской фирмой Simitomo Metal Ind. Первый слой толщиной 0,1–0,3 мм состоит из смеси различных смол (основной компонент – эпоксидная смола) в порошкообразном состоянии. После обычной подготовки поверхности трубы на нее наносится слой порошка, предварительно прошедшего электронное облучение. Порошок наносится на поверхность металла, нагретую до 150°С или выше. Первый слой покрытия получается пористым, что обуславливает хорошее сцепление со сталью и с последующим слоем покрытия. Поверх эпоксидного слоя наносится два слоя полиэтиленового покрытия с различной плотностью [97,с.402-407]. Авторами работ [157-162] описана система полиуретановых покрытий, состоящая из протекторной цинкнаполненной грунтовки, промежуточного покрытия и покрывной эмали. Показано, что система покрытий относится к покрытиям с высоким сроком службы в атмосферных условиях с высокой коррозионной активностью и обладает высокой стойкостью к солевым, кислым и щелочным растворам, а также нефтепродуктам. Проведенные НИЦ «Поиск» сравнительные исследования изоляционных материалов показали предпочтительность применения полиуретанов в качестве антикоррозионных покрытий для труб, используемых для подводных переходов, выполняемых методом наклонно-направленного бурения. В настоящее время закончены работы по строительству установки (модернизация существующей трубной базы в Новокуйбышевском РСУ) для производства труб с полиуретановым покрытием, предназначенных для подводных переходов, прокладываемых методом наклонно-направленного бурения [163]. В работе [164] установлено, что эпоксидные модифицированные полиуретаном и полиэтиленполиамином с различными наполнителями покрытия при комнатной температуре обладают высокой жизнеспособностью (более 7 суток) и коротким временем высыхания, равным 3 часам. Показано также [165-167], что предварительная обработка металлических поверхностей активирующими композициями на основе кремнезоля и УНТ увеличивает адгезию к ним напыляемого покрытия из порошкового ПЭНД в 1,5–2,5 раза, так как в процессе полимеризации полимерной пленки в контактном слое формируется упорядоченная структура полиэтилена.

Материалы и технологии для получения комбинированных ленточно-полиэтиленовых покрытий. В качестве изоляционных материалов для нанесения комбинированного покрытия могут использоваться адгезионные грунтовки и дублированные полиэтиленовые ленты поставки фирм "Polyken

Pipeline Coating Systems" (США), "Altene" (Италия), "Nitto Denko Corporation" (Япония) или аналогичные российские материалы: грунтовки типа "НК-50", "П-001", изоляционные ленты "НК-ПЭЛ 45", "НК-ПЭЛ 63", "Полилен" производства ОАО "Трубоизоляция" (г. Новокуйбышевск Самарской обл.) [168]. Конструктивно покрытие состоит из слоя адгезионной грунтовки (расход грунтовки - 80-100 г/м<sup>2</sup>), слоя дублированной полиэтиленовой ленты (толщина 0,45-0,63 мм) и наружного слоя на основе экструдированного полиэтилена (толщина от 1,5 мм до 2,5 мм). Общая толщина комбинированного ленточно-полиэтиленового покрытия составляет 2,2-3,0 мм. Защитные ленты с каучуковым липким слоем имеют целый ряд преимуществ по сравнению с другими видами лент: это высокая липкость, низкая влагопроницаемость, высокая прочностью и сопротивляемость износу [141,с.3]. В конструкции комбинированного покрытия полиэтиленовая лента, нанесенная по адгезионной грунтовке, выполняет основные изоляционные функции, а наружный полиэтиленовый слой защищает ленточное покрытие от механических повреждений при транспортировке, погрузке и разгрузке труб, при проведении строительно-монтажных работ [97,с.504-509].

### **1.3.5 Защитные покрытия для нефтепромыслового оборудования**

Как уже было сказано ранее, коррозия скважинного оборудования приводит к огромным потерям, поэтому практически во всех нефтегазовых и сервисных компаниях применяются те или иные виды и способы защиты от коррозии. Однако, несмотря на принимаемые меры, в последние годы наблюдается увеличение потерь от коррозионного износа оборудования и труб. Это можно объяснить увеличивающейся агрессивностью транспортируемых сред и невысоким качеством труб. Неблагоприятными факторами для наружной поверхности погружного оборудования и нефтепромысловых труб являются агрессивная почва, кислород воздуха, блуждающие токи [14,с.97-99, 15,с.207-214]. Поэтому необходимость защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии очевидна. Основными способами защиты оборудования от коррозии являются: химические, физические, технологические.

Химическая защита осуществляется за счет использования химических реагентов, которые доставляются либо к приему скважинного насоса, либо непосредственно на забой скважины. На прием насоса химреагенты подаются с поверхности земли постоянно с помощью устьевых дозаторов в затрубное пространство или периодически с помощью мобильных насосных агрегатов. Другим способом подачи реагента на прием насоса является использование погружных скважинных контейнеров или дозаторов.

В последнее время все шире применяются физические методы защиты от коррозии скважинного оборудования. В частности, широко начали применяться коррозионностойкие варианты исполнения погружного оборудования: корпусные детали УЭЦН из нержавеющей стали или с антикоррозионным покрытием, кабель и удлинитель с броней из нержавеющей стали или с антикоррозионным покрытием, НКТ из нержавеющей стали или из

стеклопластика. Применение труб и корпусных деталей из нержавеющей стали практически полностью устраняет отказы скважинного оборудования за счет коррозии и, несмотря на достаточно высокую стоимость оборудования, дает несомненный технико-экономический эффект в скважинах, имеющих осложнение по коррозионно-активным составляющим пластового флюида. Ускоренный коррозионный износ погружного оборудования для добычи нефти и насосно-компрессорных труб приводит к необходимости останавливать скважинное оборудование, производить его подъем, замену и обратный спуск [4,с.116, 5,с.85-87, 32,с.8-10, 77,с.108].

Приведенные выше данные об особенностях эксплуатации и основных причинах нарушения работоспособности различных элементов нефтегазового оборудования и сооружений показывают, что большинство их повреждений и отказов является следствием физико-химических процессов, развивающихся на поверхностях и в объеме металла оборудования вследствие его контактного взаимодействия с внешней средой. При разных условиях контактного взаимодействия развиваются различные физико-химические процессы, каждый из которых или их сочетание вызывают определенный вид дефектов оборудования и сооружений [4,с.118, 15,с.334-337, 34,с.19, 35,с.208]. Оборудование и сооружения, применяемые в системах добычи, сбора и подготовки нефти, подвергаются значительной парафинизации и солеотложению вследствие выпадения из продукции скважин твердой фазы. Парафиновые и солевые отложения, адсорбирующиеся на поверхностях эксплуатационных колонн в скважинах, манифольдных и выкидных линиях, значительно сужают рабочее сечение труб или приводят к полному прекращению подачи нефти из-за образования пробок [32,с.9, 77,с.86-89, 93,с.309-311]. Многие отрасли нашей промышленности накопили большой опыт применения различных защитных покрытий, коррозионно-стойких конструкционных материалов и электрохимической защиты [2,с.3, 3,с.3, 10,с.222, 19,с.86-88]. В ряде случаев их применение весьма эффективно, однако в условиях значительной металлоемкости оборудования, огромной протяженности нефтепромысловых коммуникаций предпочтение отдается все же тем методам, которые не требуют больших капитальных вложений, обладают значительной универсальностью и не вызывают резкого изменения техники и технологии добычи нефти [4,с.302, 5,с.111, 77,с.64-66, 93,с.217]. К покрытиям нефтегазового оборудования и сооружений предъявляют очень жесткие требования. Во многих случаях они должны эксплуатироваться длительное время без ремонта, и эффективность их применения в значительной степени определяется способностью сохранять требуемые свойства в течение заданного времени. При выборе материалов и конструкции покрытия на их основе применительно к конкретным условиям эксплуатации особое внимание следует уделять характеру внешних воздействий. Важно учитывать влияние не только отдельных эксплуатационных факторов, но и их совокупности, так как при этом в покрытии могут протекать качественно иные процессы, которые могут повлиять на его способность выполнять требуемые функции [4,с.118,

5,с.84-86, 14,с.111-113, 19,с.48].

Подземное нефтепромысловое оборудование эксплуатируется в жестких условиях. Заводнение продуктивных пластов, осуществляемое при нефтедобыче, сопровождается появлением сероводорода, а воды, используемые для заводнения, обогащены сульфатами (до 3000 мг/л) и заражены СВБ [4,с.302-305, 50,с.84, 51,с.96-99]. Значительные коррозионные разрушения металла происходят также под действием кислорода, растворенного в используемой для заводнения воде. Возникают локальные очаги коррозии, что приводит к нарушению сплошности нефтедобывающего оборудования. Особенно быстро корродируют места, в которых имеют место превышенные растягивающие напряжения (перегибы). Быстрому износу защитных антикоррозионных покрытий и материала оборудования также способствует высокая скорость перекачивания продуктов, перепады давления, повышенная температура, присутствие абразивных материалов [4,с.206, 5,с.104, 14,с.87-89, 77,с.106].

Как отмечено выше, в настоящее время для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования существует широкий ряд методов: технологические мероприятия, способствующие снижению коррозии действующего оборудования, направленные на такую корректировку технологии добычи, подготовки и транспортирования нефти, нефтяного газа и воды, чтобы сохранить первоначальную низкую коррозионную активность добываемой продукции; методы, связанные с изменением агрессивных свойств самой среды или с удалением из нее компонентов, вызывающих коррозию металла; специальные методы, применяемые совместно с другими технологическими мероприятиями: ингибиторы коррозии, биоциды, защитные покрытия, неметаллические материалы, коррозионностойкие металлы и сплавы, а также электрохимическая (катодная и протекторная) защита [4,с.188, 5,с.43-48, 14,с.98, 15,с.201-205, 77,с.36, 93,с.221- 225]. Указанные методы применяют порознь или комплексно, исходя из конкретных условий, сложившихся на нефтепромыслах, с учетом технико-экономических показателей.

Среди применяющихся в настоящее время методов противокоррозионной защиты выделяют, в первую очередь, технологические мероприятия, направленные на сохранение первоначальной низкой агрессивности добываемой продукции и на совершенствование конструктивных и технологических характеристик эксплуатируемого оборудования (регулирование скорости и структуры течения жидкости, транспорт обводненной нефти в эмульсионном состоянии, ликвидация застойных и щелевых зон, предотвращение выделения водной фазы и скопления осадков) [32,с.9-11, 77,с.43-48]. Технологические методы могут быть связаны с применением специальных технологических средств, например, для удаления водных скоплений и осадков применяют очистные устройства (шары, скребки, разделители), в том числе гелевые пробки и моющие растворы. Удаление осадков нарушает благоприятные условия развития адгезированных форм СВБ. Промывка и очистка зумпфов скважин также должна способствовать

ликвидации возможного биоценоза СВБ в этой зоне. Сохранению первоначальной коррозионной активности добываемой продукции способствует применение герметизированных систем с исключением поступления атмосферного кислорода. К технологическим методам с точки зрения коррозии металла могут быть отнесены способы ограничения поступления воды в добывающие скважины – РИР по регулированию профиля приемистости и отдачи, ликвидации перетоков (заколонных и межпластовых). Герметизация резьбовых соединений НКТ, обсадных труб и других сочленений подземного оборудования служит ликвидации щелевых зон с локальной коррозией.

Предотвращение или существенное торможение процессов, вызывающих разрушение или снижение эффективности работы различных элементов нефтегазового оборудования и сооружений, в значительной мере определяется качеством поверхностей этих элементов, которое в свою очередь обуславливается механическими и физико-химическими свойствами поверхностного слоя и микрорельефом поверхности. Обеспечить требуемый комплекс физико-химических свойств поверхностного слоя металла или сплава в большинстве случаев достаточно сложно. Перспективным направлением является нанесение на поверхности оборудования и сооружений полимерных покрытий, для формирования которых можно применять разнообразные лакокрасочные, полимерные и другие материалы с широким спектром физико-химических и механических свойств [99,с.5, 102,с.57-59, 131,с.256-259, 160,с.72]. В нефтепромысловой практике нашли применение различные покрытия, создающие физический барьер протеканию электрохимической коррозии: металлические (Zn, Al, Cr, Ni, Cd, Ti и сплавы на их основе) и неметаллические (органические и неорганические). Неорганические – силикатные (стекло, стеклоэмали), цементные, фосфатные, хроматные и др. и органические (полимерные) – порошковые, пленочные и листовые пластмассы полимеризационные (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, поливинилхлорид) и поликонденсационные (пентапласт, поликарбонат); термореактивные смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, полиэфирные, кремнийорганические, полиамидные и др.); лакокрасочные материалы (лаки и эмали). Метод нанесения защитных полимерных покрытий получил широкое распространение. При выборе полимеров для нефтепромыслового оборудования все большее предпочтение отдается экологически безопасным, пожаробезопасным и экономичным эпоксидным материалам. Оборудование и сооружения с полимерным покрытием имеет в этих условиях ряд неоспоримых преимуществ. Большая гамма материалов, используемых для полимерных покрытий, позволяет направленно изменять в широком диапазоне физико-химические, механические свойства и микрорельеф поверхностей оборудования и сооружений без изменения их объемных свойств. В результате оборудование и сооружения приобретают ценные свойства без существенного изменения конструкции, технологии изготовления, а также без значительных затрат, неизбежных при использовании других методов повышения их

долговечности и эффективности работы в средах повышенной агрессивности [131,с.306, 160,с.72, 165,с.11, 166,с.179-181]. В оборудовании и сооружениях с покрытием удачно сочетаются прочность и жесткость металла с высокой стойкостью в агрессивных средах, значительной деформативностью, антиадгезионными, антифрикционными, уплотняющими и другими специальными свойствами, присущими полимерным материалам. Полимерные покрытия оборудования и сооружений нефтегазовой отрасли могут быть использованы в разнообразных условиях эксплуатации и выполнять при этом многочисленные функции. Правильно подобранные покрытия позволяют не только защитить металл оборудования от коррозионного разрушения в агрессивных средах, но и предотвратить образование на поверхностях оборудования значительных отложений парафинов и солей, снизить гидравлическое сопротивление проточных каналов за счет уменьшения шероховатости, защитить оборудование от износа, обеспечить чистоту перекачиваемого продукта, повысить герметичность неподвижных разъемных соединений и предотвратить в них фреттинг-коррозию, уменьшить металлоемкость оборудования и обеспечить его теплоизоляцию, повысить ремонтпригодность элементов оборудования, уменьшить расход запасных частей, легированных сталей, цветных металлов и сплавов [131,с.117-120, 165,с.9, 166,с.179-181]. Полимерные покрытия можно многократно наносить на оборудование и сооружения различных размеров и конфигурации, причем как на все поверхности, так и на отдельные участки, используя при этом один и тот же или разные материалы. Можно послойно сочетать по толщине покрытия различные материалы для получения требуемого градиента физико-химических и механических свойств, изменять толщину покрытия в широких пределах [4,с.214-218, 5,с.88, 76,с.165-170, 77,с.101, 131,с.289-293].

Высокая агрессивность среды определяет быстрый выход из строя и отказы нефтепромыслового и нефтехимического оборудования. Как следствие, большие усилия сейчас сосредоточены на создании принципиально новых защитных систем покрытий, призванных обеспечить высокую сопротивляемость агрессивным средам и надежную эксплуатацию оборудования. Но ошибкой следует считать, что при разработке этих систем нужно уделить внимание материалу покрытия, исходя из его противокоррозионного действия, без учета ряда других, не менее важных функций. Создать такую систему можно на основе различных материалов, каждый из которых формирует определенные свойства покрытия [76,с.164-166, 77,с.87, 93,с.302-306, 94,с.705-720].

Одним из наиболее перспективных и экономически выгодных методов борьбы с коррозией, как показывает мировая практика, является также применение лакокрасочных покрытий. К таким покрытиям предъявляются высокие требования по защитным и физико-механическим свойствам при воздействии агрессивных сред, сопровождающих нефтедобычу. При окрашивании нефтяного оборудования в условиях машиностроительного производства важными являются также технологические свойства ЛКМ и их

пригодность для нанесения и формирования покрытий в условиях конвейерного производства. Основными типами ЛКМ, применяемых для защиты нефтепромыслового оборудования в отечественной практике и за рубежом, являются следующие: двухкомпонентные эпоксидные эмали и грунтовки с нормальным (40-65%), высоким (не менее 75%) сухим остатком и без растворителя; фенольно-эпоксидные композиции; двуупаковочные композиции на основе эпоксидных и каменноугольных смол; порытия на основе виниловых и хлорированных полиэфиров, модифицированные эпоксидными смолами и армированные стеклянными чешуйками [5,с.64-67, 19,с.143, 29,с.45-47, 77,с.101-104].

Мировые научные исследования доказали, что лакокрасочное покрытие достаточно эффективно защищает нефтепромысловое оборудование от коррозии. Но к его физико-механическим и защитным свойствам в данном случае предъявляются повышенные требования (к примеру, способность выдерживать перепады температур от -60 до 50°C). Оптимально пригодными для формирования защитного слоя применимо к такому типу оборудования оказались эмали эпоксидно-перхлорвиниловая ЭП-1155 и эпоксидная ЭП-5285, которые, не меняя своих физико-механических и защитных свойств, выдерживали во время испытания воздействие бензина, минерального масла, воды в течение 24 часов; перепад температур от (50±2) до (-60±2)°C – до 10 циклов; воздействие насыщенного водного раствора сероводорода в течение 48 часов; воздействие температуры (130±5)°C - 48 часов; воздействие атмосферы умеренного климата – 20 циклов. Испытания проводились с использованием фрагментов корпусных труб электронасосов, произведенных фирмой «Глонас».

ОАО «НИИнефтепромхим» разработало новые антикоррозионные композиции марки СНПХ, которые рекомендованы для защиты нефтепромыслового и нефтехимического и технологического оборудования от воздействия агрессивных сред, находящихся в различных уровнях эксплуатации (водонефтяная эмульсия с сероводородом, высокоминерализованные сточные воды нефтепромыслов, товарная нефть и нефтепродукты, кислоты (соляная, серная, плавиковая), хлорметаны, хлорорганика, щелочи). По своим физико-механическим и защитным свойствам покрытия на основе композиций СНПХ соответствуют уровню аналогичных показателей широко применяемых материалов типа БЭП, ЭП-00-10, Инерта (финской фирмы ТЕKNOS), COPPON (Великобритания), Ameron (Нидерланды), Permatex (Германия). Эмали СНПХ-ЭПКЧ-700, СНПХ-ЭПТ-700, СНПХ-ЭПУР-700 рекомендуются для получения химстойких защитных покрытий по металлам в нефтедобывающей, нефтехимической отраслях промышленности, судостроении, строительстве.

Проблема коррозионного разрушения корпусных деталей и узлов погружных центробежных насосов, например, решается различными методами. Во-первых, введением в пластовую жидкость ингибиторов коррозии, которые способствуют пассивации поверхности основного металла узлов УЭЦН, то есть образованию тонкой пленки оксидов, препятствующей разрушению основного

материала. Во-вторых, заменой материалов узлов и корпусных деталей УЭЦН на новые материалы, обладающие более высокой коррозионной стойкостью. В-третьих, нанесением коррозионностойких металлических защитных покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления на основе железа. В-четвертых, нанесением металлических антикоррозионных покрытий методом электродуговой металлизации. При этом возникает значительная пористость, что требует дополнительной защиты толстым слоем вязкой пропитки. Наконец, в-пятых, применением пропиток, в том числе включающих фторосодержащие ПАВ, которые обеспечивают дополнительную коррозионную защиту и защиту теневых зон. Все перечисленные способы, применяемые для защиты от коррозии узлов УЭЦН, имеют свои недостатки [49,с.128, 61,с.5-8, 77,с.89-94, 93,с.187-192].

Следует отметить, что технические требования к полимерным покрытиям различных видов оборудования и сооружений нефтегазовой отрасли, содержащиеся в отечественных и зарубежных стандартах, не соответствует назначению покрытия, что обуславливает их низкую эффективность и необоснованные затраты на применение.

Нефтегазовыми компаниями ОАО «НК «Роснефть», ОАО «Лукойлнефть», ОАО «ТНК», ОАО «Газпромнефть», ОАО «Татнефть» и ОАО «Башнефть» при РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина (Россия) создан экспертный совет нефтегазовых компаний РФ по повышению эффективности защиты нефтегазового оборудования и сооружений полимерными покрытиями, основными задачами которого являются:

- создание единой для нефтегазовых компаний базы нормативных данных, определяющих требуемое качество полимерных покрытий различного назначения;
- разработка на основе этой базы технических требований к покрытиям конкретных объектов, используемых в заданных условиях эксплуатации в течение регламентированного срока службы;
- подготовка для нефтегазовых компаний специалистов в области разработки нормативной документации, определяющей требуемое качество покрытия конкретного объекта, и контроля обеспечения этого качества на различных стадиях жизненного цикла объекта с покрытием;
- оказание научно-технической помощи предприятиям, осуществляющим изоляцию различных объектов нефтегазовой отрасли полимерным покрытием, в освоении выходного контроля качества покрытия в соответствии с разработанной нормативной документацией;
- организация независимой сертификации покрытий различных объектов нефтегазовой отрасли в Системе добровольной сертификации топливно-энергетического комплекса «ТЭКСЕРТ»;
- организация проведения технической экспертизы качества производства на предприятиях, осуществляющих изоляцию объектов нефтегазовой отрасли полимерными покрытиями.

Решение этих задач позволит создать единую систему управления

процессами разработки технических требований к покрытию конкретного объекта и обеспечения этих требований на стадиях проектирования, производства и эксплуатации объекта с покрытием. Подобная система управления позволит существенно повысить эффективность защиты нефтегазового оборудования и сооружений полимерными покрытиями [169].

#### *Выводы из аналитического обзора*

1 Нефтегазовая отрасль занимает одно из первых мест в промышленности по затратам, связанным с коррозией и эрозией металла. Ускоренный коррозионный износ погружного оборудования для добычи нефти и насосно-компрессорных труб приводит к необходимости останавливать скважинное оборудование, производить его подъем, замену и обратный спуск.

2 Неблагоприятными факторами для наружной поверхности погружного оборудования и нефтепромысловых труб являются агрессивная почва, кислород воздуха, блуждающие токи. В настоящее время продукция нефтедобывающих скважин характеризуется высокой степенью обводненности, наличием растворенных в воде углекислого газа и сероводорода, а также наличием коррозионно-активных микроорганизмов. Наличие в добываемой нефти воды и коррозионно-активных компонентов, таких как сероводород и углекислый газ, значительно повышает коррозионную агрессивность транспортируемых сред. Поэтому необходимость защиты оборудования, наружной и внутренней поверхности труб от коррозии очевидна.

3 Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, изменением состава металла, изоляцией поверхности металла от окислителя, снижением концентрации окислителя и др. Выбор того или иного способа определяется его экономичностью и эффективностью в каждом отдельном случае, при этом для повышения эффективности защиты допускается одновременное использование двух и более методов.

4 Существует большое количество современных антикоррозионных покрытий трубопроводов заводского и трассового нанесения, каждое из которых имеет свои преимущества, недостатки, области применения. Однако сделать выбор в пользу только одного покрытия, которое бы отвечало всем предъявляемым требованиям и обеспечивало эффективную защиту трубопроводов от коррозии при различных условиях, невозможно.

5 Используемые изоляционные покрытия, применяемые для погружного оборудования и для подземных магистральных трубопроводах должны удовлетворять следующим основным требованиям: обладать высокими диэлектрическими свойствами; быть сплошными; обладать хорошей адгезией к металлу трубопровода; быть водонепроницаемыми, механически прочными, эластичными и термостойкими. Конструкция покрытий должна допускать возможность механизации их нанесения на оборудование и трубы, а используемые материалы должны быть недорогими, недефицитными и долговечными.

6 Изоляция поверхностей трубопроводов тонкослойными полимерными

покрытиями является одним из перспективных направлений по повышению надежности и эффективности работы нефтяного оборудования. В изделиях с полимерным покрытием удачно сочетаются прочность и жесткость, присущие металлам с химической стойкостью, износостойкостью и рядом других специальных свойств, характерных для полимеров. Полимерные покрытия с каждым годом все более широко применяются в нефтяной и газовой промышленности.

7 Полимерные покрытия защищают поверхности оборудования от коррозионного воздействия эксплуатационных сред, предотвращают образование на них отложений парафинов и солей, защищают оборудование от гидроабразивного и эрозионно-механического износа, снижают гидравлические потери, повышают герметичность разъемных неподвижных соединений, уменьшают металлоемкость конструкций. Покрытия позволяют снизить трудоемкость ремонта, уменьшить расход запчастей, легированных сталей, цветных металлов и сплавов.

8 Несмотря на то, появляются новые изоляционные материалы, новые технологии и оборудование для нанесения защитных покрытий на трубы в заводских и трассовых условиях, коррозия продолжает наносить вред и усложнять эксплуатацию трубопроводов. Это связано как с несовершенством технологий, так и с тем фактом, что становятся все более жесткими условия строительства и эксплуатации трубопроводов. Все это требует повышение эффективности защитных покрытий, путем совершенствования материалов и технологий для создания защитных полимерных покрытий.

9 Применение систем покрытий и материалов, обеспечивающих комплексное решение проблем коррозии нефтепромыслового оборудования и формирования различного вида отложений, обеспечивает повышение эффективности работы нефтедобывающих предприятий и снижение затрат на добычу нефти. Изменение условий эксплуатации скважинного оборудования, состава и свойств продукции скважин, применение значительного количества химреагентов, а также появление новых классов и типов защитных покрытий, предопределило необходимость дальнейшего изучения проблемы повышения эффективности работы нефтепромыслового оборудования с использованием защитных антикоррозионных покрытий.

## **2 Подбор сырья, объектов и методов исследования для получения покрытий**

### **2.1 Выбор направления исследования, его обоснование, методы решения задачи и их сравнительная оценка**

Сделать выбор в пользу только одного покрытия, которое бы отвечало всем предъявляемым требованиям и обеспечивало эффективную защиту любого нефтепромыслового оборудования от коррозии при различных условиях, невозможно. Учитывая, что в изделиях с полимерным покрытием удачно сочетаются прочность и жесткость, присущие металлам с химической стойкостью, износостойкостью и рядом других специальных свойств, характерных для полимеров, все наши исследования направлены на получение композиционных полимерных покрытий. Полимерные покрытия с каждым годом все более широко применяются в нефтяной и газовой промышленности, их можно применять и для трубопроводов, и для оборудования различного назначения. Полимерные покрытия защищают поверхности оборудования от коррозионного воздействия эксплуатационных сред, предотвращают образование на них отложений парафинов и солей, защищают оборудование от гидроабразивного и коррозионно-механического износа, снижают гидравлические потери, повышают герметичность разъемных неподвижных соединений, уменьшают металлоемкость конструкций. Покрытия позволяют снизить трудоемкость ремонта, уменьшить расход запчастей, легированных сталей, цветных металлов и сплавов. Для нанесения используют специально подобранные системы изоляционных материалов: порошковые эпоксидные краски, адгезионные полимерные композиции, композиции термостойкого стабилизированного полиэтилена низкой, высокой и средней плотности. При нанесении композиционных полимерных покрытий на российских предприятиях применяются исключительно импортные изоляционные материалы: порошковые эпоксидные краски поставки фирм "3M" (США), "BASF Coatings" (Германия), "BS Coatings" (Франция), "DuPont" (Канада); композиции адгезива и полиэтилена поставки фирм "Borealis", "Basell Polyolefins" (Германия), "Atofina" (Франция) и др. В Казахстане подобные материалы не производятся. На мировом рынке имеется достаточно широкий ассортимент изоляционных материалов, но производства большинства из них базируются на импортном сырье [170, 171].

Необходимость успешно конкурировать с зарубежными аналогами вызывает необходимость совершенствования и расширения ассортимента полимерных композиций, применяемых для защиты оборудования от коррозии. Один из путей решения этой задачи – разработка новых материалов на базе отечественного сырья. Получение полимерных материалов с заранее заданными свойствами весьма актуально. Для того чтобы полимер стал материалом, в большинстве случаев в него необходимо вводить различные химические добавки, улучшающие его химические свойства, термо- и светостабильность, атмосферо- и погодоустойчивость, водостойкость.

Необходимо отметить, что, несмотря на значительный рост производства стабилизаторов полиэтилена и расширение их ассортимента, существующие в настоящее время ингибиторы свободно-радикальных процессов в той или иной мере не удовлетворяют все возрастающим требованиям современной промышленности полимерных материалов. В связи с этим поиск более эффективных и доступных ингибиторов термо- и фотоокислительной деструкции полимерных материалов является одной из актуальных задач современной химии полимеров. Одними из доступных и эффективных компонентов для получения антикоррозионных составов являются побочные продукты переработки хлопкового масла, гудроны дистилляции жирных кислот, соапстоки и получаемый из него, так называемый технический госсипол и его производные [172]. У госсипола имеются реакционноспособные группы, которые могут участвовать в свободно-радикальных процессах. С учетом этого необходимо исследовать возможность и эффективность применения госсипола для стабилизации полиэтилена и других материалов. Необходимо также исследовать свойства хлопкового гудрона как одного из компонентов композиционного полимерного покрытия. Анализ литературных данных показал, что существует возможность путём подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств, которые можно будет использовать для защиты нефтепромыслового оборудования и нефтегазопроводов от коррозии в агрессивных высокоминерализованных средах.

## **2.2 Объекты исследования**

Ниже приведен перечень основных материалов, отобранных для исследований сырья для получения покрытий различного назначения и экспериментальной проверки рабочих гипотез по совместимости компонент в отдельном составе и различных составов в многослойном покрытии.

1 Хлопковый гудрон [172,с.66-72] – это однородная вязкотекучая масса от темно-коричневого до черного цвета. В хлопковом гудроне (ХГ) содержится от 52 до 64% сырых ЖК и их производных, остальная часть - продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращений, образующиеся при извлечении масла, главным образом, в процессе дистилляции ЖК из соапстоков. В ХГ обнаружено 12% азотсодержащих соединений, 36 - 40% продуктов превращения госсипола. Наряду со свободными, также присутствуют связанные жирные кислоты в составе ди- и триглицеридов. Нами в процессе работы был использован ХГ состава: 98,29% органических веществ; 1,71% неорганических веществ; 100% эфирорастворимых веществ; кислотное число равно 68,5 мг КОН; иодное число - 97; число омыления - 200мг КОН/г; эфирное число - 135мг КОН; гидроксильное число - 91%; ЖК, высвобождаемые при омылении - 64%; 38% нежирных веществ; 0,2165% фосфора (в пересчете на  $P_2O_5$ ); 8,78% кальция в кальциевых солях ХГ. Хлопковый гудрон хорошо

растворим в спиртах, диоксане, ацетоне, диэтиловом эфире, этилацетате, дихлорэтане, феноле, пиридине, растительном масле. Температура плавления ХГ колеблется в основном в пределах 100–214<sup>0</sup>С. Это объясняется тем, что ХГ – это сумма соединений, сложных по составу, соединение нестойкое, легко подвергается окислению. ХГ также содержит некоторое количество изомеров токоферолов, которые при омылении локализуются в неомыляемой части. При экстракции токоферолы переходят в уайт-спиртовую вытяжку. Содержание их в первоначальной смоле (гудроне) составляет 50-60мг%. В кубовом остатке, при спиртовой экстракции из неомыляемой части хлопкового гудрона после отгонки растворителя содержание их составляет – 3000-3500 мг% [172,с.63-66]. АО "Шымкентмай", расположенное в Шымкенте, предлагает к реализации свыше 10 тысяч тонн смолы, запасы которой в связи с производством хлопкового масла ежегодно пополняются.

2 Технический госсипол (ТГ). Химическая формула госсипола  $C_{30}H_{30}O_8$  (2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-триокси-8-нафталальдегид) была выведена Кларком. Госсипол – коричневое, твердое при комнатной температуре вещество, нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей: метанол, этанол, ацетон, этил ацетат, хлороформ, фенол и др. Госсипол в природе существует в двух энантиомерных формах: (+) левовращающей положительной и (-) правовращающей отрицательной. В растениях хлопчатника госсипол содержится в виде смеси обоих стереоизомеров. Наличие альдегидных групп и фенольных гидроксильных групп в молекуле госсипола обуславливает его весьма высокую реакционную способность [172,с.88, 173], что делает возможным получение многочисленных производных на его основе и предполагает значительное расширение возможностей его использования, т.к. из-за химической природы госсипола он не способен мигрировать, улетучиваться и экстрагироваться растворителем из композиционных материалов. Госсипол и некоторые его производные весьма активные ингибиторы радикальных реакций (окисление, полимеризация и пр.), при этом важно отметить, что эффективные концентрации госсипола значительно ниже его токсического уровня [172,с.101]. Ингибирующее действие госсипола обусловлено присутствием четырех гидроксильных групп в положении 6,6' и 7,7'. Гидроксильные группы в положении 1 и 1' относительно инертны. Альдегидные группы в молекуле госсипола усиливают эффект ингибирования. Блокирование нафтоловых гидроксильных групп в молекуле госсипола этерификацией значительно ухудшает его свойства как ингибитора свободнорадикальных реакций.

3 Минеральные наполнители. Для получения композиционных материалов на основе полиэтилена были исследованы тальк, сульфат бария, асбестовые волокна, карбонат кальция, базальтовая чешуя, полевопашпат, перлит, барит, чешуйки слюды, волластонит, монтмориллонит и технический углерод и др.

4 Вермикулит вспученный - минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру.

5 Дибутилфталат - пластификатор [174].

6 Сэвилен - сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030) [174,с.540].

7 Бутадиен – нитрильный синтетический каучук марки СКН-18ПВХ-30,1 группа (ТУ 38.103213-2006) [174,с.42].

8 Гидрохлорид гуанидина (ГГХ) - марки «х.ч» [174,с.78].

9 Акрилат гуанидина синтезировали в лаборатории по нижеописанной методике [174,с.22].

10 Высокодисперсный цинковый порошок, полученный методом физического осаждения из паровой фазы, с массовой долей частиц от 4 до 12 мкм - не менее 55 мас.%, массовой долей частиц с размером более 20 мкм - не более 15 мас.%.

11 Органосилоксановый каучук - полиорганосилоксановые блок-сополимеры общей формулы  $\{[R^1SiO_{1,5}]_a[R_2(OH)SiO]_b, [R^3R_4SiO]_c\}_n$ , с содержанием ОН-групп от 0,2 до 4,0 мас.% и мол.% отношением  $R^3R^4SiO$  звеньев к  $R^1SiO_{1,5}$  0,850 - 10,000 соответственно, где  $R^1, R^2, R_3, R_4$  - алифатические, радикалы с 1-6 атомами углерода, фенил, n - целое число от 30 до 360, c=1, a=0,019-3,760, b=0,008-0,240.

12 Раствор эпоксидной смолы Э-41 (ТУ 6-10-507-76) в ксилоле и кремнийорганический отвердитель АСОТ-2 (ТУ 6-02-1250-83).

13 Лак этиноль (ТУ 1267 - 57) с удельным весом 950 кг/м<sup>3</sup>.

14 НМПЭ (низкомолекулярный полиэтилен) (ТУ 6-05-1837-82) - нетоксичный побочный продукт производства полиэтилена высокого давления (низкой плотности), гидрофобное вещество от белого до серого цвета, обладающее высокой адгезией к различным материалам - бумаге, дереву, металлу, керамике [174,с.318].

15 Таурит (коксуский шунгит) – природный наноструктурированный композит, состоящий в основном из углеродистого вещества, минералогически близкого к графиту, и микрокристаллического кремнезёма. Шунгиты Коксуского месторождения относятся к шунгитистым породам по содержанию углерода (до 20%, среднеуглеродистые). Они пригодны для создания экологически чистых технологий, так как сами являются экологически чистым сырьем (например, по радиоактивности и содержанию токсичных примесей). Согласно заключению РК СЭС (№71, №41-10/11-69,2003) удельная эффективная радиоактивность – средняя (при норме по НРБ – 99370 Бк/кг) составляет 210,9 Бк/кг. Образцы отнесены к первому классу радиационной опасности на уровне обычного минерального сырья. Согласно заключению РСЭС №41-10/11-633, образцы тауритов безопасны и соответствуют гигиеническим требованиям. Коксуские шунгиты марок ТС (таурит сланцевый) и ТК (таурит карбонатный) имеют усредненный химический состав макрокомпонентов, соответственно, %: С - 1,0-16,0 и 4,5- 18,0; SiO<sub>2</sub> - 50,0-75,0 и 29,0-42,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,0-13,0 и 5,0-9,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,0-4,0 и 2,0-5,0; K<sub>2</sub>O - 1,0-2,0 и 1,5-3,0; СаО - 0,2-6,0 и 20,0-32,0; Na<sub>2</sub>O - 0,2-0,5 и 0,2-0,7; MgO - 0,71 и 2,32; TiO<sub>2</sub> - 0,2-0,5 и 0,2-0,5; Mn - 0,1 и 0,08; Ва- 0,06 и 0,08; Zr - 0,05 и 0,05; Sr - 0,04 и 0,05; V- 0,015 и 0,015; В - 0,01 и 0,02; микрокомпонентов, ppm: Zn - 60 и 40; Ni - 50 и

30; Y - 50 и 30; Sc - 50 и 40; P- 40 и 30; Cr- 40 и 40; Co - 25 и 15; Mo- 20 и 2; Li - 20 и 20; Pb 15 и 10; Cu - 10 и 40; Nb - 8 и 8; Ga - 8 и 5; Sn - 4 и 2; Be - 3 и 4; W - 3 и 3; Bi - 1 и 0,5; As - 1 и 1. Как видно из вышеперечисленного состава, в составе шунгитов токсичных примесей или их опасных концентраций нет. Наноструктура шунгита определяет его специфические свойства: сорбционные, каталитические, восстановительные (антиоксидантные), способность к саморегенерации. Коксуский шунгит обладает высокой прочностью, плотностью, химической стойкостью по отношению к неорганическим кислотам и многим растворителям. В термических условиях шунгит негорюч, отнимает кислород из силикатных минералов, проявляя «антиоксидантные» свойства. Водные суспензии шунгитов имеют рН: ТС различных фракций - 8,3–8,8; ТК - 6,0–10,0; ТКС (смесь марок ТС:ТК = 1:1) -8,4–8,8. Объемная насыпная плотность 1170–1200 г/дм<sup>3</sup>. В настоящее время авторами работ [175-179] проведена научная оценка результативности природоохранных мероприятий, проводимых предприятиями РК, и широко исследована возможность применения таурита в решении задач по устойчивому развитию природно-промышленных комплексов. Месторождение Коксу с запасами более 600 млн. тонн находится в Казахстане в Алматинской области [175,с.110, 176,с.40-41, 177,с.202].

16 Дициандиамид представляет собой бесцветные кристаллы без запаха со специфическим горьковатым привкусом, хорошо растворяется в теплом эфире и, особенно, в горячей воде, относительно растворим в спирте и жидком аммиаке, не растворим в бензоле и холодном эфире. По химическим свойствам дициандиамид подобен цианамиду. Температура плавления - 209°C, плотность - 1,405 г/см<sup>3</sup>. Дициандиамид представляет очень большой интерес как скрытый отвердитель, позволяющий создавать высокопрочные однокомпонентные эпоксидные клеи с длительным сроком хранения. Его применяют в качестве отвердителя «горячего» отверждения эпоксидных смол при производстве пластических масс, дициандиамидоформальдегидных смол, лаков, тканей, цианистых соединений, солей гидразина. Используется в производстве биоогнезащитных древесноволокнистых плит для пропитки дерева в противопожарных целях [174,с.205].

17 Трихлорпропилфосфат - полный эфир ортофосфорной кислоты и хлорпропилового спирта с молекулярной массой 327,56. Основной антипирен в пенополиуретановой промышленности, используется во всех стандартных рецептурах. Позволяет достичь класса горючести ГЗ [174,с.602].

18 Нитрид бора - бинарное соединение бора и азота. Это нетоксичное, инертное вещество, не смачиваемое большинством расплавленных металлов и не взаимодействующее со многими химическими реагентами. Нитрид бора нашел широкое применение в реакциях промышленного органического синтеза и при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, как средство для тушения возгораний. Из нитрида бора изготавливают высокоогнеупорные материалы, проявляющие как

полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. Нитрид бора одновременно превосходный электрический и тепловой изолятор, поэтому он является единственным материалом для применения в электронных приборах специального назначения. Нитрид бора широко применяется в качестве высокотемпературной смазки и в качестве разделяющей среды в разнообразных процессах с керамикой, металлами и стеклом. Нитрид бора гексагональной модификации применяют как электроизоляционную тепловую защиту печей с индукционным обогревом, в качестве составной части теплозащитных материалов, для изготовления высокотемпературных электроизоляционных материалов, материалов с высокой стойкостью [174,с.312].

19 В качестве агрессивных жидкостей в коррозионных испытаниях использовали кислоты ОАО «Галоген», представляющие собой соляную (HCl-20,30 – 22,90% + HF- 0,01 – 0,18%, ТУ 6-01-04689381-85-92) и смесь соляной и фтороводородной кислот различной концентрации (HCl – 23,00 – 26,86% + HF-5,37 – 6,00% ТУ 6-02-14-13-91). Для исследований скорости коррозии стали в коррозионных средах, используемых при кислотных обработках скважин, данные кислоты разбавляли водой до 15%-ной концентрации.

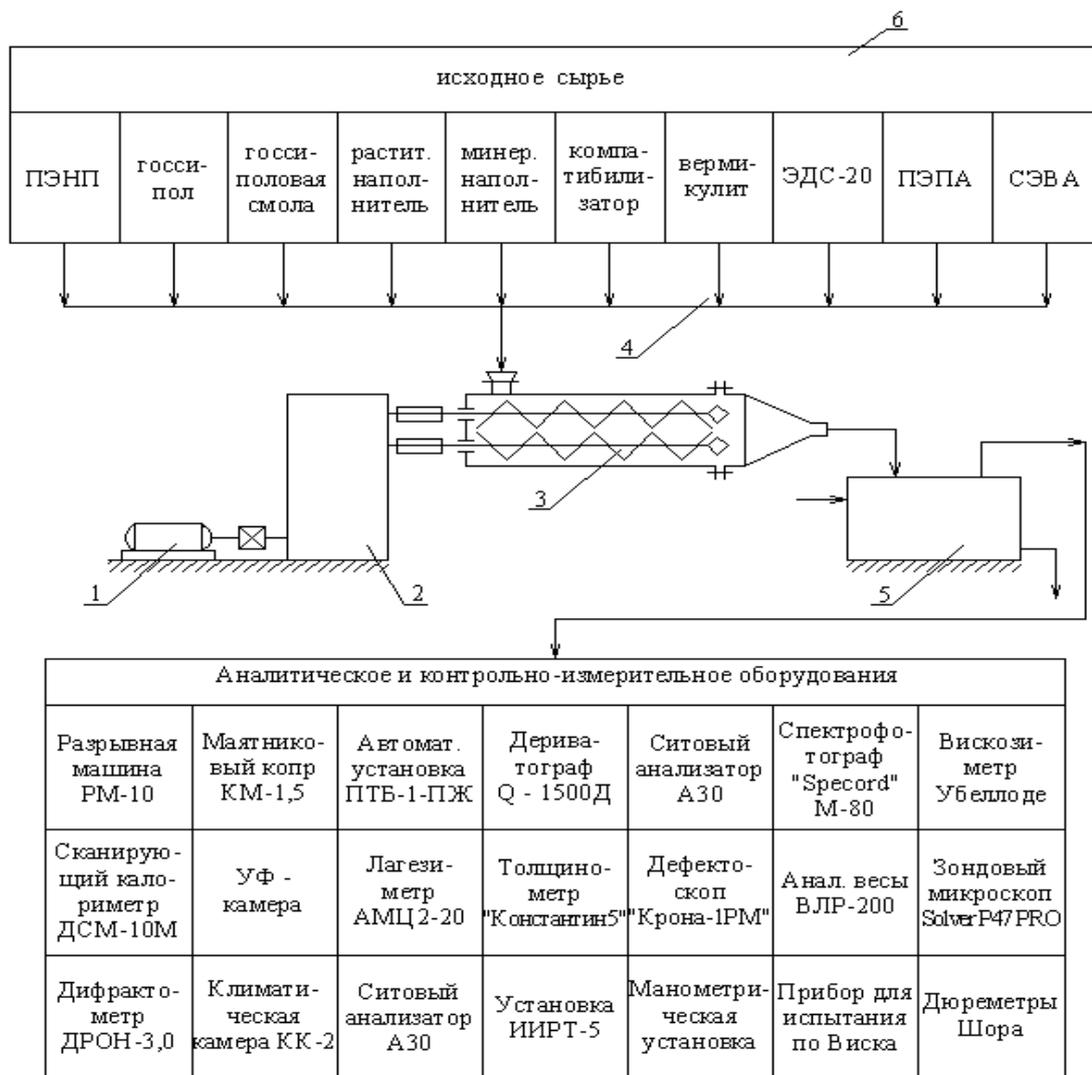
### **2.3 Выбор и разработка методик и установок**

Данный раздел работы посвящен экспериментальной базе, состоящей из лабораторного и технологического оборудования, объектов и программ исследования, физических, физико-технологических, химических, биологических методик исследования, призванных оценить свойства полученных полимеров [172,с.63-68,173, с.99-104, 180-184]. Достоверность экспериментальных данных подтверждена статистическими методами. Статистическую оценку достоверности результатов проводили по общепринятым методам с использованием компьютерных прикладных программ «MathCAD» и «Statistica» [184,с.505].

Для выполнения поставленной задачи ТГ получали из хлопкового соапстока - продукта щелочной рафинации хлопкового масла. Водно-соапсточный слой, содержащий госсиполат натрия и мыло подвергали разложению в специальной емкости, куда подается рассчитанное количество 5%-ного раствора серной кислоты. При этом рН доводится до 4,5-5,0. Образующиеся госсипол и жирные кислоты всплывают на поверхность. Влажная смесь госсипола и жирных кислот направляется на осадочную центрифугу. Далее для отделения жирных кислот от госсипола проводилась экстракция при интенсивном помешивании бензином при гидромодуле 1:1, затем смесь отстаивается. В результате образуется три слоя: нижний водный слой, верхний слой – раствор жирных кислот, средний слой – госсипол, нерастворимый ни в воде, ни в бензине. Сушку госсипола ведут при температуре 60-65<sup>0</sup>С. Высушенный госсипол проверяется на показатели технического госсипола.

Полимерные композиции получали смешением в расплаве в лабораторном настольном многофункциональном двухшнековом экструдере UR-ТС с модульными шнеками и модульным цилиндром, принцип работы которого

полностью соответствует технологическому процессу на производственной линии. Весь комплекс включает в себя экструдер с дозаторами, охлаждающую ванну и гранулятор. Схема лабораторной установки приведена в соответствии с рисунком 2. Двухшнековый экструдер состоит из цилиндра 1, двух шнеков 2, механической передачи 3 и электродвигателя 4. В двухшнековых экструзионных машинах могут быть совмещены операции смешения, пластикации, а если это требуется, то и окрашивания массы.



1 - электродвигатель, 2 - механическая передача, 3 – шнеки, 4 – распределительный механизм для подачи исходного сырья, 5 - охлаждение композита, 6 – бункеры для исходного сырья

Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для получения композитов методом экструзии

Для определения качества внешнего полиэтиленового покрытия использовали методы, рекомендованные ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена»:

- толщину покрытия определяли толщиномером для измерения толщины ферромагнитных покрытий на ферромагнитной подложке «Константа К5»;
- диэлектрическую сплошность покрытия определяли искровым дефектоскопом постоянного тока «Крона-1РМ»;
- адгезию покрытия к стали определяли с помощью адгезиметра АМЦ 2-20;
- стойкость покрытия к катодному отслаиванию при 20, 40 и 60°С, прочность покрытия при ударе, переходное сопротивление покрытия в 3% растворе NaCl при 20°С, сопротивление пенетрации (вдавливанию) определяли по методике, изложенной в ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии»;
- прочность и относительное удлинение при разрыве отслоенного покрытия при различных температурах и относительное удлинение отслоенного покрытия после 1000 ч испытаний на воздухе при 100°С определяют по ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение»;
- стойкость покрытия к растрескиванию определяют по методике ГОСТ 13518-68 «Пластмассы. Метод определения стойкости полиэтилена к растрескиванию под напряжением»;
- стойкость покрытия к воздействию УФ радиации определяют согласно ГОСТ 16337-77 «Полиэтилен высокого давления. Технические условия»;
- грибостойкость покрытия определяют по ГОСТ 9.048-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» и ГОСТ 9.050-75 «Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов», ГОСТ 9.049-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

Основные свойства композиций определяли по ГОСТ: физико-механические методы испытаний на растяжение по ГОСТ 11262-80, теплостойкость по Вика (ГОСТ 15088-83), твердость по Шору (ГОСТ 24621-91), ударная вязкость по Изоду (ГОСТ 19109-84), текучесть расплава термопластов по ГОСТ 11645-73, адгезия по ГОСТ 15140-78, модуль упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 14236-81.

Для проведения механических испытаний методом прессования при температуре 160°С и давлении 10 МПа в течение 10 мин готовили пленки толщиной 1 мм. Испытания выполняли на разрывной машине «Инстрон-1122» в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин и комнатной температуре.

Деформационно-прочностные свойства композиций определяли на установках «Инстрон» и маятниковом копре КМ-1,5.

Термомеханические исследования проводили на трехканальной автоматической установке ПТБ-І-ІІЖ.

Изменение массы, скорости изменения массы и величины тепловых эффектов при нагреве образцов изучалось методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа системы «Паулк – Паулик - Эрдей»

фирмы MOM марки Q - 1500D. Условия эксперимента: навеска – 200 мг; среда – воздух; интервал нагрева – до 5000С; скорость нагрева ( $V_m$ ) – 100°С/мин. Относительная ошибка не превышает 1%. Анализ термостабильности индивидуальных полимеров и их смесей проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (фирма NETZSEH, Germany) в диапазоне температур 30–560°С при скорости изменения температуры 10°С/мин в среде аргона (скорость продувки 10 мл/мин), масса образцов примерно 10 мг.

Для изучения фракционного состава измельченных наполнителей использовали ситовый анализатор А30 на основе вибропривода ВП-30Т и набора сит размером 300×50 мм с латунной сеткой и размерами ячейки 0,08 мм; 0,14 мм; 0,2 мм; 0,25 мм; 0,5 мм. В связи с тем, что частицы волластонита имеют неправильную форму, и мельчайшие частицы, которые могут проходить в ячейки сита, должны быть оценены особенно тщательно. Поэтому для оценки гранулометрического состава волластонита использовали комплексную методику, основанную на методе ситового анализа, методе седиментации и методе оптической микроскопии. Оптический микроскоп позволяет наблюдать действительные частицы, их размеры и форму. Использование комплексных методов анализа позволило определить отношение длины к диаметру частиц ( $l/d$ ) [190].

Физико-химические исследования структуры и свойств композиций проводили методом Фурье-ИК-спектроскопии в ближнем (Antaris II ф. Thermo Scientific) и среднем (Nicolet Avatar 370 ф. Thermo Electron) диапазоне длин волн. Для изучения взаимодействия полимеров с различными наполнителями и модификаторами променяли суспензионный метод ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра “Specord” М-80 в области 400-4000 $\text{см}^{-1}$ . Исследуемые образцы тщательно растирали в агатовой ступке и далее, полученную пасту помещали между двумя пластинами (одна - из NaCl, другая – из KBr). Для записи высококачественных спектров в качестве иммерсионной жидкости в области 4000-2000 и 1500-1300 $\text{см}^{-1}$  использовали гексахлорбутадиен, в области 2000-1500 и 1300-400 $\text{см}^{-1}$  – вазелиновое масло.

Исследования реологических свойств полимерных композиций проводили на капиллярном вискозиметре Убеллоде, погруженном в термостат при 25°С. Показатель текучести расплавов определяли с помощью установки ИИРТ-5, в соответствии с ГОСТ 11645-73. Температура испытания 190°С, масса груза – 5 кг.

Плотность пленочных образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69), используя аналитические весы ВЛР-200.

Теплофизические характеристики образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-10М при скорости сканирования 8°С/мин, навеске образца 10 мг.

Стойкость полимеров к фотоокислительной деструкции в УФ-камере оценивали: 1) качественно - по декоративным свойствам визуально и по цветовому различию на спектрофотометре; 2) по изменению химической

структуры методом НПВО ИК–Фурье спектроскопии; 3) по физико-механическим свойствам. Образцы подвергали фотооблучению в соответствии с ISO 4892-1 и ГОСТ 9.708-83. Устройство для экспонирования и источник света включали в себя ксенотест 150°C с ксеноновой лампой трубчатого типа Хе 1501, светофильтры для корректировки ИК-излучения ксеноновой лампы и УФ-фильтр, входящие в комплектацию прибора. Интенсивность падающего на поверхность образцов света составляла в УФ-области 69 Вт/м<sup>2</sup>, в области полного излучения (в УФ-, видимой и ИК-областях) – 1610 Вт/м<sup>2</sup>. Общее время облучения варьировали. Для контроля интенсивности света в ходе испытаний использовали радиометр типа RADIOLUX.

Исследования рельефа поверхности проводили на зондовом микроскопе Solver P47 PRO производства компании NT MDT методом микросканирования образцов с различным соотношением компонентов. Микроскопирование проводили с помощью оптического микроскопа при увеличении 100x в проходящем свете. Микрофотографии образцов были получены с помощью цифрового фотоаппарата.

Метод рентгеноструктурного анализа предназначен для оценки степени кристалличности полимеров, в частности, кристаллизирующихся полимеров и основан на явлении дифракции рентгеновских лучей под большими углами. Съёмка образцов для записи интенсивности рефлексов и угловых параметров дифракции проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 на Cu- $\alpha$  излучении ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54178\text{\AA}$ ), напряжение 25 кВ, сила тока  $I = 20$  мА. Для определения фазового состава, образцы снимались со скоростью сканирования детектора 2 град/мин. Идентификация фазы осуществлялось с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Модификацию волластонита проводили согласно лабораторному регламенту получения слоистых силикатов, обработанных органическими катионами, разработанному на кафедре коллоидной химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова [191].

Начальную температуру деструкции определяли двумя способами: согласно стандартной методике ISO 7111 по точке пересечения касательных, проведенных к кривой потери массы на участке отсутствия потери массы, и в точке максимальной скорости потери массы образца (метод 1), и по точке кривой первой производной потери массы, принимая за температуру начала деструкции температуру, при которой скорость процесса термодеструкции достигает 0,1% потери массы образца в минуту (метод 2).

Исследование биологической активности полимерных материалов в модельных условиях осуществляется при помощи специальной экспериментальной установки - климатической камеры, в которую помещали образцы оцениваемых полимерных материалов; систем и приспособлений, обеспечивающих создание и поддержание в них на заданном уровне необходимых условий (температуры, воздухообмена и др.) и аспирационной системы для отбора проб воздуха.

Для определения совместимости использовали стандартный тест на поверхностную энергию, который состоит из 10 бутылочек по 30 мл. Используя карандаш со специальной жидкостью с определенной поверхностной энергией определяли подбором поверхностную энергию тестируемого материала. Также использовали простой способ определения степени активации поверхности: смешивали активированный порошок с таким полярным раствором как вода (у воды поверхностная энергия  $-72$  дин/см). Этот метод особенно удобен для экспресс - проверки активированности порошков (наполнителей). Если порошок хорошо диспергируется в воде, то можно с уверенностью говорить, что он активирован и поверхностная энергия не ниже  $70$  дин/см. Использовали также и другие жидкости для экспресс-анализа поверхностной энергии активированного материала. Кроме того с этой целью проводили исследования процессов термодеструкции отдельных компонентов покрытия, сформированного из различных модифицированных материалов, подобранных ранее по другим критериям, например, таким как «близость значений поверхностной энергии». Проведение эксперимента предполагало не определение поверхностной энергии в окончательном виде, а получение значений некоторых энергетических констант, которые позволили бы определить значение энергии поверхностного слоя, как своеобразного показателя совместимости [192].

Оценку кислотной, основной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии отвержденных полимеров проводили с учетом величин неполярной компоненты Лифшица - Ван Дер Ваальса, которая практически идентична дисперсионной компоненте в подходе, предложенном в работе [193] Методы приготовления композиционных короноэлектретов. Для взвешивания гранулированных полимеров и порошкообразных наполнителей использовались технические весы AND HL-100. Качество распределения и размер частиц наполнителя в полимерах изучалось под оптическим микроскопом, согласно ГОСТ Р ИСО 18553-2013. Полимерные композиции получали смешением полимеров друг с другом или полимеров с наполнителем на лабораторных микровальцах ВК-4 с регулируемым электрообогревом. Скорость вращения валков  $12,5$  м/мин, фрикция  $1:1,2$ . Вальцевание производили в течение  $300$  секунд. Образцы изготавливали в виде пластинок толщиной  $0,5$ мм прессованием на гидравлическом прессе ПГ-60 в соответствии с ГОСТ 12019-66. Технологические параметры прессования: температура прессования  $170-210^{\circ}\text{C}$ , давление прессования  $15$ МПа, время предварительного нагрева  $10$  мин, время выдержки под давлением  $5$  мин, время охлаждения –  $5$  мин. Экструзия полимеров с наполнителями и добавками осуществляли в расплаве в лабораторном настольном многофункциональном двухшнековом экструдере UR-ТС с модульными шнеками и модульным цилиндром.

Электреты получали методом коронного разряда. Для этого отпрессованные пластинки из композитов различного состава помещали в термошкаф, нагретый до температуры  $100^{\circ}\text{C}$ , и выдерживали  $10$  минут. После этого образцы перекладывали в коронирующую ячейку с электродом,

состоящим из 225 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 64 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Охлаждение образцов проводилось в поле отрицательного коронного разряда при напряжении 35 кВ и времени поляризации 30 секунд. Была также использована технология получения электретов, совмещающая процессы экструзии и поляризации в коронном разряде по методу [194].

Оценку защитных свойств смазок и других тонкопленочных покрытий проводили по ГОСТ 9.054-90 «Единая система от коррозии и старения. Материалы консервационные: масла, смазки и нефтяные ингибированные тонкопленочные покрытия. Методы ускоренных испытаний». ГОСТ устанавливает пять методов оценки эффективности защитных свойств смазочных материалов, применяемых при повышенных относительной влажности воздуха и температуры: при повышенных относительной влажности воздуха и температуры и при содержании в воздухе сернистого газа; в атмосфере солевого тумана; в условиях образования агрессивного электролита; в условиях контакта с морской водой. В таблице 1 приведена краткая характеристика условий проведения ускоренных испытаний защитных свойств смазочных материалов стандартными методами.

Таблица 1 - Краткая характеристика условий проведения ускоренных испытаний

Метод	Условия проведения испытаний
При повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха: - без конденсации - с периодической конденсацией влаги на образцах - с постоянной конденсацией влаги на образцах – термовлагокамеры (гидростат Г-4)	Температура 40°C и относительная влажность 95% Испытания циклические: металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, выдерживали 7 ч. при температуре 40°C и относительной влажности 95% и 17 ч. естественное охлаждение до температуры 20°C. Температура 49°C и относительная влажность 100%. Продолжительность испытаний устанавливалась нормативно-технической документацией на консервационный материал
При повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха и воздействии сернистого ангидрида с периодической конденсацией влаги на образцах	Испытания циклические: металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, подвергали воздействию сернистого ангидрида в концентрации 0,015% при температуре 40°C и относительной влажности воздуха 95% в течении 7 ч. и 17 ч. естественное охлаждение до температуры 20°C
При воздействии солевого тумана	Металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, подвергали воздействию 5%-ного раствора хлористого натрия при температуре 35°C
При постоянном погружении в электролит	Металлические пластинки, покрытые смазочным материалом, выдерживали не менее 20 ч. при комнатной температуре в электролите следующего состава: магний хлористый - 11 г/л, кальций хлористый - 1,2 г/л, натрий сернокислый - 4,0 г/л, натрий хлористый – 25 г/л

Консервационные составы готовили смешиванием компонентов, взятых в

определенных количествах с нагревом при необходимости до 70-100°C до получения однородного состава.

Содержание воды в составах определяли по методу Дина-Старка в соответствии с ГОСТ 2477-65; механических примесей - по ГОСТ 6370-83; фактических смол - по методу Бударова в соответствии с ГОСТ 8489-85, используя прибор типа ПОС в комплекте; наличие водорастворимых кислот и щелочей - по ГОСТ 6307-75.

Вязкость составов определяли: кинематическую - в соответствии с ГОСТ 33-82, используя вискозиметр типа ВПЖ, точность термостатирования  $\pm 1^\circ\text{C}$ ; условную - по ГОСТ 6258-85, используя вискозиметр типа ВУ. Условную вязкость определяли вискозиметром ВЗ-246, сопло 4 мм, по ГОСТ 8420.

Смазывающие свойства консервационных материалов изучали на четырехшариковой машине трения КТ-2 в соответствии с ГОСТ 9490-75. Смачивающую способность оценивали по краевым углам смачивания по расчетной методике, в основе которой лежит измерение радиуса растекания капли на металлической поверхности, а также с помощью прибора «EA8Y DROP» с использованием программного обеспечения «Tangent Method-1» и «Circle Fitting».

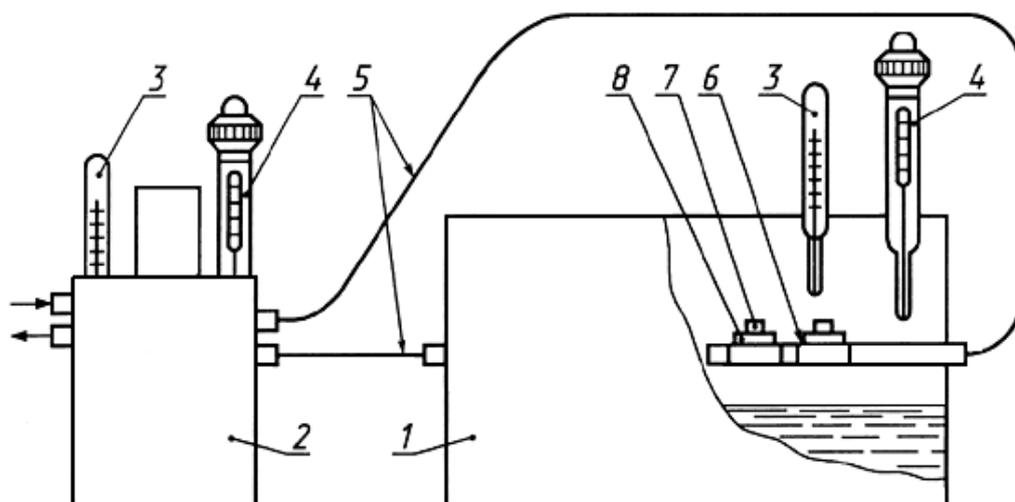
Оценку адгезионно-когезионного взаимодействия консервационных материалов проводили по силе отрыва шлифованного стального диска (диаметром 16 см, толщиной 4 мм, предварительно обезжиренного ацетоном и этиловым спиртом) от консервационного материала с помощью лабораторных аналитических весов рычажного типа.

Время высыхания красок определяли по ГОСТ 19007, адгезию покрытия к металлической поверхности оценивали по ГОСТ 15140 (метод 2), прочность при ударе определяли по ГОСТ 4765. Эластичность покрытия при изгибе определяли по ГОСТ 6806. Плотность краски определяли по ГОСТ 28513. Массовую долю нелетучих веществ определяли по ГОСТ 17537. Стойкость покрытия к статическому воздействию жидких сред оценивали по ГОСТ 9.403 (метод А). Образцы испытывали в 25%-ных растворах серной кислоты по ГОСТ 367-73 и гидроокиси натрия по ГОСТ 4328-77. Термостойкость определяли по ГОСТ 6-10-422-78, стойкость в условиях повышенной температуры в присутствии хлористого натрия - по ИСО 4623.

При анализе качества покрытий-смазок использовали методы контроля по ГОСТ 9.054-75 ЕСЗКС «Единая система защиты от коррозии и старения. Консервационные масла, смазки и ингибированные пленкообразующие нефтяные составы. Методы ускоренных испытаний защитной способности». Были использованы четыре метода испытаний: при повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха, без конденсации, с периодической или постоянной конденсацией влаги; при повышенных значениях относительной влажности и температуры воздуха и воздействии сернистого ангидрида с периодической конденсацией влаги; при воздействии соляного тумана; при постоянном погружении в электролит.

Кинетику массопереноса воды исследовали в герметичных эксикаторах с

постоянной заданной относительной влажностью воздуха ( $H = 70-100\%$ ), в том числе в атмосфере сернистого газа, создаваемой посредством специальной лабораторной установки, схема которой приведена на рисунке 3, в течение 1 - 6 часов.



1 - камера влажности; 2 - ультратермостат; 3 - ртутные стеклянные лабораторные термометры; 4 - контактные термометры; 5 - резиновые шланги; 6 - стеклянная ячейка; 7 - медная пластинка; 8 - стальная пластинка

Рисунок 3 - Схема установки для проведения испытаний покрытий-смазок

Электронно-микроскопические исследования поверхности стальных свежеработанных образцов, образцов после коррозионных испытаний в  $0,5\text{ M NaCl}$  и после расконсервации стали (удаления пленки) были выполнены на электронном микроскопе JEOL JSM-6510 с увеличением 1000-3500 раз.

Электрохимические исследования выполняли в трехэлектродной электрохимической ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами с помощью потенциостата П-5827 М. В качестве рабочих электродов использовали углеродистую, армированную в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином; вспомогательного электрода - гладкую платину; электрода сравнения - насыщенный водный хлоридсеребряный электрод.

Ускоренные коррозионные испытания для оценки защитных свойств консервационных материалов проводили по ГОСТ 9.054-75 в гигростате Г-4 с автоматическим регулированием параметров влажности и температуры, с периодической конденсацией влаги на образцах, и в  $0,5\text{ M}$  растворе хлорида натрия, по ГОСТ 9.042-75. Определение площади коррозионного поражения осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 9.041-74.

Экологическую оценку консервационных материалов давали на основании определения ХПК (химическое потребление кислорода) с помощью бихроматного метода и БПК (биохимическое потребление кислорода) в соответствии с ГОСТ 15150 и содержания растворенного кислорода

йодометрическим методом.

Электреты получали методом коронного разряда. Для этого отпрессованные пластинки из композитов различного состава помещали в термошкаф, нагретый до температуры 100°C, и выдерживали 10 минут. После этого образцы перекладывали в коронирующую ячейку с электродом, состоящим из 225 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 64 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Охлаждение образцов проводилось в поле отрицательного коронного разряда при напряжении 35 кВ и времени поляризации от 30 секунд до 5 минут. При таком режиме поляризации достигаются высокие электретные характеристики. Электретную разность потенциалов поверхности (ЭРП) измеряли компенсационным методом с помощью вибрирующего электрода по ГОСТ 25209-82. Измерение потенциала поверхности ( $V_{\text{э}}$ ), напряженности электрического поля ( $E$ ) и поверхностной плотности заряда ( $\sigma_{\text{эф}}$ ) проводили методом периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД) осуществлялось при линейном нагреве с постоянной скоростью (5°C /мин) пикоамперметром с помощью специальной измерительной ячейки с блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой. Регистрацию и визуализацию спектра ТСД осуществляли на персональном компьютере. Из кривых ТСД рассчитывали величины поляризационных зарядов. Измерение и расчет объемного ( $\rho_V$ ) и удельного поверхностного ( $\rho_S$ ) электрического сопротивления проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2-71. Для определения фазовой структуры смеси полимеров использовали метод селективного растворения. Для подтверждения возможности существования различных фаз, а также фазовых переходов в исследуемых смесях проводили оптические исследования с помощью поляризационного микроскопа.

Межфазное натяжение в системе вода/масло измеряли методом объема-веса капли на сталагмометре СТ-2, предназначенном для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ методом определения объема капель, выдавливаемых на границах: раствор – ПАВ – антиполярная жидкость или раствор ПАВ – воздух. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ определяли методом висячей капли на приборе DSA 20E KRUSS GmbH (Германия). Оценку реологических свойств растворов ПАВ проводили на ротационном вискозиметре RHEOTEST-2, работающем в режиме постоянной скорости деформации.

### **3 Разработка составов для защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии и исследование их эффективности**

#### **3.1 Антикоррозионные покрытия-смазки**

В данном техническом решении проблемы получения новых материалов для антикоррозионной защиты нефтепроводов и нефтепромыслового оборудования и утилизации отходов решаются комплексно за счет использования отходов масложирового производства – хлопкового гудрона для получения новых современных материалов. Задачи исследователей и технологов в области получения новых современных материалов для защиты от коррозии остались прежними: изучение коррозии материалов в различных условиях эксплуатации, разработка новых химически стойких конструкционных материалов, а также новых эффективных защитных покрытий. Среди последних покрытия-смазки гораздо менее популярны по сравнению с твердыми покрытиями - металлическими, силикатными, лакокрасочными и эластомерными. В тоже время наблюдается значительный дефицит антикоррозионных консервационных составов для временного хранения техники и запасных частей. Острота ситуации усугубляется отсутствием необходимой сырьевой базы, особенно в условиях многокомпонентных (часто до 8... 15 составляющих) защитных составов. Огромные технические, экономические и социальные потери дополнительно указывают на важность решения проблемы создания доступных, эффективных, характеризующихся низкой себестоимостью материалов. Для целей консервации различного оборудования и техники широко известны нефтяные смазки, в том числе ингибированные. Однако при всей их привлекательности (технологичны, дешевы, доступны) эти смазочные покрытия не могут обеспечить длительной защиты от коррозии, в том числе в атмосферных условиях, ввиду низкой адгезии и склонности к быстрому старению. В связи с этим, для получения покрытий-смазок с высокой долговечностью значительный интерес представляет низкомолекулярный полиэтилен - нетоксичный побочный продукт производства полиэтилена высокого давления. Он отличается химической инертностью, нетоксичностью, высокой температурой кипения. По степени полимеризации НМПЭ можно отнести к олигомерным продуктам. За рубежом он используется для легко снимаемых консервационных покрытий, пропитки бумаги вместо парафина, в качестве антиадгезионных слоев. В работе [195] предложено использовать НМПЭ для антикоррозионной защиты и гидроизоляции ряда строительных объектов и конструкций, требующих только антикоррозионной гидроизоляции (подземные сооружения, трубопроводы, резервуары и др.), где декоративные функции покрытия не имеют значения.

Исходя из того, что основными критериями при создании защитных материалов являются технологичность, долговечность, экономичность, безвредность для человека и окружающей среды, были сформулированы цель и задачи исследования, направленного на разработку составов для покрытий-

смазок.

Целью данного исследования является разработка эффективных составов покрытий-смазок на основе НМПЭ и ХГ и органомодифицированных слоистых силикатов, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами. Для достижения поставленной цели исследовали влияние различных минеральных наполнителей на технологические характеристики композитов, совместимость отдельных компонентов и оптимизировали составы покрытий-смазок. Эффективность консервационных материалов на предлагаемой основе во многом зависит от условий торможения электродных процессов и массопереноса ингибитора сквозь слой ХГ и других компонент состава к поверхности защищаемой конструкции. Поэтому изучение этого вопроса также является чрезвычайно важным.

Другой актуальной задачей является создание на базе отходов масложировой промышленности многотоннажных объемов антикоррозионных материалов, высокоэффективных в условиях атмосферной коррозии металлов, в том числе в жестких и особо жестких условиях. С точки зрения экологической чистоты, перспективными компонентами защитных материалов могут быть также некондиционные продукты растительного происхождения, одно из основных достоинств которых, помимо решения экологических проблем, заключается в относительной дешевизне и быстрой возобновляемости [173,с.115].

Определение технологических свойств материалов и эксплуатационно-технических свойств проводилось по стандартным методикам для битумов, лакокрасочных материалов и покрытий (пенетрация, теплостойкость, вязкость, водопоглощение, гибкость, адгезия, химическая стойкость). Атмосферостойкость покрытий в естественных условиях оценивалась на специальном стенде, в лабораторных условиях - в климатической камере при воздействии УФ-облучения, переменных температур (от - 25°C до + 60°C) и влажности. Стойкость к гидроабразивному износу определялась на специальной лабораторной установке – ЛУГАИ - 2.

### **3.1.1 Критерии подбора добавок для покрытий-смазок**

Компаундирование готовых покрытий-смазок различными модифицирующими добавками позволило получить материалы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Основные задачи, которые ставились в исследованиях при использовании модификаторов, - это повышение качества и увеличение срока службы покрытий-смазок и композиций на их основе. Анализ литературных источников позволил выбрать основные критерии подбора добавок для модифицирования свойств покрытий-смазок:

- минимальные изменения свойств (химическая и физическая стабильность) добавки при эксплуатации покрытий-смазок;
- обеспечение хорошей совместимости добавки с другими компонентами покрытий-смазок при температурах приготовления и коллоидной и

механической прочности основы;

- возможность регулирования таких свойств покрытий-смазок как интервал пластичности, рабочий интервал температур, адгезионные свойства к защищаемому материалу, устойчивость к старению и др.;

- обеспечение максимально положительного эффекта модифицирования свойств покрытий-смазок при малых концентрациях добавки;

- дешевизна, доступность, достаточные ресурсы добавки и обеспечение экологической безопасности получения и применения модифицированных покрытий-смазок.

В исследованиях для модифицирования свойств покрытий-смазок были использованы следующие модифицирующие добавки, которые позволили изменить их структуру и свойства и повысить эксплуатационные характеристики:

1 Полимерные материалы, которые при определенных концентрациях, распределяясь в основном составе, образуют самостоятельную дисперсную фазу или связывают дисперсионную среду полимерным каркасом, способны пластифицировать или структурировать смазки. В работе в качестве полимерной добавки использовали НМПЭ (ТУ 6-05-1837-82), который представляет собой нетоксичный побочный продукт производства полиэтилена высокого давления (низкой плотности), это гидрофобное вещество от белого до серого цвета, обладающее высокой адгезией к различным материалам - бумаге, дереву, металлу, керамике. НМПЭ относится к наиболее реакционно-способному классу полиолефинов, менее подверженному действию различных факторов, включая атмосферные. Состоит в основном из олефинов с прямой цепью из 10-20 атомов углерода. Стоек к действию коррозионно- и химически агрессивных сред, имеет высокую (для углеводородных продуктов) температуру вспышки (выше 250°C) и низкую зольность (менее 0,1% мас.), состоит из линейных и разветвленных молекул, содержащих ненасыщенные связи, с бимодальным молекулярно-массовым распределением в интервале от 50 до 5250. Молекулы НМПЭ, кроме скелетных  $\text{CH}_2$ -групп, содержат ненасыщенные связи (карбонильные, виниленовые и др.) и концевые  $\text{CH}_3$ -группы.

Свойства низкомолекулярного полиэтилена марки НМПЭ -2 представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Свойства низкомолекулярного полиэтилена НМПЭ -2

Наименование добавки	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура каплепадения, °С	Температура воспламенения, °С	Температура размягчения, °С	Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	Кислотное число, мг КОН/г	Внешний вид
НМПЭ -2	0,89	111	290	76	4,51	0,151	воскоподобный

В реологическом отношении НМПЭ ниже температуры плавления ведет себя как структурированная неньютоновская жидкость, что обусловлено наличием кристаллических структур, разрушающихся при течении. Лишь когда все кристаллиты расплавлены, НМПЭ проявляет ньютоновское течение однородной жидкости. Из этого следует, что оптимальная температура переработки НМПЭ должна быть несколько выше температуры плавления. НМПЭ является хорошим связующим в наполненных композициях, что обусловлено его хорошей смачивающей способностью и высокой адгезией ко всем наполнителям.

Автором работы [194,с.14] установлена практически абсолютная водостойкость и водонепроницаемость НМПЭ-2, стойкость к слабым (10%-ным) растворам кислот и щелочей. Показано, что высокое электрическое сопротивление НМПЭ-2 ( $1,4 \cdot 10^{14}$  Ом см) сохраняется при выдержке покрытий в 25%-ном растворе NaCl при 60°C в течение 30 суток. Эти свойства НМПЭ-2 в сочетании с низкой температурой хрупкости (-49°C) и хорошим смачиванием его расплавом любых сухих поверхностей (угол смачивания стали равен 30°) обеспечивают покрытиям на его основе высокую защитную способность и позволяют отнести их к покрытиям усиленного типа.

2 Минеральные наполнители. Были исследованы тальк, сульфат бария, асбестовые волокна, карбонат кальция, полевошпат, барит, чешуйки слюды, вермикулит, оксид алюминия, монтмориллонит нативный и модифицированный, волластонит и технический углерод, поскольку в результате исследований в качестве наполнителей были выбраны вермикулит, монтмориллонит и волластонит – дешевое и доступное сырье, то здесь приведены только их характеристики [196].

2.1 Вермикулит вспученный. Вермикулит - минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру. Продукт вторичного изменения (гидролиза и последующего выветривания) темных слюд биотита и флогопита. Представляет собой крупные пластинчатые кристаллы золотисто-жёлтого или бурого цвета. При нагревании из пластинок образуются червеобразные столбики или нити золотистого или серебристого цвета с поперечным делением на тончайшие чешуйки (вспученный вермикулит). Химический состав отвечает приблизительной формуле  $(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3 [(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Его основные свойства: твёрдость по минералогической шкале 1-1,5; плотность 2,4-2,7 г/см<sup>3</sup> (вспученного - 0,065–0,130 г/см<sup>3</sup>); температура плавления 1350°C; не поддаётся истиранию и по смазочным свойствам подобен графиту; при нагревании до температуры 900-1000°C вспучивается и увеличивается в объёме в 15-25 раз. Вермикулит биологически стоек: не подвержен разложению и гниению под действием микроорганизмов, не является благоприятной средой для насекомых и грызунов, а также химически инертен - нейтрален к действию щелочей и кислот [196,с.209]. Крупное месторождение вермикулита "Кулантауское" находится в Тюлькубасском районе Туркестанской области, его освоением занимается ТОО "AVENUE" с 2003 года. В 2008 году был построен цех по производству вспученного вермикулита. В данный момент предприятие

выпускает до 1500 м<sup>3</sup> готовой продукции в месяц.

2.2 Волластонит - минерал из класса силикатов, природный силикат кальция с химической формулой  $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . По запасам волластонита (56,5 млн тонн) Казахстан занимает 3-е место в мире после Китая (131 млн тонн) и Мексики (100 млн тонн). Его крупные месторождения находятся в Карагандинской, Туркестанской и Восточно-Казахстанской областях. В Южном Казахстане месторождение Ирису находится в Тюлькубасском районе в 20 км на юго-восток от железнодорожной станции Тюлькубас. Месторождение Верхнебадамское расположено в Толебийском районе, в 50 км к юго-востоку от г. Ленгер. Прогнозные ресурсы волластонита - 4 млн.т. [190,с.12, 196,с.97].

2.3 Монтмориллонит (наноглина) - глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита. Данный минерал обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные свойства. Химический состав непостоянный, сильно зависит от варьирующего содержания воды. По анализам чистых разностей устанавливаются следующие колебания (в %):  $\text{SiO}_2$  - 48-56,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 11-22,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 5 и более,  $\text{MgO}$  - 4-9,  $\text{CaO}$  - 0,8-3,5 и более,  $\text{H}_2\text{O}$  - 12-24. Кроме того, иногда устанавливаются  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и др. Структура монтмориллонита отличается симметричным сложением пачек слоев. Между "пирофиллитовыми" пакетами размещаются молекулы межслоевой воды и атомы обменных оснований Ca, Na и др. Характерно большое расстояние между пачками слоёв. Образует плотные глинистые массы. Кристаллы очень мелкие и видны только под электронным микроскопом, - обычно имеют вид неправильных листочков [196,с.201]. Его физические свойства приведены в таблице 3. В качестве наномерного наполнителя ПЭНП был использован ММТ, выделенный из бентонитовой глины Ибатинского месторождения, средний химический состав которой приведен в таблице 4. Лабораторным исследованиям подвергались бентонитовые глины из образцов, отобранных в обнажении. В таблице 3 приводятся результаты комплекса лабораторных работ гранулометрического и химического составов по пластичности глин из бентонито-земельных пластов.

Таблица 3 - Физические свойства монтмориллонитов

Показатель	Характеристика
Цвет минерала	белый, белый с сероватым оттенком, бледно-розовый, жёлтый, красный, зелёный
Прозрачность	полупрозрачный
Блеск	тусклый, матовый
Спайность	весьма совершенная по {001}
Твердость (шкала Мооса)	1 - 2
Излом	неровный
Плотность (измеренная)	2 - 3 g/cm <sup>3</sup>

Анализы химического состава показывают достаточно высокое содержание глинистых частиц и большую однородность сырья с достаточным количеством

газообразующих веществ. По пластичности, глины относятся к первому классу (по Аттербергу), по предварительным подсчетам запасы Ибатинских глин составляют 20.000 млн. тонн [196,с.194, 197].

Таблица 4 - Средний химический состав и предельные содержания окислов бентонитовой глины по месторождению Ибата

Компоненты	Содержание, %		
	начальное	исходное	среднее
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,40	0,30
MgO	0,31	1,25	0,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,16	17,20	16,10
SiO <sub>2</sub>	50,62	54,89	52,89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,08	0,04
K <sub>2</sub> O	1,46	1,71	1,52
CaO	2,25	5,26	4,92
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,41	0,33
FeO	1,99	2,77	2,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,98	6,16	5,92
п.п.п.	13,45	18,80	14,92
SO <sub>3</sub> (общ.)	0,04	0,33	0,20

Основным породообразующим минералом бентонитовых глин является ММТ (60-65%), второстепенными – гидрослюда, каолинит, замечены редкие зерна пирита. Из вредных примесей, ухудшающих стабильность глинистых растворов, на месторождении Ибата обнаружены гипс, фрагментарно отмеченный в узкой (0,2-0,3 м) зоне гипергенеза глин, непосредственно выходящих на дневную поверхность. Выделенный ММТ обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные свойства.

Известно, что основной проблемой при создании слоистосиликатных нанокомпозитов является несовместимость органической (полимер) и неорганической (слоистый силикат) составляющих композитов. Данная проблема решается использованием ОМСС. Это продукт замещения неорганических катионов в галереях слоистых силикатов органическими катионами. Для модификации ММТ нами использован 10% акрилат гуанидина (АГ). Производные метакриловой кислоты, содержащие химически активные функциональные группы, представляют собой перспективный ряд мономеров.

Из всего многообразия существующих в природе слоистых силикатов наиболее перспективной является монтмориллонитовая глина, способная в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20-250 нм. Интеркаляция в неорганические слои монтмориллонита органических соединений - превосходный путь конструирования новых органо-неорганических наноансамблей с оригинальной структурой [198-201]. Органически-модифицированные слоистые силикаты являются перспективными нанонаполнителями, которые улучшают механические свойства ряда полимеров, в которых они были диспергированы.

Многочисленные исследования подчеркивают уникальные комбинации физико-механических и термических свойств этих материалов уже при низком содержании (обычно менее 5% масс.) органоглины. Поэтому важнейшей задачей при получении полимерных нанокомпозитов, образующихся за интеркаляции полимерных цепей в межслоевые пространства слоистого силиката, является создание органофильных слоев в межслоевых пространствах глины. Для модифицирования глины обычно используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые предварительно адсорбируют на поверхности глины. В работе [202] впервые изучены особенности органомодификации базальных поверхностей Са- и Na-форм монтмориллонита акрилатом и метакрилатом гуанидина, а в работах [56,с.301-303, 57,с.15] проведены исследования термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина и новых органоглин для получения полимерных нанокомпозитов с регулируемыми свойствами. Синтез акрилата гуанидина проводили по методике [203].

3 В качестве компатибилизатора был использован сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030). Сэвилен представляет собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам. Это современный материал, отличающийся уникальной совместимостью с различными веществами (адгезией).

Рецептурная модификация хлопкового гудрона. Идентификация образцов рецептурной модификации гудрона проводилась с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел  $4000-500\text{ см}^{-1}$ , с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies. полученный расплав продукта после сушки помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя ( $\sim 0,035 \div 0,038\text{ мм}$ ) и снимали спектры в указанном диапазоне.

В соответствии с рисунками 4 и 5 представлены ИК – спектры, исходной смеси гудрона жирных кислот в толуоле, а также полученного состава, по вышеприведенной методике.

Полосы поглощения с пиками  $2800-3000\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным ( $\nu$ ) колебаниям С–Н связи в группах  $\text{CH}_3-$  ( $2977\text{ см}^{-1}$ ) и  $-\text{CH}_2-$  ( $2927$  и  $2877\text{ см}^{-1}$ ), как к исходным соединениям в соответствии с рисунком 4, так и конечному продукту в соответствии с рисунком 5. Колебания в области  $1170 - 1140\text{ см}^{-1}$  в значительной степени можно отнести к изопропиловой группе  $(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-C}$ . Интенсивность полос поглощения для исходной смеси и продукта этерификации при  $1300\text{ см}^{-1}$  и  $1240\text{ см}^{-1}$  связана, по-видимому, с концевой полярной (карбоксовой) группой не прореагировавших жирных кислот.

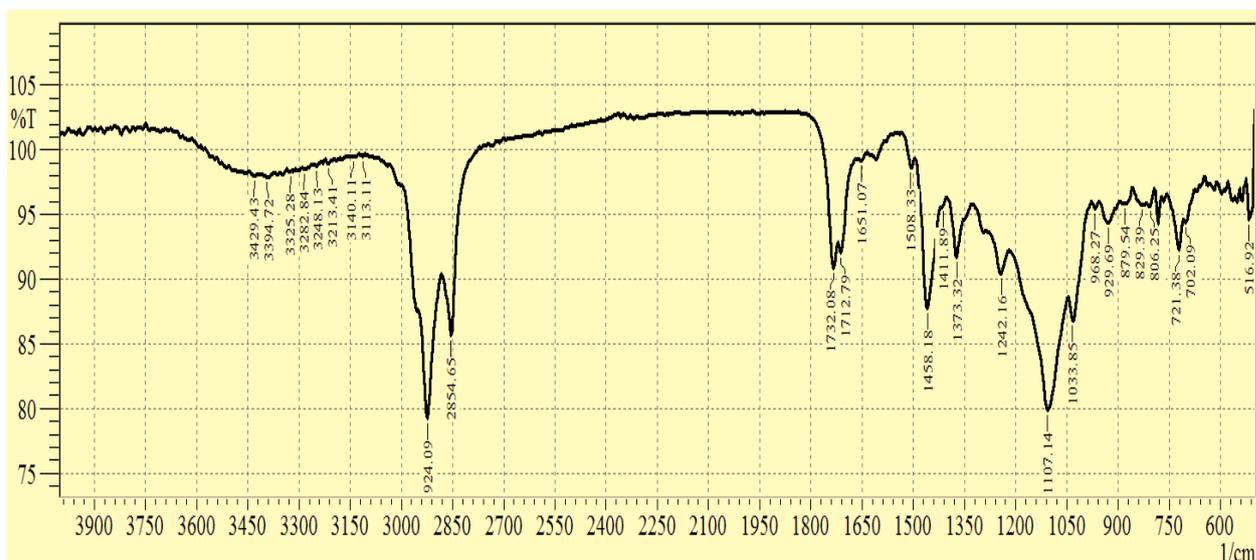


Рисунок 4 - ИК - спектры гудрона дистилляции жирных кислот хлопкового масла в толуоле

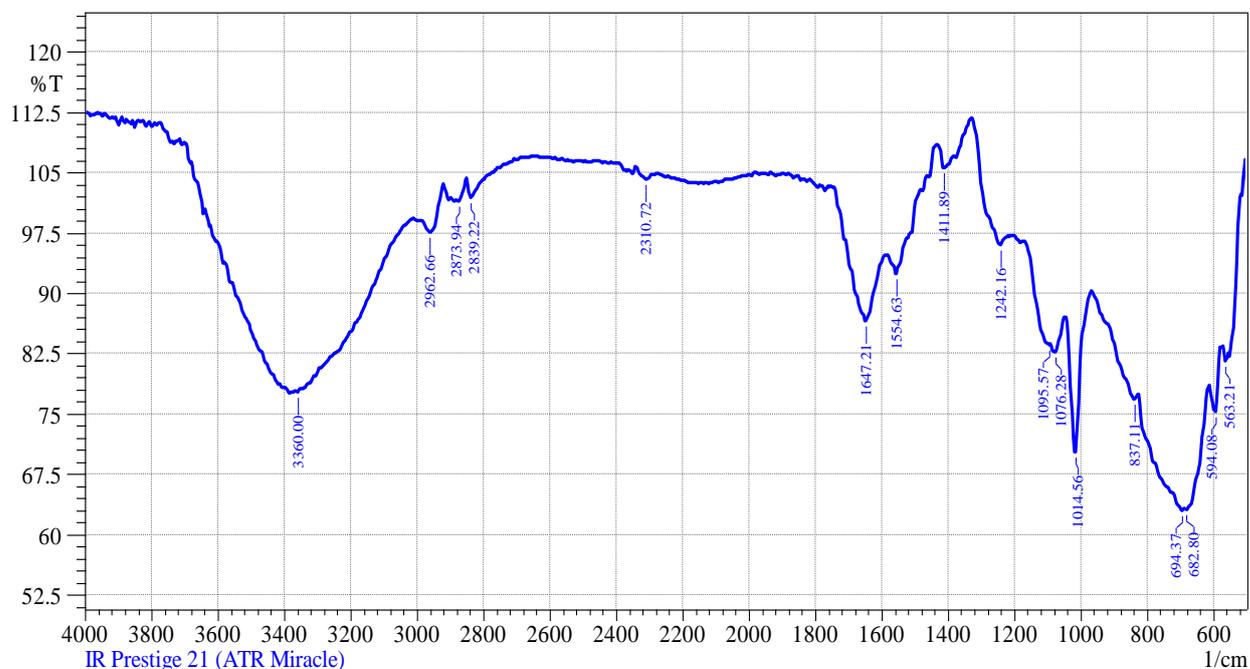


Рисунок 5 - ИК - спектры полученного состава на основе госсипола технического, сэвилена и ПЭНД

Дополнительные пики в спектре, которые проявляются в области  $1300\text{ см}^{-1}$  и  $1240\text{ см}^{-1}$  можно связать с гидроксильными группами, а также альдегидными группами (если они сохранились при температуре дистилляции  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ) госсиполу и его производным, присутствующих в исходном гудроне.

В ИК-спектре полученного состава в соответствии с рисунком 5 при температуре  $120^\circ\text{C}$  деформационным ( $\delta$ ) колебаниям C–H связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при  $1415\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{ассим.}}\text{ CH}_3$ ) и  $1465 \pm 10\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{ассим.}}\text{ CH}_2$ ), а также  $1377\text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{симм.}}\text{ CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ ). Сильный пик в области

1725–1705  $\text{cm}^{-1}$ , который относится к жирной кислоте, у которой двойная связь находится не в  $\alpha$  и  $\beta$  положениях, значительно уменьшается в образце продукта синтеза. Снижение интенсивности поглощения в области полос 1300–2000  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащих нафталиновым ядрам госсипола и его производных свидетельствуют о частичной конверсии его в данной смеси.

В соответствии с рисунком 6 представлены инфракрасные (ИК) спектры хлороформного раствора госсипола. ИК-спектр содержит полосы при 3570  $\text{cm}^{-1}$  (свободные фенольные группы); 3050, 1429  $\text{cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ -группы); 1613 ( $-\text{C}=\text{O}$ ); 1351, 1316 ( $-\text{CH}_3$ ); 1028, 995, 905, 345  $\text{cm}^{-1}$ .

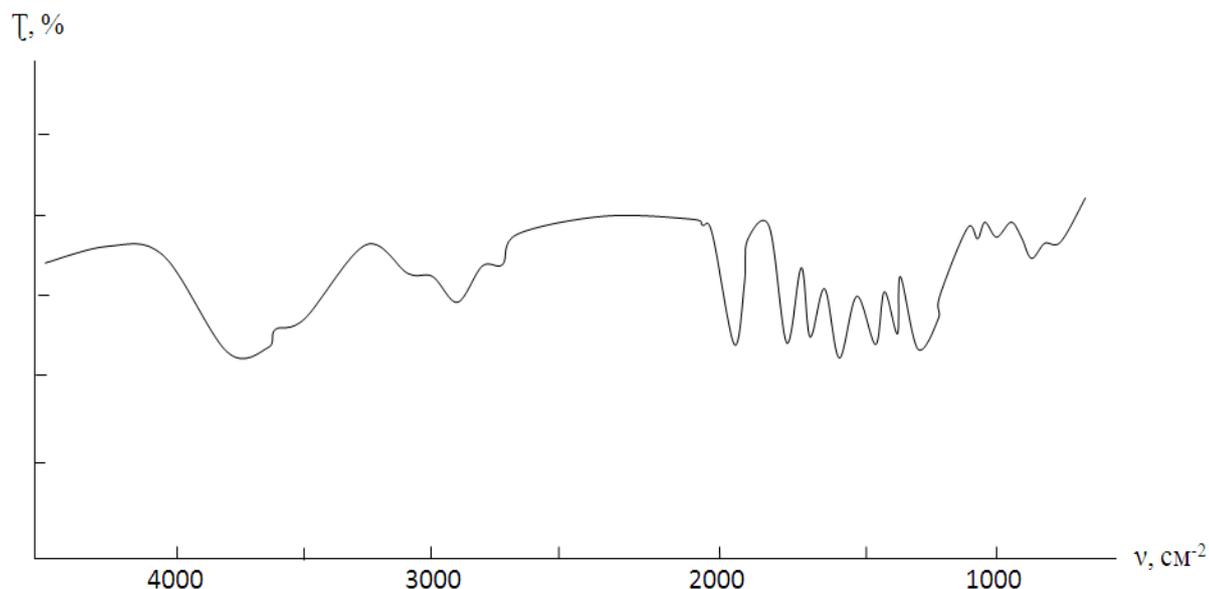
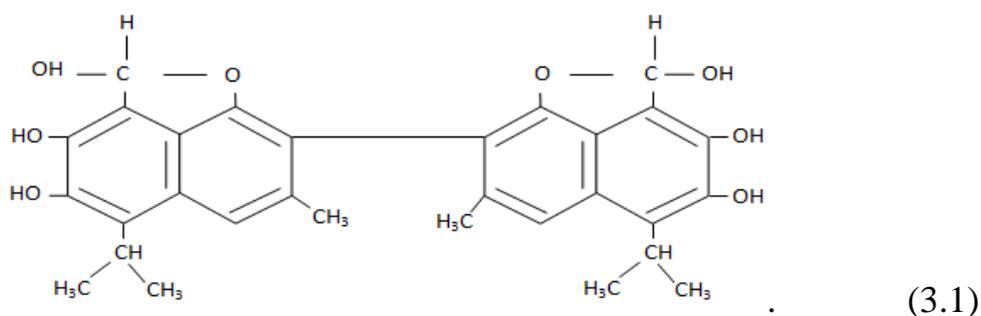


Рисунок 6 - ИК – спектры хлороформного раствора госсипола.

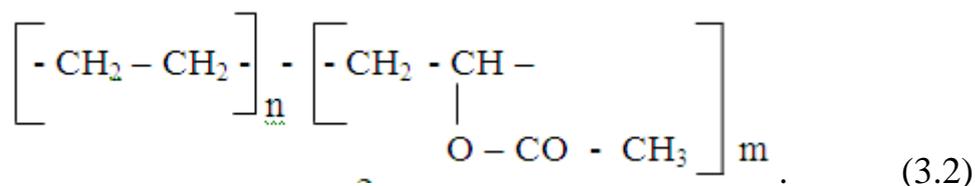
В составе исходного масла или соапстока молекула госсипола существует в трех таутомерных формах: нафталинальдегидная; нафталинлактольная, нафталинкарбонильная [173,с.106-109]. В техническом госсиполе и гудроне молекула при термическом воздействии, когда при технологическом режиме температура дистилляции составляет более 200 $^{\circ}\text{C}$ , наиболее вероятным является существование нафталинлактольной формы госсипола:



В данном случае взаимодействие исходных веществ с полиэтиленом низкого давления является маловероятной. Так как взаимодействие жирных

кислот, госсипола и его производных с оставшимися глицеридами, то есть, реакция этерификации с полиолами, например, с молекулой глицерина не протекает.

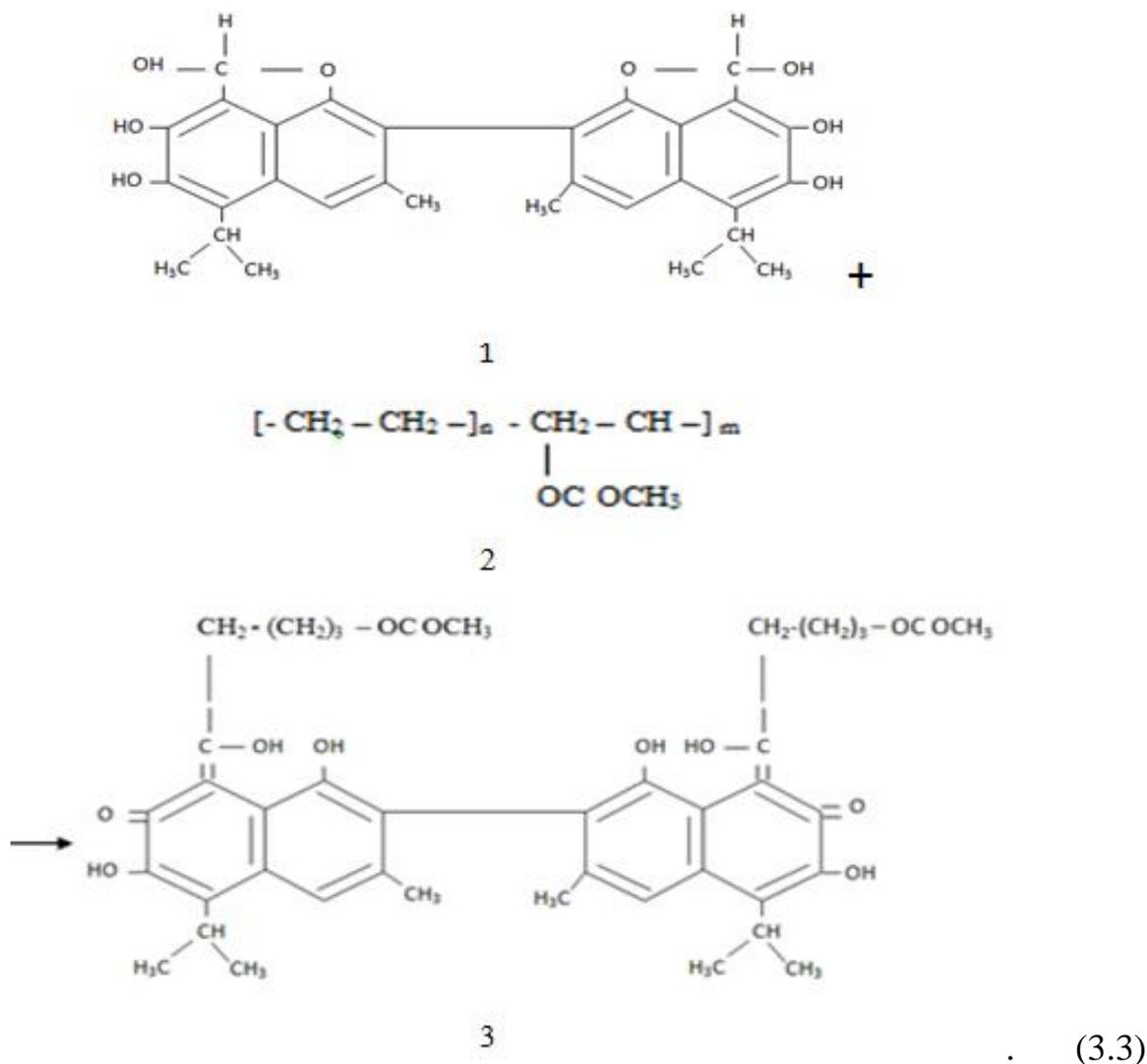
При рецептурной модификации гудрона, по-видимому, происходят следующие химические процессы. Исходя из условий протекания процесса получения композиции, а также данных спектрометрического анализа предложено строение образуемого комплекса в составе антикоррозионного покрытия. На основании сказанного молекула госсипола взаимодействует с сэвиленом - компатибилизатором.



Из шести гидроксильных групп в молекуле госсипола две из них в положении 7, 7' придают ей слабокислые свойства. Кислотные свойства гидроксильных групп в положении 7, 7' объясняются тем, что в ней свободная пара электронов кислорода взаимодействует с  $\pi$ -электронами нафталинового ядра, сдвигаясь в сторону последнего. Атом кислорода, поскольку его отрицательный заряд уменьшается, а положительный вследствие этого несколько увеличивается, сильнее притягивает к себе электрон от атома водорода из гидроксильной группы, вследствие чего облегчается отщепление водорода в виде протона, т.е. диссоциация.

Исходя из сказанного реакция конденсации госсипола с сэвиленом (сополимер этилена с винилацетатом) зависит, главным образом, от содержания в сэвилене винилацетата (5-30 вес. %). С повышением содержания винилацетата кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, твердость, теплостойкость уменьшаются, в то время как плотность, эластичность, прозрачность, адгезия увеличиваются. Схема взаимодействия госсипола и его производных с сэвиленом представлена формулами 3.3. Учитывая, что наиболее активные гидроксильные группы госсипола в положении 1, 1 и 6,6' (3.1) находятся в связанном состоянии с углеродом альдегидной группы, предполагается, что фенольные гидроксильные группы теряют атом водорода при углеродном атоме 7,7' при высокой температуре, при этом сэвилен (3.2) реагирует с молекулой госсипола концевыми группами –  $\text{CH}_2$ - по месту альдегидных групп в положении 8,8' с образованием конечного продукта - сложного эфира лактолгоссипола.

Следует отметить, что в качестве побочных продуктов возможно образование диметилвых эфиров лактолгоссипола, а также продукты этерификации на основе продуктов гидролиза триглицеридов - жирных кислот гудрона и глицерина. Предложенная схема является приближенной и окончательную схему можно установить комплексом физико-химических методов исследований, в том числе ядерно – магнитного резонанса (ЯМР).



Рецептурная модификация гудрона преследовала следующие цели: улучшение технологических свойств (снижение вязкости расплава, температуры плавления и нанесения), уменьшение усадки при охлаждении, повышение защитных (антикоррозионных) свойств, механической прочности, твердости, теплостойкости. Установлено, что даже при отсутствии взаимной растворимости компонентов можно получить микрогетерогенную смесь с большой теплостойкостью и когезионной прочностью и с меньшей объемной усадкой при охлаждении расплава. При создании полимерных композиций, особенно многокомпонентных, анализ термодинамического смешивания и химической или физической совместимости – это наиболее профессиональный и правильный подход, позволяющий добиться самых высоких показателей композиции и исключить лишние затраты при проведении экспериментов. Поэтому в дальнейшем при постановке эксперимента мы руководствовались следующими принципами:

- если в состав нужно было ввести другой полимер или наполнитель в количестве менее 10%, то компатибилизацию не применяли, так как для большинства полимеров такое количество добавок будет приемлемо для

достижения хорошего термодинамического смешения;

- если наполнение превышало 10%, использовали компатибилизатор в оптимальных концентрациях, так как введение более чем 4-7% компатибилизатора уже не улучшает, а ухудшает материал (матрица начинает отторгать компатибилизатор из-за переизбытка его реакционных групп и нарушения термодинамического равновесия фаз);

- для получения высоконаполненных композитов компатибилизаторы не эффективны, потому, что они уже не могут справиться с наполнениями и в этом случае применяли модификацию самой матрицы, что эффективно с технологической и экономической точек зрения.

Исходя из этого и были использованы компоненты: хлопковый гудрон, как основной компонент; НМПЭ–2 для усиления тепло- и морозоустойчивости, эластичности, сопротивляемости усталостным нагрузкам, повышения долговечности; сэвилен, как эластичная усиливающая добавка - компатибилизатор; порошкообразные наполнители (вермикулит, монтмориллонит и волластонит) для повышения теплостойкости, прочности, снижения усадки при охлаждении расплава НМПЭ с гудроном.

### **3.1.2 Получение и исследование свойств наружного полиэтиленового слоя**

#### **3.1.2.1 Обоснование технологии проектирования составов**

Физико-химические и особенно механические свойства полимеров во многом определяются структурно-морфологическим фактором. Поэтому часто применяют различные приемы модифицирования полимеров, влияющие на структурирование полимеров и изменение межмолекулярного взаимодействия, в результате которого достигаются целенаправленные изменения в их конечных свойствах. Подбор высокоэффективных модификаторов и компатибилизаторов для получения полимерных смесей является одним из главных и приоритетных направлений исследования по улучшению технологии получения качественных композиционных материалов на их основе. Основная проблема, возникающая при попытке повышения механических характеристик ПЭНП введением наполнителей, связана с необходимостью обеспечения передачи усилия от полимерной матрицы к внедренным в нее частицам наполнителя. Для достижения этого эффекта, частицы наполнителя должны равномерно распределиться в полимерной матрице. Не все наполнители позволяют получить достаточно однородную систему с равномерным распределением частиц в материале. Для этого нужна специальная обработка для улучшения совместимости частиц наполнителей с полимером и их равномерного распределения по всей матрице. Введение компаунда в ПЭНП необходимо для улучшения его свойств: ударной вязкости; теплостойкости, модуля упругости, прочности; увеличения сопротивления образованию поверхностных трещин. Для достижения совместимости ингредиентов необходимо улучшение межфазной адгезии и повышение дисперсности, для этого часто используют межфазные агенты, полученные *in situ* путем полимеризации одного из

ингредиентов, которые не являются типичными взаимопроникающими полимерными сетками, но вместе с тем они отличаются от обычных смесей ингредиентов. Компатибилизаторы, предназначенные для образования прочных связей на границе раздела "полимер - наполнитель", получают на основе неполярных полимеров - полипропилена, полиэтилена, сополимеров ЭВА или АБС, к которым прививают малеиновый ангидрид (в количестве 0,5 до 1,5%) или акриловую кислоту (около 6%) с активными функциональными группами. Такие соединения применяют при получении композиционных полимерных материалов, наполненных стеклянными волокнами (короткими и длинными), минеральным (тальк, слюда, волластонит, мел) и древесным наполнителем, целлюлозой или безгалогеновыми антипиренами - гидроксидами алюминия и магния.

Механизм действия компатибилизатора заключается в том, что привитой сополимер на основе полипропилена или полиэтилена имеет термодинамическое сродство с наполняемым неполярным полимером того же типа и хорошо совмещается с ним. В то же время, компатибилизатор, за счет активных функциональных групп, образует прочные связи с наполнителем, который также имеет активные функциональные группы, что предотвращает расслоение материала. В качестве наиболее эффективного компатибилизатора (после предварительных исследований и анализа литературных данных) был использован сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен) марки 11104-030.

После смешения всех компонентов в лабораторном экструдере в соответствии с рисунком 2 и остывания композита образцы полученного материала измельчали с помощью ножевой мельницы. Измельченный материал подвергали прессованию с помощью ручного гидравлического пресса с электронным блоком для нагрева плит. Прессование проводили при температуре 150°C и нагрузке 7 кН в течение 3 минут с быстрым охлаждением. В результате были получены пленочные образцы круглой формы диаметром 10 см, толщиной около 100 мкм.

### **3.1.2.2 Исследование свойств композитов различного состава**

Влияние растительных наполнителей на теплофизические свойства полиэтиленовой матрицы оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для изучения процессов, связанных с физическими переходами, образцы подвергались плавлению дважды. Пленочные образцы были получены методом термопрессования с быстрым охлаждением. При быстром охлаждении преимущественно образуются мелкие кристаллиты. В связи с этим, после первого плавления в материалах при медленном охлаждении образовались более крупные и совершенные кристаллиты, температура плавления которых выше, чем у мелких кристаллитов. Данные таблицы 5 свидетельствуют о том, используемые наполнители оказывают определенное влияние на процесс кристаллизации: вводимые наполнители выступают в качестве зародышей кристаллизации, поэтому степень кристалличности материалов с

наполнителями выше, чем у чистого полимера, при этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость между концентрацией наполнителя и измеряемым параметром.

Таблица 5 - Влияние концентрации наполнителей, стабилизатора и компатибилизатора на степень кристалличности композитов первого плавления

Вид испытываемого образца	Состав композиции			$\chi$ , %
	Содержание компонента, масс.%			
	наполнитель		сэвилен	
	растительный	минеральный		
ПЭНП	-		-	26,5
ПЭНП + лузга + ОМСС	20	10	-	26,9
	30	8	-	28,7
	40	5	-	29,9
ПЭНП + гузапая+ волластонит	20	10	-	27,8
	30	8	-	29,5
	40	5	-	30,7
ПЭНП + лузга+ волластонит	20	10	-	27,9
	30	8	-	29,0
	40	5	-	30,7
ПЭНП + лузга + технический углерод	35	8	4	28,9
			8	30,7
			10	25,9
ПЭНП + гузапая+ технический углерод	35	8	4	31,3
			8	33,9
			10	24,7
ПЭНП + лузга+ ОМСС	35	8	4	30,7
			8	33,1
			10	20,4

При увеличении концентрации растительных наполнителей выше 40 масс.% установленные зависимости сохраняются, однако пластичность полученного материала и его прочность значительно снижаются.

Установлено, что степень кристалличности наполненных композитов различна, что обусловлено различной степенью дисперсности растительных наполнителей. При введении в состав композиции сэвилена степень кристалличности повышается, а температура плавления снижается, причем наблюдается симбатная зависимость этих изменений от концентрации сэвилена, однако при увеличении концентрации сэвилена выше 8 масс. % наблюдается обратно пропорциональная зависимость и качество готового материала, вне зависимости от вида наполнителя ухудшается по механическим показателям. Природа и концентрация минерального наполнителя не оказывает заметного влияния на степень кристалличности, однако при повышении концентрации волластонита, ОМСС или технического углерода выше 10 масс.% процесс кристаллизации меняет свой характер, что дает

несопоставимые результаты. Введение в состав смеси ТГ незначительно повышает температуру плавления и степень кристалличности, причем только до содержания госсипола до 1,5 масс.%, затем происходит резкий скачок в характере изменения исследуемых параметров. Влагопоглощение пленочных образцов определяли как отношение массы сухого образца к массе образца на воздухе при стандартных условиях. Наличие гидрофильных растительных и минеральных наполнителей в композитах приводит к повышению их влаго- и водопоглощения по сравнению с исходным материалом. За основу методики по водопоглощению был принят ГОСТ 4650-80, однако время выдержки образцов в водной среде было увеличено. Опыт проводили в течение 60 суток, что соответствовало достижению всеми материалами равновесного водопоглощения. Все образцы на воздухе поглощают около 0,8 -1,1 мас.% влаги без прямого контакта с водой, образцы ее накапливают из воздуха. Водопоглощение композитов определяется двумя факторами: водопоглощением наполнителей и рыхлостью структуры композита, которая зависит от размеров и формы частиц наполнителей. Однако наиболее активно поглощают воду материалы с гузапаей, что связано с ее повышенной гидрофильностью и тем, что исходная влажность была ниже, чем остальных наполнителей. Природа минерального наполнителя влияния на водопоглощения не оказывает.

Для оценки горючести композитов были проведены исследования на воспламеняемость, в ходе которых установлено что исследованные материалы относятся к категории V-2 по стандарту UL94, т.е. являются умеренно горючим материалом.

Введение в состав ПЭНД добавки СЭВА снижает стойкость к возгоранию, однако добавление в исходный состав растительного наполнителя в количестве 10-40 масс.%, минеральной добавки в количестве 7-9 масс. % и госсипола (0,1-2,0 масс.%) стойкость к возгоранию повышает, что связано, вероятно, с уплотнением структуры и созданием дополнительных препятствий для доступа кислорода внутрь образца. Наилучшей минеральной добавкой, с точки зрения устойчивости к возгоранию, являются добавки волластонита и оксида алюминия. Следует отметить, что при горении композит, в отличие от ненаполненного ПЭНП, практически не растекается, что в определенной мере снижает его пожарную опасность (таблица 6).

Разработанные композиты исследовались также на воспламеняемость методом кислородного индекса. При введении в ПЭНП до 5-10 масс.% минерального наполнителя (волластонита и ОМСС) кислородный индекс возрастает с 19 до 24,5 и 22,7% об. соответственно. Наполнение полиэтилена волластонитом снижает время самостоятельного горения более чем в два раза, по сравнению с ненаполненным полиэтиленом, а также уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе (таблица 7).

Таблица 6 - Скорость горения ПЭНП и композитов на его основе

Состав испытываемого образца	Содержание компонента, масс.%				Скорость горения, мм /мин
	наполнитель		сэвилен	технический госсипол	
	растительный	минеральный			
ПЭНП	-	-	-	-	47
ПЭНП	-	-	2	-	49
	-	-	4	-	51
	-	-	8	-	55
	-	-	12	-	56
	-	-	15	-	58
ПЭНП + гузапая	10		8	-	45
	20		8	-	42
	30		8	-	37
	40		8	-	36
	50		8	-	45
	35		8	0,1	33
	35		8	0,5	33
	35		8	1,0	32
	35		8	1,5	32
	35		8	2,0	33
ПЭНП + гузапая+ волластонит	35	5	8	1,5	31
		7			29
		9			27
ПЭНП + гузапая+ ОМСС	35	5	8	1,5	31
		7			28
		9			26
ПЭНП + гузапая+ технический углерод	35	5	8	1,5	36
		7			45
		9			50

Таблица 7 - Влияние ОМСС и волластонита на термостойкость и горючесть композита

Состав композиции, масс.%,	Время самостоятельного горения, с	Потеря массы при поджигании на воздухе, %	Кислородный индекс, % об.	Начальная температура деструкции, °С	Коксовый остаток при 700°С, %	Термостойкость по Вика, °С
ПЭНП	240	58	19	359	18	136
ПЭНП + гузапая (35)+ ОМСС(5)	169	43	22,7	327	22	141
ПЭНП + гузапая (35)+ волластонит 10)	156	37	24,5	325	25	143

Исследована адгезия для систем типа «ПЭ-СЭВА-наполнители-ТГ» в разных сочетаниях и вариациях. Полученные данные свидетельствуют о повышении адгезии при увеличении концентрации СЭВА до 15% (с большими концентрациями СЭВА измерения не проводились, так как более высокие концентрации выходят за выбранные рамки исследования). Увеличение концентрации растительного наполнителя также повышает адгезию, но только до содержания наполнителя в 30-35%. Из минеральных наполнителей повышение адгезии вызывает как волластонит в концентрации 5-9 масс. %, так и ОМСС в концентрации 5 масс. %, оксид алюминия, напротив, адгезию снижает. Добавка технического госсипола дополнительно повышает адгезию на 10-15%. Как было показано выше, изменение количества наполнителей, компатибилизатора и стабилизатора приводит к изменению характера межмолекулярных взаимодействий. В исследованных системах наблюдаются зоны внутренней пластификации, связанные с изменением объема узлов структурной решетки, и внешней пластификации, непосредственно связанной с увеличением расстояния между узлами (таблица 8).

Таблица 8 - Влияние состава композиции на величину адгезии к стали

Вид испытываемого образца	Состав композиции				Адгезия, Н/м <sup>2</sup>
	содержание компонента, масс.%				
	наполнитель		сэвилен	технический госсипол	
	раст.	мин.			
ПЭНП	-	-	-	-	1427
ПЭНП	-	-	2	-	1496
			4	-	1546
			8	-	1789
			12	-	1876
			15	-	2032
ПЭНП + гузапая	10	-	8	-	1809
	20			-	1895
	30			-	1904
	40			-	1900
	50			-	1678
	35			0,1	1909
				0,5	1935
				1,0	1940
				1,5	2014
				2,0	2050
ПЭНП + гузапая+ волластонит	35	5	8	1,5	1950
		7			2242
		9			2135
ПЭНП + гузапая+ ОМСС	35	4	8	1,5	2211
		5			2229
ПЭНП + гузапая+ оксид алюминия	35	5	8	1,5	1909
		7			1900
		9			1850

Были определены показатели текучести расплава (ПТР) для полученных

композиций. Установлено, что все композиты, содержащие растительные волокнистые наполнители (гузапая, лузга) имеют приблизительно одинаковую вязкость, что хорошо согласуется с вышеполученными данными по вязкости более простых составов композитов (ПЭНП и растительный наполнитель). Введение сэвилена, у которого вязкость заметно ниже, чем у полиэтилена, в состав композитов уменьшает их вязкость, а добавка ТГ, в связи с её низкой концентрацией, на показатели текучести расплава не влияет. Практически никакого влияния не оказывает на показатели текучести расплава природа и исследуемая концентрация минеральных добавок в соответствии с рисунком 7.



Композит с добавкой: 1 – гузапая; 2 – лузга, содержание наполнителя- 35 масс.%; 3,4,5 - то же + сэвилена – 8 масс.%; 6,7,8 – то же + сэвилена – 8 масс.%; + ТГ – 1 масс.%; 9,10,11 - то же + волластонит – 7%; 12,13,14- то же + ОМСС – 5%

Рисунок 7 - Показатели текучести расплавов некоторых композиций

Определено, что плотность композиционных материалов составляет около 1,02-1,11 г/см<sup>3</sup> в зависимости от вида наполнителя, что выше плотности чистого полиэтилена (0,95 г/см<sup>3</sup>). Очевидно, данный эффект объясняется более компактной структурой аморфной фазы композита, включающей наполнитель. Введение СЭВА в композицию существенно на плотность не влияет.

Для оценки влияния наполнителей, компатибилизатора и ТГ на физико-механические свойства ПЭНП были исследованы следующие характеристики: прочность при растяжении, МПа, относительное удлинение при разрыве, %, модуль упругости, МПа, твердость по Шору (шкала D), ударная вязкость по Изоду (Ар), для тех составов, которые обеспечили при вышеприведенных исследованиях наилучшие показатели.

В таблицах 9 и 10 приведены некоторые характеристики для пленочных образцов (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости). Известно, что механические свойства полиэтилена улучшаются с повышением молекулярного веса и степени кристалличности.

Таблица 9 - Некоторые характеристики пленочных образцов различного состава

Вид испытываемого образца	Состав композиции			Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, МПа	
	содержание компонента, масс. %						
	раст.	мин.	сэвилен				ТГ
ПЭНП				-		-	
ПЭНП	-		8	-	25,9	657,8	390,9
ПЭНП + гузапая	35		-	-	10,7	337,5	141,5
			8	-	25,5	404,8	243,7
			8	1	26,6	445,4	294,9
ПЭНП + лузга	35		-	-	11,5	318,4	162,6
			8	-	19,3	398,7	267,9
			8	1	24,2	427,9	299,1
ПЭНП + гузапая+ волластанит	35	5	8	1,5	26,9	477,4	296,0
		7			27,6	488,9	299,3
		9			27,4	479,0	298,9
ПЭНП + гузапая+ ОмСС	35	2	8	1,5	26,9	454,4	294,9
		4			28,3	450,5	290,3
		5			29,8	470,1	296,6

Таблица 10 - Характеристика физико-механических свойств различных вариантов композитов

Свойство	Исследуемый вариант				
	1*	2	3	4	5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,900-0,939	0,92	0,85	0,86	0,89
Температура плавления, °С	103-110	104,9	107,6	108,5	106,4
Разрушающее напряжение при изгибе, Па	117,6-196,07)·10 <sup>5</sup>	166,0·10 <sup>5</sup>	199,6·10 <sup>5</sup>	197,1·10 <sup>5</sup>	197,9·10 <sup>5</sup>
Предел прочности при срезе, Па	137,2-166,6·10 <sup>5</sup>	157,6·10 <sup>5</sup>	176,7·10 <sup>5</sup>	185,6·10 <sup>5</sup>	195,5·10 <sup>5</sup>
Предел прочности при разрыве, не менее Па	113-105	112	121	119	115
Твердость по вдавливаню под заданной нагрузкой шарика, Па	1,66-2,25·10 <sup>5</sup>	1,95·10 <sup>5</sup>	2,45·10 <sup>5</sup>	2,41·10 <sup>5</sup>	2,49·10 <sup>5</sup>
Ударная вязкость*, кДж/м <sup>2</sup>	3,3-3,4	3,4	4,0	4,1	4,0
Водопоглощение за 30 суток, %	0,02	0,02	0,025	0,030	0,025
Усадка при литье, %	1,0-3,5	2,5	1,8	1,3	1,5

Примечание - \* 1 - ПЭНП в соответствии с ГОСТ 16337-77, 2 – ПЭНП Шуртанского газохимического комплекса, 3 – композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сэвилен – 6; ТГ – 1,0; ПЭНП – остальное, 4 - композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 25; минеральный наполнитель – волластонит - 9; сэвилен – 8; ТГ – 1,5; ПЭНП – остальное, 5 - композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – ОмСС - 5; сэвилен – 10; ТГ – 1,0; ПЭНП – остальное.

В виде тонких пленок ПЭ (особенно полимер низкой плотности) обладает

большой гибкостью и некоторой прозрачностью, а в виде листов приобретает большую жесткость и непрозрачность. Из полученных данных видно, что эластичность новых материалов, содержащих только ПЭ и наполнители, незначительно снизилась по сравнению с ПЭ в связи с возникшей гетерофазностью системы. Также произошло снижение прочности материалов относительно полиэтилена. Введение сэвилена в композицию приводит к повышению прочности при растяжении и возрастанию величины относительного удлинения.

Полученные данные механических характеристик коррелируют с ПТР – чем выше ПТР, тем выше эластичность материалов. Введение в состав композиции ТГ повышает прочность при растяжении, модуль упругости и относительное удлинение при разрыве. В сравнении с чистым полиэтиленом все композиционные материалы имеют значительно больший модуль упругости, поскольку наполнитель в композите является эффективным нуклеатором кристаллизации и одновременно оказывает армирующее действие. Увеличение модуля упругости связано также с образованием адгезионной связи между полимерной матрицей и наполнителем. Подобная связь снижает сегментальную подвижность макромолекул, что затрудняет переход макромолекул при нагрузке из одной конформации в другую. Волластонит оказывает положительное влияние на все характеристики, повышая их значение на 19-20%, оксид алюминия в составе композитов повышает прочность при растяжении, но снижает модуль упругости и относительное удлинение. На примере композиционных материалов на основе полиолефинов исследовано влияние содержания жестких частиц на изменение основных механических параметров композитов, влияние размера частиц наполнителя на деформационное поведение композиционных материалов, влияние формы частиц наполнителя на механические свойства композитов.

В результате экспериментально доказан и развит общий подход к прогнозированию деформационного поведения дисперсно-наполненных композиционных материалов на основе термопластичных полимеров при увеличении содержания волластонита. Согласно микроскопическому анализу, наполнители с разной формой частиц распределены в матричном полимере хаотично. Для сфер их расположение относительно оси растяжения образца не оказывает влияние на вид образующихся дефектов - овальных или ромбовидных пор. В случае анизотропных частиц форма образующихся дефектов и, как следствие, характер разрушения композита зависят от их расположения относительно оси растяжения. Если иголки волластонита располагаются перпендикулярно оси вытяжки или толщине образца, то в их близи формируются микротрещины, растущие поперек направлению деформирования, что приводит к хрупкому разрыву материала.

Эти данные позволяют предполагать, что при более глубоком и тщательном изучении свойств волластонита Верхнебадамского месторождения полученные в работе результаты могут быть использованы для прогнозирования деформационно-прочностных свойств композиционных материалов,

наполненных волластонитом. Также необходимо дополнительное изучение ОМСС с целью совершенствования технологии их получения из Ибатинских глин, так как известно, что наноразмерные слоистосиликатные наполнители уже при небольших содержаниях в полимерной матрице приводят к значительному увеличению модуля упругости, прочности, повышению термо-, теплостойкости и устойчивости к горению, снижению газопроницаемости материала, а в наших исследованиях улучшение показателей качества находилось только в пределах 10-30% [204,205].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что по сравнению с исходным ПЭНП новые композиты исследованного состава (масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит – 7 или ОМСС - 5; сэвилен – 6; ТГ – 1,0; ПЭНП - остальное) имеют лучшие показатели по следующим позициям:

- разрушающее напряжение при изгибе возросло на 15-17%;
- предел прочности при срезе увеличился на 10-12%;
- предел прочности при разрыве вырос на 6-8%;
- твердость по вдавливанию под заданной нагрузкой шарика возросла на 15-20%;
- ударная вязкость увеличилась на 15-17%;
- усадка при литье снизилась на 30-35%;
- биостойкость возросла в 5-7 раз.

Ухудшение показателей наблюдается только по одной позиции:

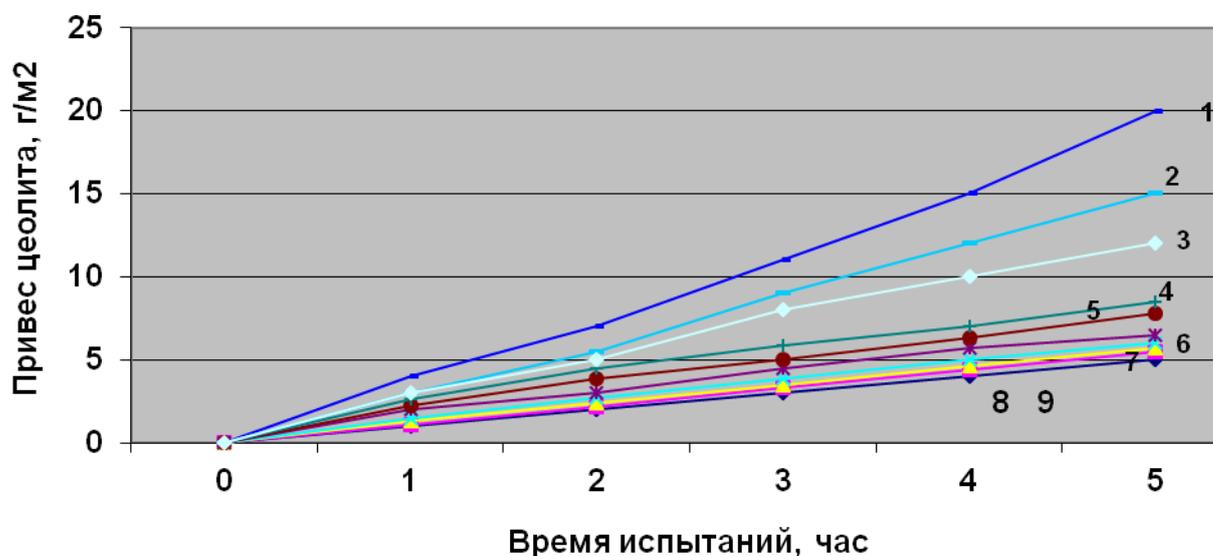
- водопоглощение возросло на 5,0-6,0%, однако, как показали промышленные испытания по ТУ 1390-003-11928001-01, это не вызвало ухудшения свойств покрытия.

### **3.1.3 Особенности коррозионных процессов под пленками из хлопкового гудрона**

Целью раздела является наработка экспериментальных результатов, характеризующих влаго- и кислородопроницаемость пленок из ХГ и оценка их влияния на кинетику парциальных электродных реакций на стали в процессе атмосферной коррозии металлов.

В процессе исследований установлено, что пленки из ХГ обладают высокой электропроводностью, что обусловлено диссоциацией на ионы в определенных фрагментах пленки сильных электролитов в воде, например, NaCl. Это дает возможность получить потенциостатические поляризационные кривые с протяженными тафелевскими участками, пренебрегая величиной омической составляющей потенциала электрода. Концентрации кислорода, воды, SO<sub>2</sub> в водном слое над и под пленками из ХГ взаимосвязаны. Скорость подачи воды превышает потребность в ней как в реагенте анодной и катодной реакций на порядок и более. Даже при введении в исследуемую фазу маслорастворимых ингибиторов коррозии, являющихся одновременно загустителями органической фазы, как, например, реагента ИФХАН-29А (ГОСТ/ТУ: ТУ 37-109-29-97, концентрированный раствор воскообразных ингибиторов в уайт-спирите), ее

влагопроницаемость снижается, но не предотвращается полностью в соответствии с рисунком 8.



Состав смазки: 1 – без покрытия; 2 – ХГ; 3 – ХГ+НМПЭ (3:1); 4 - ХГ+НМПЭ+СЭВА (3:1:0,5); 5 - ХГ+НМПЭ+СЭВА+ тальк (3:1:0,5:0,1); 6 - ХГ+НМПЭ+СЭВА+ вермикулит (3:1:0,5:0,1); 7 - ХГ+НМПЭ+СЭВА+ волластонит (3:1:0,5:0,1); 8 - ХГ+НМПЭ+СЭВА+ монтмориллонит (3:1:0,5:0,1); 9 - ХГ+НМПЭ+СЭВА+ ИФХАН-29А (3:1:0,5:0,5)

Рисунок 8 – Влияние состава смазки на величину привеса цеолита (влагопоглотителя) при влажности воздуха 90%

На количественные характеристики процесса влияние оказывают также все отобранные компоненты состава: в таблице 11 приведены значения привеса цеолита при различных составах защитного покрытия-смазки, отобранные из всех проведенных серий опытов для демонстрации алгоритма подбора, эти данные подтверждают рациональность выбора компонент состава с точки зрения его антикоррозионных свойств.

Таблица 11 - Влияние состава смазки на величину привеса цеолита (влагопоглотителя) при влажности воздуха 90% и времени испытания 3 часа

Состав смазки, масс. %				Величина привеса, г/м <sup>2</sup>	Эффект защиты, %
ХГ	НМПЭ	СЭВА	минеральный наполнитель/содержание		
1	2	3	4	5	6
-	-	-	-	11,5	-
100	-	-	-	8,2	28,6
75	25	-	-	7,6	33,9
66,7	22,2	11,1	-	5,8	49,5
65,2	21,7	10,9	вермикулит/2,2	5,5	52,1
65,2	21,7	10,9	волластонит/2,2	4,5	60,9
65,2	21,7	10,9	монтмориллонит/ 2,2	3,0	73,9
65,2	21,7	10,9	ОМСС/ 2,2	2,5	78,3

Продолжение таблицы 11

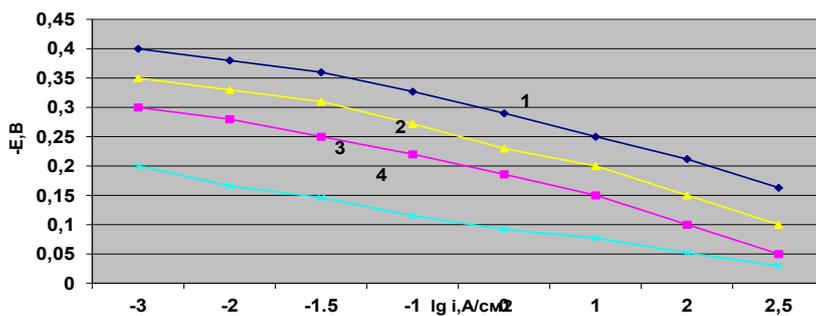
1	2	3	4	5	6
50	30	10	вермикулит /10	2,0	82,6
30	50	10	волластонит/ 10	1,5	86,9
30	50	10	ОМСС/10	1,1	90,4

Эксперименты показали, что среди порошкообразных наполнителей наибольшим усиливающим действием обладает ОМСС, уже при 7-8 об% ОМСС происходит повышение теплостойкости (температуры стекания) и снижение объёмной усадки, более значительное, чем при наполнении другими минеральными добавками.

Наилучшие технологические и эксплуатационные свойства проявила композиция состава, масс. %: ХГ - 30; минеральный наполнитель – ОМСС - 10; сэвилен – 10; НМПЭ – остальное, но защитный эффект не достигает 100%. Поэтому логично предположить, что в полученных пленках смазок имеются несплошности, по которым к корродирующей поверхности поступает вода, растворенный в ней кислород, SO<sub>2</sub> и др. [206, 207].

Наблюдаемый достаточно высокий защитный эффект защитных пленок обусловлен не решающим торможением подачи реагентов к корродирующей поверхности, а подавлением парциальных электродных реакций присадками ПАВ, присутствующими в защитных составах. С ростом кинематической вязкости при увеличении концентрации НМПЭ кислородопроницаемость защитной пленки уменьшается. По мере снижения диэлектрической проницаемости среды в госсиполовой фазе повышается растворимость кислорода, которая в органической фазе в 30-40 раз выше, чем в водной среде. Одновременно, снижение толщины эффективного диффузионного слоя и контакт с обогащенной кислородом госсиполовой фазой вызывают увеличение предельного катодного тока. При введении минеральных наполнителей и СЭВА наблюдается иная картина: происходит существенное структурирование защитного покрытия и повышение его вязкости, причем этот эффект превалирует, поэтому кислородопроницаемость и предельный ток ( $I_{пред}$ ) снижаются.

В результате установлено, что в случае стали Ст3 на влияние ингибирующих добавок, существенно замедляющего анодную реакцию, не сказывается наличие барьерной пленки из хлопкового гудрона пленки, то есть даже громоздкие молекулы легко проникают сквозь ее несплошности, что можно объяснить расклинивающим эффектом движущихся в порах громоздких образований из совокупности всех компонентов состава в соответствии с рисунками 9 и 10.



Состав, масс%: 1- без защиты, концентрация НМПЭ: 2 – 30, 3 – 50, 4 - 60

Рисунок 9 - Потенциостатические анодные поляризационные кривые стали Ст3, покрытые пленками смазки, содержащими НМПЭ

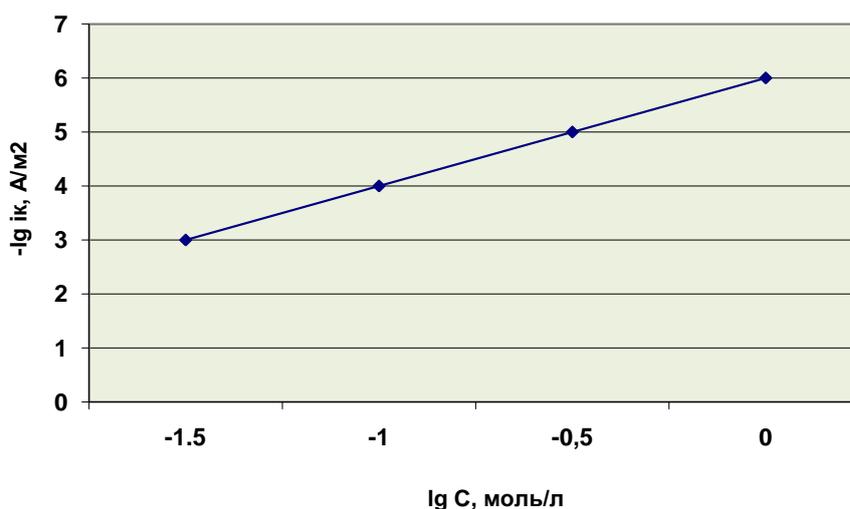
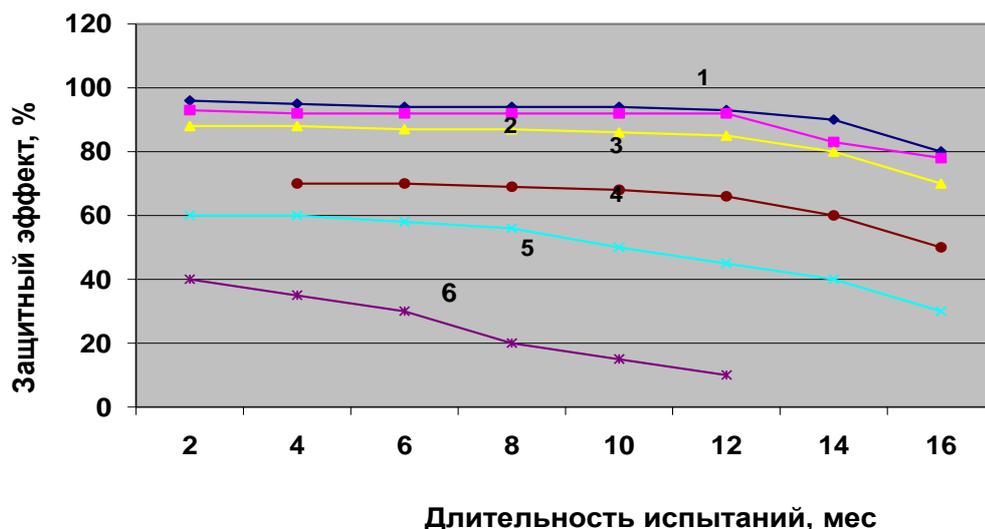


Рисунок 10 – Кривые зависимости скорости ионизации стали от концентрации НМПЭ, снятые в потенциостатическом режиме

Основная роль в формировании защитных свойств отводится хлопковому гудрону, богатого смолистыми органическими образованиями и НМПЭ, повышающими вязкость состава, препятствующих смыванию, однако только в сочетании с остальными подобранными добавками наблюдается возрастание до максимума защитной эффективности в соответствии с рисунком 11, которая при оптимальном составе композиции (кривые 1-3) сохраняется в течение 12 месяцев практически без изменения.



Состав смазки, %: 1 - ХГ – 30, НМПЭ – 50, СЭВА – 10, ОМСС – 10, 2 - ХГ – 30, НМПЭ – 50, СЭВА – 10, волластонит – 10, 3 - ХГ – 45, НМПЭ – 45, СЭВА – 10, 4 – ХГ – 50, НМПЭ – 50, 5 – ХГ – 100, 6- НМПЭ -100

Рисунок 11 – Влияние состава смазки и длительности стендовых испытаний на защитную эффективность композиций

Согласно данным электрохимических измерений, при изменении состава композиции усиливается торможение ею анодного процесса растворения железа, при этом  $E_{кор}$  увеличивается на 0,04 - 0,1 В, а  $i_{кор}$  уменьшается с 0,1 до  $1 - 8 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>. В таблице 12 приведены сводные данные по влиянию состава смазки на эффективность антикоррозионной защиты.

Таблица 12 – Защитный эффект композиций различного состава (при толщине пленки 14-16 мкм)

Состав, масс. %	- $E_{кор}$ , В	$i_{кор}$ , А/м <sup>2</sup>	$K \times 10^{-3}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	Защитный эффект, %
НМПЭ -100	0,371	0,081	0,754	38
ХГ – 100	0,327	0,057	0,521	55
ХГ – 50, НМПЭ – 50	0,318	0,048	0,441	65
ХГ – 45, НМПЭ – 45, СЭВА – 10	0,308	0,037	0,341	84
ХГ – 30, НМПЭ – 50, СЭВА – 10, волластонит -10	0,247	0,032	0,298	96
ХГ – 30, НМПЭ – 50, СЭВА – 10, ОМСС – 10	0,239	0,031	0,292	98

Хорошее совпадение значений защитного эффекта смазок различного состава, полученных по результатам использования двух различных методов (поляризационные измерения и гравиметрический адсорбционный метод по привесу цеолита), свидетельствует о правильности выбранных методологии и алгоритма при формировании состава [208,209,210,211,212,213].

### 3.1.4 Исследование свойств покрытия-смазки

Для получения воспроизводимых результатов при исследовании органических покрытий применяли стандартный метод нанесения и оценки защитных свойств пленок. Процесс нанесения смазок на поверхность образцов равномерным тонким слоем строго определенной толщины является наиболее трудным, поэтому для выявления истинных защитных свойств при лабораторных исследованиях поверхность образца была уменьшена до 5 см<sup>2</sup>, что позволило наносить более тонкие и ровные слои смазок. Одновременно с этим небольшую поверхность значительно легче просмотреть под микроскопом или лупой для выявления дефектных мест в пленке.

Исследована стойкость к атмосферному воздействию в натуральных условиях и в климатической камере оптимального состава (в нескольких вариантах) смазочного покрытия по металлу. Все эти составы выдержали 1000 часов экспозиции в камере ускоренных климатических испытаний и 3 года под открытым небом без каких-либо признаков изменения внешнего вида, отслоения и появления подпленочной коррозии. С изменением концентрации компонентов композиции скорость коррозии стали изменяется незначительно (таблица 13). Величины скоростей коррозии, полученных из гравиметрических (ускоренных коррозионных в 0,5 М растворе NaCl ( $K_{NaCl}$ ) и натурно-стендовых ( $K_{н-с}$ ) и электрохимических поляризационных ( $K_3$ ) измерений, качественно и количественно согласуются между собой с удовлетворительной точностью, что указывает на электрохимический характер коррозии стали. Более быстрые электрохимические измерения, как было отмечено ранее, могут быть использованы для экспресс-оценки защитной эффективности составов и для выяснения природы этого явления.

Таблица 13 - Влияние концентрации компонентов композиции (в оптимальных составах) в защитных пленках на основе хлопкового гудрона на скорость коррозии стали

Состав композиции, масс. %				$K_{NaCl}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$K_{н-с}$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	$K_3$ , г/м <sup>2</sup> ·ч	-E <sub>кор</sub> , В	I <sub>пред</sub> , А/м <sup>2</sup>
ХГ	НМПЭ	ОМСС	СЭВА					
20	60	10	10	0,0029	0,0033	0,0024	0,32	0,036
25	60	7	8	0,0012	0,0025	0,0018	0,31	0,029
30	50	10	10	0,0021	0,0031	0,0027	0,34	0,034

Наилучшие технологические и эксплуатационные свойства проявила композиция состава, масс. %: ХГ - 25; НМПЭ – 60; минеральный наполнитель – ОМСС - 7; сэвилен – 8, которая получила название «Госси – СМ» (таблица 14).

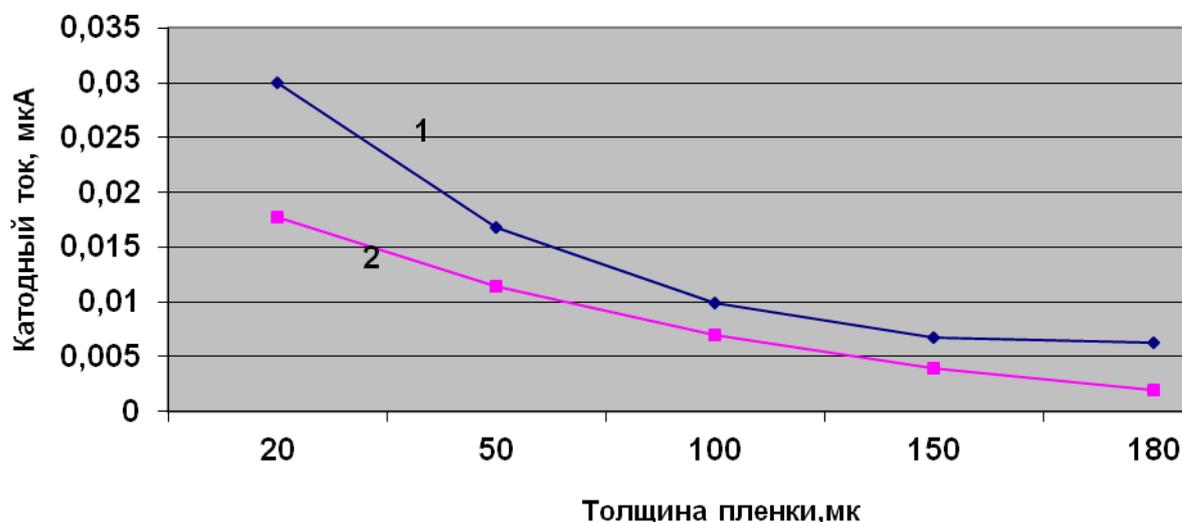
Таблица 14 – Свойства смазки – покрытия «Госси – СМ»

Показатель	Характеристика
1	2
Внешний вид	темно-коричневая пастообразная масса
Тип защитной пленки	маслянистая
Время подсыхания, час	24

Продолжение таблицы 14

1	2
Коррозионная защита, мес	20-25
Техническая плотность, кг/м <sup>3</sup>	940
Метод удаления	щелочные очистители
Разбавитель	минеральные масла
Точка возгорания, °С	140
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	40-43
Температура стекания, °С	115-117
Объемная усадка, %	4-5
Тест на соль по ASTM B-117 при толщине 25 мкм, час	245
Летучесть по ASTM D -3960	150 GPL

Критерием высокого качества защитной способности смазок является малый катодный ток, а также медленное его изменение во времени, что указывает на незначительную проницаемость пленки смазки. Защитную способность смазки можно выразить через величину тока на единицу толщины через равный промежуток времени или, приняв силу тока «чистого» (без смазки) катода за 100%, вычислить коэффициент, характеризующий каждую смазку. В соответствии с рисунком 15 приведены данные об изменении тока во времени на электродах со смазкой «Госси – СМ» и пушечной смазкой при равных толщинах пленки. С увеличением толщины слоя смазки диффузия электролита будет сильнее тормозиться, и сила тока уменьшается, причем, для смазки «Госси – СМ» значительно, чем для пушечной смазки.



1 – пушечная смазка, 2 – смазка «Госси – СМ»

Рисунок 15 – Зависимость проницаемости пленок смазки от их толщины

Свойства, области применения и преимущества смазки «Госси – СМ». Смазка «Госси – СМ» обеспечивает оптимальную антикоррозионную защиту металлов на открытом воздухе путем образования самозатягивающегося

покрытия и предназначена для эксплуатации различного оборудования: консервации нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего оборудования, защиты внешних поверхностей больших машин, труб, насосов, теплообменников при простое, хранении и работе под открытым небом, защиты других металлических строений и оборудования, в том числе, в высокоагрессивных средах. Смазка классифицируется как временное покрытие, которое может быть легко удалено при необходимости. Однако его антикоррозионные свойства превышают аналогичные свойства большинства обычных красок и покрытий.

Смазка «Госси – СМ» может быть нанесена погружением, кистью, при помощи форсунки для масла или электростатическим распылением, а также другим методом распыления на подготовленную или на ржавую и замасленную поверхность. Толщина наносимой плёнки рекомендуется от 25 до 50 мкм для защиты внутри помещения и под навесом, от 50 до 100 мкм для защиты оборудования под открытым небом и до 150 мкм в особо агрессивных средах. Нанесение смазки не требует нагревания смазки или повышенной температуры при сушке. При необходимости в смазку можно ввести красители.

Преимущества новой смазки заключаются в следующем:

- обеспечивают антикоррозионную защиту в открытой агрессивной атмосфере от 2 лет (толщина покрытия 75 мкм) до 5 лет (толщина покрытия 150 мкм);
- диэлектрическая плёнка предохраняет защищаемую конструкцию от электрохимической коррозии при контакте с различными металлами;
- необходима минимальная подготовка поверхности, так как смазка может быть нанесена даже на ржавую поверхность;
- легко удаляются щёлочными очистителями, уайтспиритом, или другими растворителями;
- имеют хорошую способность по вытеснению влаги с защищаемой поверхности;
- смазки тиксотропные и самозатягивающиеся, не подвержены наплывам и подтёкам;
- температурная стойкость от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $85^{\circ}\text{C}$ ;
- обеспечивают ультрафиолетовую защиту и продолжительную эксплуатацию на солнце без растрескивания антикоррозионной плёнки.

### **3.1.5 Смазочная консистентная композиция**

На основании проведенных выше исследований на основе НМПЭ и хлопкового гудрона разработана также смазочная консистентная композиция «Госси – СК», которая отличается от смазки «Госси – СМ» составом и областью применения. Она характеризуется простотой состава, дешевизной и может быть использована в химической и нефтехимической промышленности, машиностроении, где требуется применение химически стойких, консервационно-защитных, канатных, вакуумных консистентных смазок.

Известно, что такие смазки используют, как для предотвращения спекания

резьбовых соединений, так и для консервации металлических изделий и механизмов и смазки металлических канатов. Химически стойкие консистентные смазки применяются для смазки резьбовых соединений трубопроводов, уплотнений арматуры, работающих в контакте с агрессивными средами. Недостатком многих смазок является применение для их получения дорогостоящих составляющих.

Поэтому при разработке нового состава решались следующие задачи:

- расширение ассортимента дешевых консистентных смазок;
- рациональное использование отходов производства, а именно – НМПЭ и ХГ;
- расширение сырьевой базы консистентных смазок;

После анализа результатов исследований было предложено за основу взять следующее соотношение ингредиентов: НМПЭ - 70-90%, ХГ-30-10%. Так как НМПЭ имеет более высокие, по сравнению с обычными консистентными смазками, динамическую вязкость - около 280 Па·с и высокий предел прочности на сдвиг - около 2800 Па (при 20°C), то для их снижения в состав композиции дополнительно с НМПЭ в качестве мягчителей (пластификаторов) были введены нативный ХГ и технические жирные кислоты из хлопкового соапстока (ЖКХС), состав и характеристики которых подробно исследованы нами ранее.

Приготовление консистентной композиции осуществляли следующим образом: предварительно взвешенные образцы НМПЭ расплавляли при температуре 90-100°C, добавляли необходимое количество ХГ и ЖКХС, тщательно перемешивали смесь, после этого отключали нагрев и продолжали перемешивать при охлаждении на воздухе до температуры 50°C, затем оставляли смесь до полного застывания. Полученную смесь переплавляли при температуре 100°C в течение 2 часов и затем оставляли смесь до застывания.

В таблице 15 представлены данные, характеризующие изменение некоторых реологических свойств смазочной консистентной композиции «Госси – СК» в зависимости от её состава.

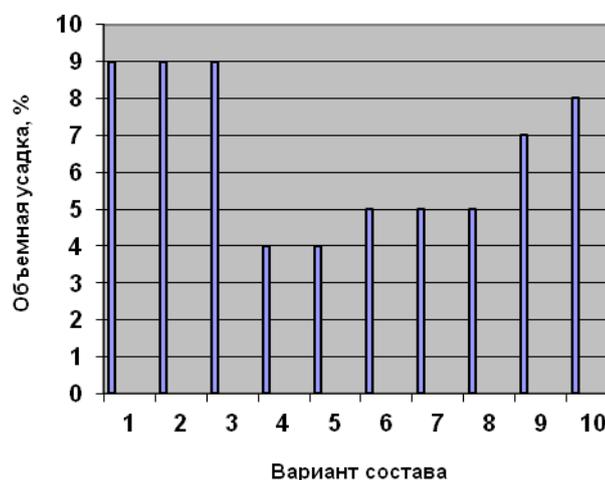
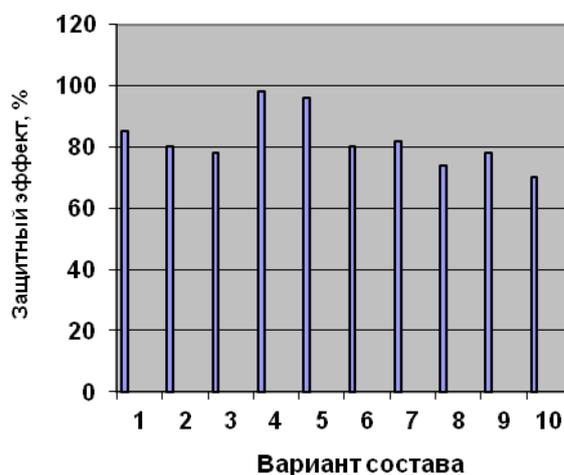
Таблица 15 - Свойства смазочной консистентной композиции «Госси – СК»

Содержание компонентов, масс. %			Динамическая вязкость, Па·с при 20°C	Предел прочности на сдвиг при 20°C, Па	Температура каплепадения, °C
НМПЭ	ХГ	ЖКХС			
100	-	-	280	2800	110
90	10	-	260	2600	105
80	20	-	240	2400	100
70	30	-	220	2000	80
80	10	10	245	2150	105
70	20	10	200	1900	85
70	10	20	195	1950	87

Из данных, представленных в таблице 15, следует, что основные свойства рассматриваемой консистентной композиции совпадают со свойствами других,

применяемых на практике, неантифрикционных консистентных смазок. Применение НМПЭ в композиции с ХГ и ЖКХС указанных концентраций обусловлено тем, что последние совместимы с НМПЭ в указанном интервале соотношений, т.е. композиция является стойкой к расслаиванию. Нижний температурный предел применения композиций на основе НМПЭ, оцененный исходя из данных по динамической вязкости, составляет (-15)-(-20°C), динамическая вязкость при этих температурах близка к 15000 Па - максимально допустимой для консистентных смазок. Верхний предел применения (оценен по температуре каплепадения) - около 80-85°C и зависит от содержания компонентов в композиции.

С целью выбора оптимального состава смазки исследовано влияние соотношения компонентов на основные показатели качества защитной смазочной консистентной композиции в соответствии с рисунком 16. Полученные результаты показывают, что наилучшие показатели обеспечивает смазка состава: НМПЭ - 70%, ХГ-20%, ЖКХС-10%.

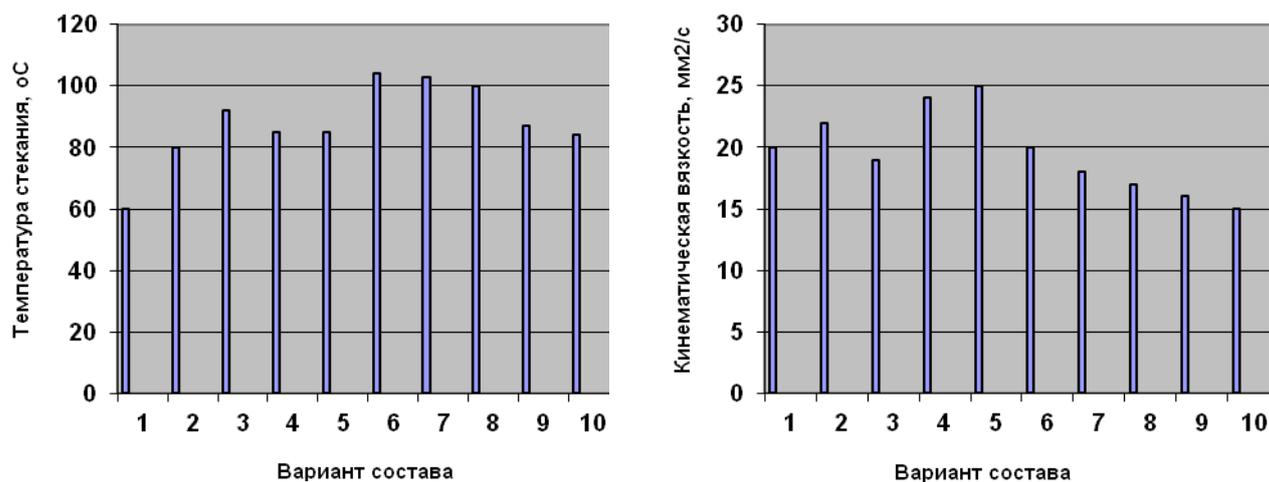


а

б

Соотношение компонентов (НМПЭ:ХГ:ЖКХГ) по вариантам: 1-8:1:1; 2-8:2:0; 3-8:0:2; 4-7:2:1; 5-7:1:2; 6-7:3:0; 7-7:0:3; 8-6:2:2; 9-6:0:4; 10-6:4:0

Рисунок 16 – Влияние соотношения компонентов в композиции на защитный эффект (а), объемную усадку (б), температуру стекания (в) и кинематическую вязкость (г) композиции, лист 1



В

Г

Рисунок 16, лист 2

В таблице 16 приведен сравнительный анализ смазки «Госси – СК» оптимального состава и наиболее известной смазки подобного назначения – ПВК (ГОСТ 19537).

Таблица 16 – Сравнительная характеристика защитных смазок

Показатель	ПВК	Госси – СК
Внешний вид	мазь темно-желтого цвета	мазь коричневого цвета
Температура каплепадения, °C	не ниже 60	85
Пенетрация при 25 °C, 0,1 мм за 5 сек	90-150	130
Коррозионное воздействие на металлы	выдерживает	защитный эффект – 98%
Наличие присадок	-	-
Содержание механических примесей, %	не более 0,07	0,05-0,06
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	-	-
Окислительная стабильность, мг КОН/г продукта	1	1

Таким образом, разработанная консистентная композиция «Госси – СК» может быть основой большинства консистентных смазок неантифрикционного назначения, т.е. консервационных, канатных, резьбовых. Полученная композиция имеет низкую стоимость.

### 3.2 Получение мастики битумно-полимерной, обладающей фунгицидными свойствами

Основываясь на том факте, что содержащийся в госсиполовой смоле госсипол и некоторые его производные весьма активные бактерициды и ингибиторы радикальных реакций (окисление, полимеризация и пр.), и,

учитывая при этом, что эффективные концентрации госсипола значительно ниже его токсического уровня, в данной работе была разработана технология получения мастики битумно-полимерной для изоляционного антикоррозионного покрытия трубопровода. Ингибирующее действие госсипола обусловлено присутствием четырех гидроксильных групп в положении 6,6' и 7,7'. Гидроксильные группы в положении 1 и 1' относительно инертны. Альдегидные группы в молекуле госсипола усиливают эффект ингибирования [214].

По результатам проведенных работ был получен Евразийский патент № 032342 «Мастика полимерно-битумная» [215]. В патенте представлена технология получения антикоррозионных составов, обладающих фунгицидными свойствами, которые могут быть использованы для защиты газо-, водо-, нефтепроводов, транспортных средств, оборудования, машин, механизмов, эксплуатация которых происходит в условиях большой влажности, в кислотных и щелочных растворах. В качестве полимерной добавки (термоэластопласта) использовали низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) (ТУ 6-05-1837-82), который представляет собой нетоксичный побочный продукт производства полиэтилена высокого давления (низкой плотности), это гидрофобное вещество от белого до серого цвета, обладающее высокой адгезией к различным материалам - бумаге, дереву, металлу, керамике. НМПЭ относится к наиболее реакционно-способному классу полиолефинов, менее подверженному действию различных факторов, включая атмосферные. Состоит в основном из олефинов с прямой цепью из 10-20 атомов углерода.

Антикоррозионную композицию готовили следующим образом: в реакторе с механической мешалкой госсиполовую смолу нагревали до 140°C, добавляли нагретый до 150°C битум. Эти компоненты перемешивали в течение 10-15 минут до создания однородной смеси. Затем к смеси при перемешивании добавляли ОЭЖКГС, НМПЭ и волластонит и перемешивали еще 15-20 минут. Смесь готова к использованию после охлаждения до 100°C.

В результате была получена мастика битумно-полимерная для изоляционного антикоррозионного покрытия трубопровода, включающая битум, термоэластопласт и пластификатор, отличающаяся тем, что в качестве битума содержит битум БНД-60/90, в качестве термоэластопласта – низкомолекулярный полиэтилен, в качестве пластификатора – оксиэтилированные жирные кислоты хлопкового гудрона, при этом в состав мастики дополнительно введены хлопковый гудрон и волластонит при следующем соотношении компонентов, масс. %: битум БНД 60/90 – 50-60, низкомолекулярный полиэтилен – 10-20, хлопковый гудрон – 15-20, оксиэтилированные жирные кислоты хлопкового гудрона – 10-15, волластонит – 5-10.

Для доказательства соответствия заявленного состава критерию “промышленная применимость” в таблице 17 приведены конкретные количественные примеры приготовления антикоррозионной композиции.

Таблица 17 - Рецептuru композиции

Компоненты композиции	Номер примера и состав, масс. %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Битум БНД 60/90	45	50	50	55	50	50	60	60	70	70
НМПЭ	5	10	15	-	10	20	15	20	10	30
Хлопковый гудрон	30	-	20	20	20	15	15	10	5	-
Волластонит	20	20	-	10	10	5	5	5	10	-
ОЭЖКГС	-	20	15	15	10	10	5	5	5	-

Примеры 5 и 6 соответствуют заявляемым условиям, а примеры 1-4 и 7-10 отвечают за пределами условиям и показывают (таблица 18), как влияет изменение состава на свойства покрытия, и подтверждают возникновение синергетического эффекта между компонентами состава, особенно, между ОЭЖКГС и ГС. Известно, что один из способов повышения эффективности действия компонентов связан с явлением синергизма, при котором смесь двух или более соединений при заданной суммарной концентрации влияет на процесс дольше или изменяет его скорость сильнее, чем каждый из компонентов смеси, взятый в отдельности, в концентрации, равной сумме концентраций смеси.

Таблица 18 - Свойства покрытий

Вариант композиции	Наименование показателей		
	адгезия к загрунтованной стальной поверхности, МПа	прочность при ударе, Дж	сопротивление вдавливанию, мм
Прототип	0,2/0,6/0,5*	4,0/2,0**	0,25/0,12***
Пример 1	0,15/0,4/0,1	2,0/1,0	0,5/0,4
Пример 2	0,15/0,4/0,4	2,0/1,0	0,5/0,9
Пример 3	0,17/0,45/0,47	1,5/0,80	0,5/0,5
Пример 4	0,1/0,5/0,4	4,0/2,0	0,2/0,1
Заявляемая, Пример 5	0,24/0,72/0,66	4,7/2,3	0,13/0,07
Заявляемая, Пример 6	0,25/0,75/0,65	4,6/2,4	0,12/0,05
Пример 7	0,2/0,5/0,4	4,2/2,1	0,2/0,1
Пример 8	0,2/0,7/0,5	4,1/1,5	0,5/0,2
Пример 9	0,18/0,55/0,45	3,0/2,2	0,35/0,3
Пример 10	-	-	-
Примечания: 1 * - при 40/ 20/-15°C; 2 ** - при 40/-20 °C; 3 *** - при 40/-20 °C.			

В таблице 18 приведены свойства покрытий, полученных с использованием испытуемых композиций, нанесенных на стальные трубы, проверенные в условиях большой влажности (90-100%) в сильноокислых средах (рН 3-4) и щелочных средах (рН 9). Все свойства проверяли в соответствии с методиками ГОСТ Р 51164-98, приложение Б.

При отклонении от оптимального состава и отсутствии ОЭЖКГС снижаются все показатели и особенно адгезия к загрунтованной стальной поверхности при низких температурах (пример 1). При отклонении от оптимального состава и отсутствии ГС также снижаются все показатели и особенно сопротивление вдавливанию при низких температурах (пример 2). Отсутствие волластонита приводит к снижению прочности при ударе, как при низких, так и при высоких температурах (пример 3). При отсутствии в составе НМПЭ композиция долго не затвердевает и в готовом виде снижается адгезия к загрунтованной стальной поверхности при всех температурах (пример 4). При оптимальных составах (Примеры 5 и 6) адгезия к загрунтованной стальной поверхности возрастает по отношению к прототипу в среднем на 20-25%, прочность при ударе – на 15-20%, сопротивление вдавливанию – на 40-50%. При незначительном отклонении от оптимального состава, но при наличии всех компонентов (примеры 7-9) покрытие получается удовлетворительного качества, приблизительно соответствуя прототипу. При отсутствии всех модифицирующих и синергетических добавок (пример 10) композиция полностью не затвердевает и определить её свойства невозможно.

Известно, что покрытие обладает фунгицидными свойствами, если вокруг образца на питательной среде наблюдается ингибиторная зона (зона отсутствия развития грибов) или на поверхности или краях образца наблюдается развитие грибов, оцениваемое баллами 0 и 1 по шестибальной шкале ГОСТ 9.048-89. В таблице 19 приведены данные по испытанию фунгицидной активности полученных покрытий и покрытия прототипа при инфицировании следующими видами грибов: *Aspergillus niger* van Tieghem. *Aspergillus terreus* Thom. *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud. *Paecilomyces variotii* Bainier. *Penicillium funiculosum* Thom. *Penicillium ochro-chloron* Biourge. *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier. *Trichoderma viride* Pers. ex S.F. Gray.

Таблица 19 - Фунгицидные свойства покрытий

Вариант композиции	Показатели	
	грибостойкость по интенсивности развития грибов	баллы
Прототип	Под микроскопом виден развитый мицелий и спороношение	2
Пример 2	Под микроскопом виден развитый мицелий	2
Заявляемая, Пример 5	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено	0
Заявляемая, Пример 6	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено	0
Пример 10	Под микроскопом виден развитый мицелий и спороношение	2

Из приведенных данных следует, что наличие фунгицидных средств у покрытия обусловлено присутствием в его составе хлопкового гудрона (госсиполовой смолы), (примеры 5,6). В случае его отсутствия фунгицидные свойства покрытия отсутствуют (примеры 2 и 10), так же, как и у прототипа.

Таким образом, предлагаемое техническое решение позволяет получить битумно-полимерную мастику – антикоррозионную композицию для эффективной защиты газо-, водо-, нефтепроводов, которые эксплуатируются в условиях большой влажности, в кислотных и щелочных растворах, при этом разработанная композиция обеспечивает использование дешевого местного сырья (в том числе техногенных отходов) с одновременным повышением прочности при ударе, сопротивления вдавливанию, адгезионной способности и приданием ей фунгицидных свойств.

### **3.3 Разработка одноупаковочной композиции для холодного цинкования**

Холодное цинкование – это нанесение на подготовленную поверхность специального цинксодержащего состава приемами, используемыми в работе с обычными красками, в результате чего образуется покрытие, обладающее теми же антикоррозионными свойствами, что и покрытие, полученное методом горячего цинкования. Применение метода имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с горячим цинкованием [219]. Уже сегодня самые разнообразные составы для холодного цинкования, как самостоятельно, так и в системах покрытий, успешно используются в Казахстане. Они служат для защиты от коррозии мостовых сооружений, тоннелей, строительных металлоконструкций, городских столбов освещения, опор ЛЭП, металлических кровель, резервуаров, трубопроводов, в том числе, в нефтедобывающей отрасли, арматуры зданий, для антикоррозионной обработки агрегатов и деталей кузовов автомобилей и т.д. В настоящее время на Казахстанском рынке представлены различные составы для холодного цинкования, где в качестве связующего используются «жидкое стекло» (цинксиликатные краски), эпоксидные или кремнийорганические смолы и т.д. Однако одним из факторов, сдерживающих внедрение этих материалов в широкую практику антикоррозионной защиты, является их двух- и даже трехупаковочность: связующее + порошок цинка + отвердитель, связующее + порошок цинка или, в лучшем случае - связующее с цинком + отвердитель. Такое техническое решение не всегда устраивает потребителя в виду непродолжительной жизнеспособности состава после смешивания. Помимо этого возникают определенные сложности, связанные с необходимостью работы с пылящим высокодисперсным цинковым порошком при смешивании компонентов непосредственно на рабочей площадке и применением дополнительных устройств для диспергирования (перемешивания). В этом плане готовые к применению одноупаковочные составы выгодно отличаются от двух- и трехупаковочных [216].

Целью данного исследования является разработка одноупаковочной композиции для холодного цинкования с использованием ХГ. В мировой практике для долговременной антикоррозионной защиты металлоконструкций давно получило всеобщее распространение и является общепризнанной нормой применение цинкнаполненных лакокрасочных покрытий [217].

Подготовку образцов для испытаний проводили в соответствии с ГОСТ 8832, подготовку поверхности - по ГОСТ 8832 и ГОСТ 9.402. В качестве материала для всех видов испытаний использовали Ст. 3 с толщиной листа 10 мм. Подготовка поверхности образцов включала очистку растворителем и дробеструйную обработку. Образцы для испытания прочности на изгиб готовили по действующим ГОСТ. Антикоррозионную обработку стандартного стального образца проводили валиком на предварительно подготовленную поверхность. Получаемое покрытие сушили в естественных условиях 50 - 60 мин. При определении времени высыхания, оценке защитных свойств и физико-механических показателей толщина покрытия составляла не менее 80 мкм, что соответствует одному слою композиции. Перед испытаниями физико-механических свойств образцы выдерживали при комнатной температуре не менее 48 часов, а защитных свойств - 7 суток.

В литературе имеются сведения об использовании хлопкового гудрона для создания невысыхающих пластичных герметиков для промышленного и гражданского строительства [218], обладающих неплохими эксплуатационными характеристиками, а также для производства антикоррозионных компаундов, предназначенных для нанесения защитных антикоррозионных покрытий при изготовлении кабелей [219,с.2], однако при проведении собственных поисковых работ появилась возможность расширения спектра использования хлопкового гудрона – далее гудрон, с целью создания эффективных противокоррозионных составов.

Разработанная композиция «Госси - ХЦ» содержит хлопковый гудрон, модифицирующие добавки - борную кислоту, нитрид бора гексагональной модификации, дициандиаמיד, трихлорпропилфосфат и высокодисперсный порошок цинка в количестве до 80%.

Нитрид бора - бинарное соединение бора и азота. Это нетоксичное, инертное вещество, не смачиваемое большинством расплавленных металлов и не взаимодействующее со многими химическими реагентами. Нитрид бора нашел широкое применение в реакциях промышленного органического синтеза и при крекинге нефти, в изделиях высокотемпературной техники, в производстве полупроводников, получении высокочистых металлов, газовых диэлектриков, как средство для тушения возгораний. Из нитрида бора изготавливают высокоогнеупорные материалы, проявляющие как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. Нитрид бора одновременно превосходный электрический и тепловой изолятор, поэтому он является единственным материалом для применения в электронных приборах специального назначения. Нитрид бора широко применяется в качестве высокотемпературной смазки и в качестве разделяющей среды в разнообразных процессах с керамикой, металлами и стеклом. Нитрид бора гексагональной модификации применяют как электроизоляционную тепловую защиту печей с индукционным обогревом, в качестве составной части теплозащитных материалов, для изготовления высокотемпературных электроизоляционных материалов, материалов с высокой стойкостью [219,с.1].

При взаимодействии гудрона с вышеперечисленными добавками в присутствии кислорода воздуха наблюдается отверждение ее за счет протекания структурообразования между гидроксильными группами гудрона и модификаторами. Борная кислота образует борные эфиры за счет гидроксильных групп гудрона. Дициандиамид также способствует отверждению гудрона за счет химического взаимодействия и образования соединения типа госсипол - мочевины. За счет протекания этих сложных процессов температура плавления гудрона повышается от 20 до 100-110°C. Из данных таблицы 20 следует, что температура размягчения композиции «Госси - ХЦ» на основе гудрона, определенная по методу кольца и шара по ГОСТ 2400-51, повышается с увеличением количества борной кислоты, нитрида бора и дициандиамида, но только до определенного предела, концентрация модифицирующих добавок не должна превышать, % масс: борной кислоты - 2, нитрид бора гексагональной модификации – 1,5, дициандиамида – 1,5. Количество гудрона составляет около 15%, высокодисперсного порошка цинка - до 80%. Механизм формирования структуры антикоррозионной композиции обеспечивается свойствами связующего и свойствами высокодисперсного цинкового порошка. При внесении в связующее высокодисперсного порошка цинка образуется устойчивая коллоидная структура, представляющая собой взаимодействующие друг с другом мицеллы, образованные частицами цинка, заключенными в оболочку связующего. Образующиеся мицеллы, содержащие в качестве ядра цинковые частицы, взаимодействуют друг с другом и при отверждении образуют сплошной цинксодержащий слой, обеспечивающий протекторную защиту поверхности, стойкого к воздействию воды, растворителей кислот и щелочей.

Таблица 20 - Влияние содержания модифицирующих добавок на температуру размягчения и условную вязкость композиции «Госси - ХЦ»

Концентрация модифицирующих добавок, % масс			Температура размягчения, °С	Условная вязкость по ГОСТ 8420
борная кислота	нитрид бора гексагональной модификации	дициандиамид		
0	0	0	31	-
0,5	0	0	37	-
1,0	0	0	46	-
2,0	0	0	78	30
3,0	0	0	70	-
2,0	0,5	0	82	-
2,0	1,0	0	90	-
2,0	1,5	0	100	40
2,0	2,0	0	84	-
2,0	1,5	1,0	91	-
2,0	1,5	1,5	110	35
2,0	1,5	2,0	90	-

Этот же состав обеспечивает наилучшие показатели, характеризующие качество полученного покрытия. Небольшое отклонение от оптимального содержания добавок резко ухудшает качество готового покрытия, а отсутствие даже одного компонента не позволяет достичь требуемого состояния покрытия. Нанотехнология сверхизмельчения порошка цинка (до 3-4 мкм) в мельницах-активаторах оригинальной конструкции позволила получить принципиально новую наноструктурированную композицию для холодного цинкования. Нанопорошковые композиции более экономичны в использовании, т.к. высокая плотность упаковки частиц позволяет добиться более эффективной катодной защиты и одновременно уменьшить толщину защитного слоя. Более высокие концентрации цинка увеличивают защитное антикоррозийное действие покрытия за счет повышения его электропроводимости, однако при этом снижаются величины адгезии и эластичности при изгибе, использование атоминизированной цинковой пудры, при прочих равных условиях, способствует повышению адгезии (за счет облегчения междиффузионного взаимодействия цинка и железа), эластичности, снижению пористости покрытия и получению более гладкой (менее шероховатой) поверхности. В обычных цинкнаполненных композициях введение повышенного количества стандартного цинкового порошка приводит к ухудшению стабильности композиции, покрывных и эстетических показателей за счет образования цинковых агломератов и ухудшению реологических показателей краски, что не наблюдается при использовании наноструктурированных композиций. В таблице 21 приведены наиболее важные эксплуатационные свойства цинкнаполненной композиции «Госси - ХЦ» и покрытий на её основе.

Таблица 21 - Некоторые свойства композиции «Госси - ХЦ» и покрытий на её основе

Наименование показателя	Характеристика показателя
1	2
1 Внешний вид композиции	
- после длительного хранения	непрозрачная масса коричневого цвета с осадком
- после тщательного перемешивания	однородная суспензия темно-серого цвета
2 Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,2-6,3
3 Срок годности	около 1 года
4 Внешний вид покрытия	темно-серое, матовое, без кратеров и потеков, морщин и посторонних включений
5 Толщина одного слоя, мкм	80-100
6 Время высыхания до степени 3 при 25°C, мин.	120
7 Адгезия к металлу, балл	1
8 Прочность при ударе, см	95
9 Эластичность при изгибе, мм	2
10 Стойкость покрытия при 25°C к статическому воздействию в течение 24 часов	

Продолжение таблицы 21

1	2
- воды	без изменения
- бензина	
- сырой нефти	
- 5% раствор хлористого натрия	
11 Стойкость покрытия к воздействию щелочи и кислоты в течение 24 часов	без признаков коррозии под покрытием
- раствор едкого натра, 25%	
- раствор серной кислоты, 25%	
12 Термостойкость при температуре 100°C	не менее 7 часов

Установлено, что механизм действия покрытия отвечает общепринятым понятиям: при нанесении на железо (сталь) цинк защищает его как по барьерному (изоляционному) типу, (что более характерно для горячего цинкования, где цинк сразу образует сплошное влагонепроницаемое покрытие), так и по электрохимическому (протекторному) типу, где цинк, в присутствии влаги, выполняя роль анода по отношению к железу, расходуется для его защиты, а образующиеся при этом соединения цинка «залечивают» дефекты покрытия, предотвращая коррозию железа. Как показали испытания, покрытия на основе разработанной композиции «Госси - ХЦ» обладают высокими механическими свойствами, высокой ударопрочностью и абразивостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, в которых не устойчивы многие другие цинкнаполненные составы: органические растворители, пары минеральных и органических кислот, сероводорода, серного и сернистого ангидрида. Эти свойства позволяют использовать эти композиции для защиты оборудования, работающего в агрессивных условиях при повышенных температурах, где многие покрытия малоэффективны. Разработанная цинксодержащая композиция на основе ХГ может быть использована для получения одно- и многослойных покрытий типа грунты - эмали для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и оборудования, эксплуатирующихся в условиях интенсивного атмосферного воздействия в том числе, для оборудования химической, нефтедобывающей и нефтехимической промышленности.

### **3.4 Разработка эластомерных короноэлектретов для узлов герметизации оборудования нефтепроводов**

Целью данного раздела диссертационной работы является разработка эффективного состава и технологии получения стойких полимерных эластомерных короноэлектретов для узлов герметизации оборудования нефтепроводов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), бутадиев – нитрильного синтетического каучука марки (БНКС), сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), технического госсипола, наноразмерных органомодификаторов (ОМСС - органомодифицированные слоистые силикаты).

Большое внимание в нефтедобывающей промышленности уделяется проектированию и эксплуатации оборудования, находящегося в непосредственном контакте с нефтяными средами. Для повышения долговечности работы оборудования в последнее время в качестве перспективного направления используется создание саморегулирующихся сборочных единиц и систем. Особенно это касается полимерных эластомерных материалов, используемых в качестве прокладок, уплотнителей, манжет и т.п. В работах [220,221] показано, что придание подобным изделиям электретного состояния способствует увеличению срока их службы, а, следовательно, и повышению надежности машин, агрегатов и оборудования. Воздействие электрических полей на герметизируемые и разделительные среды, находящиеся в зазорах уплотнений, лежит в основе многих методов герметизации. Электрические поля оказывают влияние на смачивание и растекание жидкостей, в значительной мере определяют кинетику капиллярного течения жидкостей по зазорам между деталями и диффузионного проникновения сред через пленки, покрытия и стенки сосудов, контролируют процессы переноса смазочных пленок в зоне трения [222].

Для создания уплотнений узлов герметизации оборудования нефтепроводов ранее применялись резины на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС), однако такие прокладки вследствие контакта с агрессивными средами со временем теряют свои эксплуатационные качества и требуют регулярной замены. В настоящее время на замену резиновым уплотнениям приходят композиции термопластов с эластомерами, преимущество которых является возможность переработки их в изделия по технологии термопластов [223,224], что снижает стоимость сырья (в случае использования дешевого полиэтилена (ПЭ) в среднем на 40%).

Исходя от типа электрета, существует несколько способов их получения. Большинство способов изготовления электретов основаны на том, что происходит дополнительное физическое воздействие на диэлектрик, помещенный в электрическое поле, таким образом, получают электроэлектреты, термоэлектреты, фотоэлектреты, радиоэлектреты, магнитоэлектреты и др. В некоторых случаях наблюдается возникновение электретного состояния в диэлектрике без приложения внешнего электрического поля (трибоэлектреты, механоэлектреты, биоэлектреты, хемоэлектреты и т.д.). Коронэлектреты изготавливают воздействием поля коронного разряда на диэлектрик. При заряджении на один из электродов, выполненный в виде набора игл, подается высокое напряжение, обуславливающее возникновение ионизированного воздуха-плазмы, при этом диэлектрик должен находиться в контакте с заземленным металлическим электродом [225]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя с точки зрения технико-экономических показателей и на сегодняшний день является наиболее распространенным в производстве пленочных электретов. У каждого электретного материала в зависимости от способа получения имеются свои особенности и поэтому в настоящее время приоритет получили

экспериментальные результаты по получению новых электретов и модифицированию их свойств. Важное значение для промышленного применения имеет способность материала (композита) сохранять приобретенные электретные свойства в течение длительного времени.

Наиболее перспективными материалами для получения короноэлектретов и изделий на их основе являются крупнотоннажные полиолефины, причем их недостаток, обусловленный низкой стабильностью электретного состояния, можно компенсировать введением наполнителей различного рода. Знание взаимосвязи между структурой, диэлектрическими свойствами, химическим строением полимеров и их электретными свойствами позволяет выбирать оптимальные для конкретной цели полимерные материалы. Если установить влияние рецептуры, структуры и условий переработки на структурные параметры полимеров и композитов, то появляется возможность добавить еще один инструмент для прогнозирования и регулирования электретных свойств композиций, а, следовательно, облегчить получение электретов с заданными свойствами [226].

В качестве объектов исследования использованы ПЭНП в соответствии с ГОСТ 16337-77, бутадиен – нитрильный синтетический каучук марки БНКС-18АМН, 1 группа (ТУ 38.30313-2006), технический госсипол - 2,2'-ди-3-метил-5-изопропил-1,6,7-триокси-8-нафтальдегид, сложное, высокомолекулярное органическое соединение – побочный продукт масложировой промышленности, органомодифицированные слоистые силикаты (ОМСС), полученные из бентонитовой глины Ибатинского месторождениях, сэвилен - сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030) и нефтесодержащие жидкости и почвы месторождения Кумколь.

После смешения всех компонентов в лабораторном экструдере при отработанных условиях [227] и остывания композита образцы полученного материала измельчали с помощью ножевой мельницы. Измельченный материал подвергали прессованию с помощью ручного гидравлического пресса с электронным блоком для нагрева плит. Прессование проводили при температуре 150°C и нагрузке 7 кН в течение 4 минут с быстрым охлаждением. В результате были получены пленочные образцы круглой формы диаметром 10 см, толщиной около 100 мкм.

Электреты получали методом коронного разряда. Измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД) осуществлялось при линейном нагреве с постоянной скоростью (5°C/мин) пикоамперметром с помощью специальной измерительной ячейки с блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой. Регистрацию и визуализацию спектра ТСД осуществляли на персональном компьютере. В результате многократных измерений была установлена хорошая воспроизводимость кривых ТСД. Из кривых ТСД рассчитывали величины поляризационных зарядов. Измерение и расчет объемного ( $\rho_v$ ) и удельного поверхностного ( $\rho_s$ ) электрического сопротивления проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2-71.

Для смесевых термоэластопластов уровень физико-механических,

деформационно-прочностных, электрических и других характеристик во многом определяется соотношением полимерных компонентов. Композиции, получаемые смешением термопласта и каучука, по своей гетерогенной структуре представляют собой коллоидную систему, состоящую из дисперсионной термопластичной среды и дисперсной каучуковой фазы. Наиболее распространенными термоэластопластами являются смеси полиолефинов с каучуками, что обусловлено доступностью компонентов и их химической стойкостью. Известно, что ПЭНП обладает удовлетворительными электретными свойствами, а полярный бутадиен-нитрильный каучук практически не электретируется в коронном разряде, в том числе, из-за низких величин удельного объемного электрического сопротивления, т.е. исходные компоненты смеси имеют разный уровень электретных свойств. В практическом плане смеси полиэтилена с каучуком применяются только в том случае, когда каучук находится в сшитом, вулканизированном состоянии. Установлено, что сшивка каучука вулканизирующими агентами улучшает электретные свойства получаемых систем, что, вероятно, связано с тем, что вулканизирующие агенты, попадая в объем полиэтилена, являются центрами захвата инжесктированных носителей зарядов, попадающих в материал при электретировании в коронном разряде [225,с.93-96].

Необходимо отметить, что многие разрабатываемые композиции обладают неудовлетворительными физико-механическими характеристиками из-за плохой адгезии между ее полимерными фазами. Низкие значения показателей физико-механических характеристик объясняются тем, что уровень адгезии между каучуком и полиэтиленом очень мал. Причиной низкой адгезии между полимерными фазами является разрушение смеси по границе раздела фаз. Существуют определенные приемы повышения деформационно-прочностных свойств смесевых композиций, например, с помощью введения большого количества высокодисперсного наполнителя – технического углерода. Однако это может негативно сказаться на уровень электретных характеристик композиций, т.к. для ряда наполнителей характерно придание полимерам антистатических или даже электропроводящих свойств. В результате композиции с высокой концентрацией технического углерода не электретируются в коронном разряде [228].

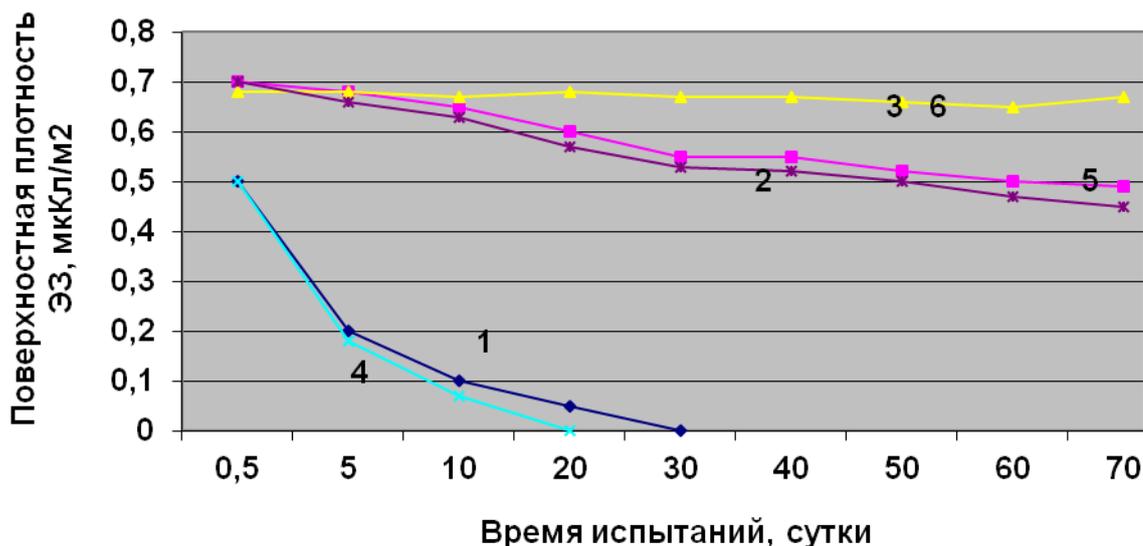
Ранее нами были определены закономерности изменения вязкоупругих, термических, термомеханических и деформационно-прочностных свойств модифицированных композитов на основе ПЭНП, сэвилена, технического госсипола и других функциональных добавок; совокупность эффектов модификации показала полифункциональность использованных добавок и позволила разработать рецептуры сложных и/или малокомпонентных ПЭНП–композитов с повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами; была показана определяющая роль добавок сэвилена, как компатибилизатора, в обеспечении хороших адгезионных свойств композиций сложного состава; удалось путем подбора соответствующих модификаторов - компатибилизаторов и их концентраций максимально приблизиться к

возможности равномерного взаимного диспергирования различных пар индивидуальных полимеров в процессе смешения [25,с.118-120, 213,с.184]. Также была доказана возможность применения технического госсипола в качестве стабилизатора для создания полимерных композитов на основе систем - полиэтилен – компатибилизатор - госсипол с учетом взаимосвязи параметров структуры, типа наполнителя и природы компатибилизаторов и стабилизаторов [87,с.38, 203,с.50].

Поэтому в данной работе исследованию были подвергнуты смеси, где в качестве первого компонента была взята за основу композиция состава, масс. %: сэвилен – 8; госсипол – 1,5; ПЭНП – остальное (далее - ПЭНПМ, т.е. модифицированный).

Первоначально было исследовано влияние минеральных наполнителей - волластонита и ОМСС и стабилизирующей добавки – госсипола на электретные свойства композитов на основе ПЭНП, разработанных для внешнего защитного слоя трехслойного покрытия. Зарядовое состояние композитов исследовано методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД) при скорости нагрева 5°C/мин. Из кривых ТСД рассчитаны величины поляризационных зарядов. В соответствии с рисунком 11 приведены зависимости поверхностной плотности короноэлектретных зарядов  $\sigma$  от времени эксплуатации в почвах и нефтесодержащих средах для ПЭНП и композиции на его основе составов, % масс: РН – гузапая – 30; минеральный наполнитель – волластонит – 10 или ОМСС - 5; сэвилен – 10; госсипол – 1,0; ПЭНП – остальное.

Из данных в соответствии с рисунком 17 видно, что поверхностная плотность электретных зарядов (ЭЗ) композитов вышеприведенного состава сразу после обработки выше, чем для чистого ПЭНП, при эксплуатации в почвах и нефтесодержащих жидкостях для ПЭНП и композиции на его основе наблюдаются разные закономерности изменения поверхностной плотности ЭЗ: ПЭНП с добавкой РН теряет приобретенные заряды через 20-30 суток, композиция с волластонитом - через 2 месяца теряет около 30% своего заряда, композиция с ОМСС сохраняет свои свойства в течение всего времени испытания, причем вид коррозионно- активной среды практически не влияет на выявленные закономерности. Обычно при нормальных условиях хранения время жизни зарядов составляет от 0,5 до 3 лет, а повышение температуры хранения, влажности окружающей среды, воздействие радиоактивного излучения приводит к ускоренному уменьшению зарядов электретов. Но, как показывают результаты наших исследований, поверхностная плотность ЭЗ со временем уменьшается не во всех системах с одинаковой скоростью и возможен выбор состава композита, обеспечивающий длительное сохранение электретных свойств.



1,4 – ПЭНП + РН (гузапая) – 30 масс%, 2,5 - ПЭНП + РН (гузапая) – 30 масс.%+ волластонит – 10 масс.%+ТГ – 1 масс.% + сэвилен – 8 масс.%, 3,6 - ПЭНП + РН (гузапая) – 30 масс.%+ ОМСС – 5 масс.%+ТГ – 1 масс.% + сэвилен – 8 масс.%, коррозионная среда: нефтесодержащие жидкости (1,5,3) и почвы (2,4,6) месторождения Кумколь

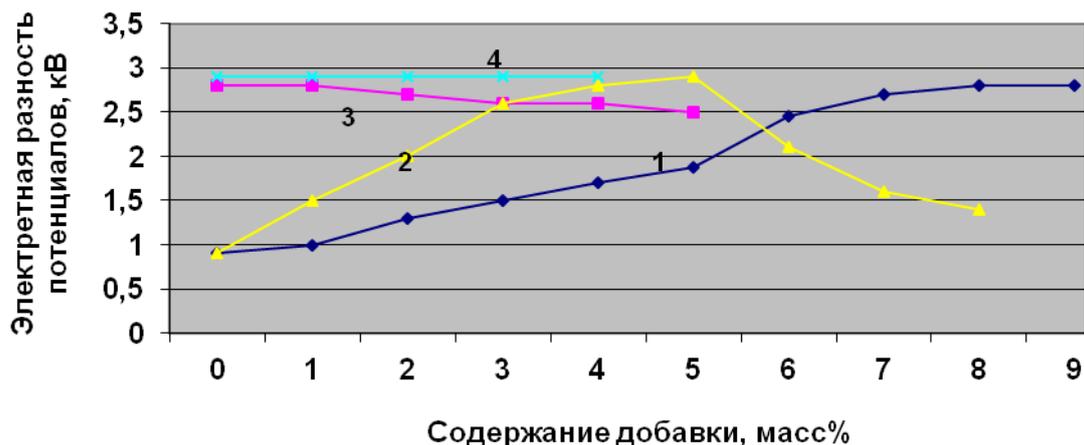
Рисунок 17 - Влияние состава композита и условий его эксплуатации на поверхностную плотность ЭЗ

Исследовано влияние способа зарядки композитов на величину поверхностной плотности электретных зарядов. Установлено, что величина  $\sigma$  для композитов, поляризованных при коронной поляризации больше, чем при электротермополяризации, а стабильный электретный заряд для композитов, заполяризованных при электротермополяризации больше, чем при коронной поляризации, что связано с изменением условий стабилизации в них зарядов и физической структуры.

Общий ход зависимости электретной разности потенциалов полиэтиленовых композитов от содержания наполнителей представлен в соответствии с рисунком 18.

Концентрацию добавок изменяли в пределах, сохраняющих функциональные свойства композита. Полученные зависимости свидетельствуют о повышении электретной разности потенциалов при увеличении содержания волластонита в композиции (кривая 1) и незначительном её снижении при введении добавки госсипола (кривая 2).

Наблюдаемое повышение  $U_{ЭРП}$  может быть связано с появлением в композите новых энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов: при наполнении полимеров дисперсными наполнителями возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя.



Состав композита, % масс: для зависимостей 1,2 - РН – гузапая – 30; минеральный наполнитель – волластонит (1) или ОМСС (2) (содержание варьируется); сэвилен – 10; ТГ – 1,0; ПЭНП – остальное; для зависимостей 3,4- РН – гузапая – 30; минеральный наполнитель – волластонит – 10 (3) или ОМСС – 5 (4); сэвилен – 10; ТГ(содержание варьируется); ПЭНП – остальное

Рисунок 18 - Зависимость электретной разности потенциалов композита от содержания минерального наполнителя (1,2) и госсипола (3,4)

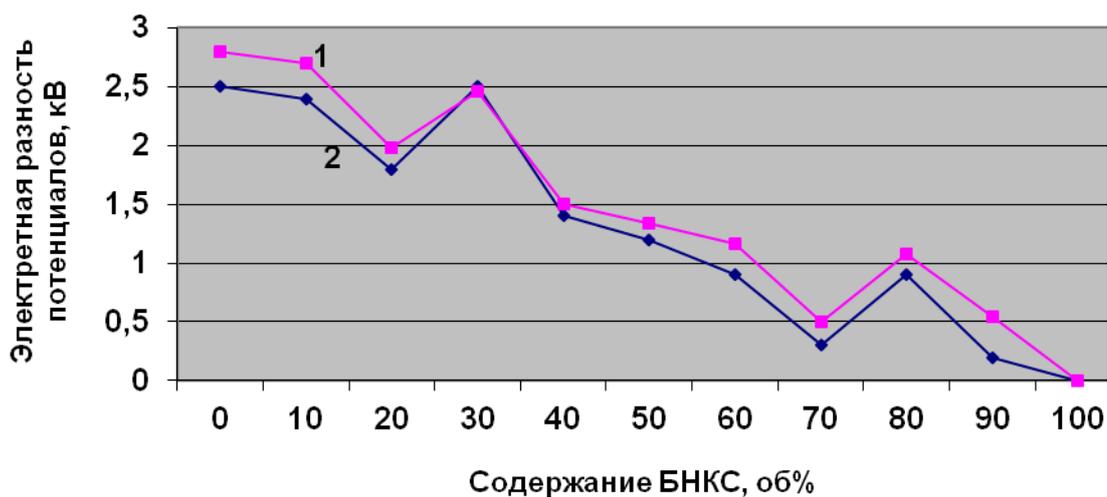
Кроме того, при смешении компонентов композиции в смесителе возникают большие напряжения сдвига, которые неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. При этом макромолекулы разрываются с образованием радикалов, также способных служить энергетическими ловушками зарядов. Уменьшение значения электретной разности потенциалов композиций, содержащих 7-8% масс. ОМСС, по сравнению с системой композита с 4–5% ОМСС могут быть связаны с изменением количества кислородосодержащих групп на поверхности сильно наполненных полимерных пленок. Подобные группы способны к поляризации, являющейся нежелательным явлением при электретировании в коронном разряде. Кроме того, по-видимому, существует пороговая концентрация, при которой ОМСС способен распределяться на наномерном уровне в полимере данной природы, образуя нанокompозит эксфолиированной структуры. Большие его концентрации приводят к формированию интеркалированной структуры.

Таким образом, наилучшими электретными свойствами обладает композиция ПЭНП с 5% ОМСС. Примечательно, что в этом случае стабилизирующая добавка госсипола не вызывает снижения электретной разности потенциалов, как это наблюдается при использовании волластонита в качестве наполнителя, что обеспечивает преимущество применения ОМСС в создании электретных свойств полимерных композиций с госсиполом.

Выполнены попытки с помощью ИК- спектроскопии установить изменения химической структуры поверхности полиэтилена и его композиций с ОМСС и волластонитом при электретировании. Установлено, что при введении ОМСС,

волластонита и госсипола и использовании поляризации содержание кислородосодержащих групп на поверхности полиэтиленовых пленок значительно возрастает. Растительные добавки и сэвилен также оказывают влияние на процесс электретирования, что будет являться дальнейшим этапом исследований.

Для определения оптимального соотношения ПЭНПМ и БНКС для получения композиций с наилучшими электретными и деформационно-прочностными свойствами были созданы смесевые композиции и изучены их характеристики. В соответствии с рисунком 19 представлена зависимость потенциала поверхности коронозэлектретов на основе смесей ПЭНПМ и БНКС от различного объемного содержания БНКС и наличия наполнителя. В качестве наполнителя был использован монтмориллонит (ММТ), выделенный из бентонитовой глины Ибатинского месторождения (Казахстан). Известно, что основной проблемой при создании слоистосиликатных нанокомпозитов является несовместимость органической (полимер) и неорганической (слоистый силикат) составляющих композитов. Данная проблема решается получением и использованием органофицированных слоистых силикатов (ОМСС). Это продукт замещения неорганических катионов в галереях слоистых силикатов органическими катионами. Для модификации ММТ использовали 10% акрилат гуанидина. ОМСС являются перспективными нанонаполнителями, которые улучшают механические свойства ряда полимеров, в которых они были диспергированы. Исследования подчеркивают уникальные комбинации физико-механических и термических свойств этих материалов уже при низком содержании (обычно менее 5% масс.) органоглины [229].



1- с добавкой 5% ОМСС, 2 – без наполнителя

Рисунок 19 - Зависимость электретной разности потенциалов ПЭНПМ от содержания БНКС

Видно, что для смесей ПЭНПМ и БНСК в фазе стабилизации зависимость электретной разности потенциалов от состава носит сложный характер: кривая характеризуется двумя максимумами, превосходящими по величине аддитивные значения (кривая 2).

Повышенные значения электретных свойств характерны для смесей полиэтилена с БНСК в области преобладающего содержания одного из полимеров. Аналогичный характер изменения электретных свойств наблюдается в присутствии ОМСС (кривая 1), но электретная разность потенциалов при этом несколько выше. Аналогично изменяются и другие электретные свойства (напряженность поля и эффективная поверхностная плотность зарядов). Определяющее влияние на поляризуемость смеси полимеров оказывает ее коллоидная гетерогенная структура. Смесь с преимущественным содержанием ПЭНП должна быть обычной дисперсией, в которой БНСК является дисперсной фазой, а ПЭНПМ – дисперсной средой. При преимущественном содержании БНСК в смеси полимеров, в ней уже ПЭНП образует дисперсную фазу. А в области средних составов смесь имеет две непрерывные фазы, образуя матричную структуру. Прерывность границы раздела фаз, в одном случае, и ее непрерывность, в другом, могут сказываться на проявлении смесями электретных свойств. Носители заряда, локализуясь при поляризации в коронном разряде на границе раздела фаз, с течением времени высвобождаются из ловушек, «двигаясь» в процессе перезахвата по межфазной области с большей проводимостью, а не по фазам полимерных компонентов смеси. В случае, когда граница раздела фаз дискретна, инжектированный заряд, даже перезахватываясь, остается в объеме электрета. В случае же непрерывной границы – происходит релаксация их инжектированного заряда по границе раздела фаз [230].

Далее было проведено изучение некоторых физико-механических характеристик разрабатываемых композиций и полученные данные сравнены со свойствами аналогичных композиций, созданных на основе ПЭНП и БНСК без компатибилизатора (СЭВА), наполнителя (ОМСС) и стабилизатора (госсипола), которые обладают неудовлетворительными свойствами из-за низкой адгезии между ее полимерными фазами. Полученные данные приведены в таблице 22. Полученные значения разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве свидетельствуют о том, что деформационно-прочностные свойства смесей полиэтилена и бутадиен-нитрильного каучука с функциональными добавками ОМСС, СЭВА и госсипола возрастают на 57% для разрушающего напряжения и 23% для относительного удлинения (без добавки ОМСС) и на 72% и 25% соответственно с добавкой ОМСС по сравнению с известным ранее составом, содержащим 70% ПЭ и 30% БНСК; электретная разность потенциалов в этих условиях также выше на 30%. Уровень достигнутых свойств разработанных композиций вполне достаточен для их практического применения в качестве уплотнительных материалов, и значит, по деформационно-прочностным свойствам композиция на основе 70% ПЭНПМ и 30% бутадиен-нитрильного

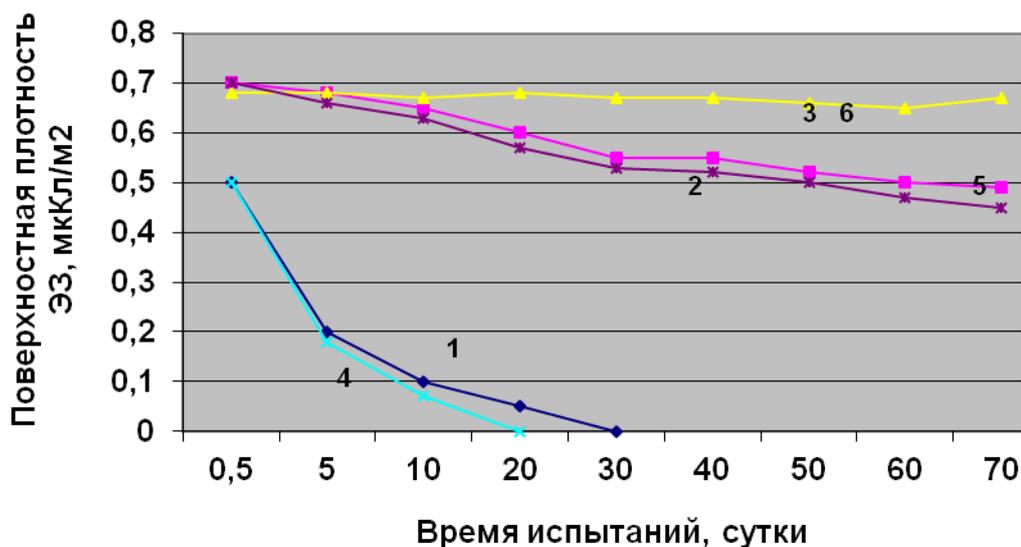
каучука удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления прокладок нефтедобывающего оборудования [229,с.107-11, 230,с.202, 231,232].

Таблица 22 - Деформационно-прочностные свойства смесей полиэтилена (ПЭ) и бутадиен-нитрильного каучука с функциональными добавками и без них

Состав композиции, %	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	по данным [3,с.14]	ПЭНПМ	ПЭНПМ+ 5% ОМСС	по данным [3,с.15]	ПЭНПМ	ПЭНПМ+ 5% ОМСС
ПЭ - 100	26,0	29,0	31,0	640	680	670
ПЭ-70+БНКС- 30	14,1	22,1	24,3	440	540	551
ПЭ-50+БНКС- 50	8,6	15,2	17,0	340	480	476
ПЭ-30+БНКС- 70	5,6	11,4	12,3	320	350	342
БНКС - 100	3,7	3,9	3,9	370	320	320

В процессе эксплуатации прокладочные материалы на основе электретных композиций могут претерпевать те или иные изменения, связанные с их контактом с нефтяными средами – нефтью, почвой, пластовой водой. Поэтому были изучены электретные свойства полимерных материалов при их эксплуатации в различных нефтесодержащих средах. В соответствии с рисунком 20 приведены зависимости поверхностной плотности коронозарядов  $\sigma$  от времени эксплуатации в почвах и нефтесодержащих средах для стабилизированного ПЭНП и композиции на его основе состава, %: ПЭНПМ – 70; БНКС – 30 в присутствии добавки ОМСС и без неё. Из данных в соответствии с рисунком 14 видно, что поверхностная плотность электретных зарядов (ЭЗ) композитов вышеприведенного состава (кривые 2 и 3) сразу после обработки выше, чем для ПЭНП, содержащего только одну стабилизирующую добавку - госсипол (1%) (кривая 1). При эксплуатации в почвах и нефтесодержащих жидкостях для ПЭНП с госсиполом и композиций на его основе наблюдаются разные закономерности изменения поверхностной плотности ЭЗ: ПЭНП с госсиполом теряет приобретенные заряды через 20-25 суток, композиции, содержащие ПЭНПМ – 70% + БНКС – 30% без ОМСС через 2 месяца теряет около 30% своего заряда, а такие же композиции с ОМСС сохраняют свои свойства в течение всего времени испытания, причем вид коррозионно-активной среды практически не влияет на выявленные закономерности.

Обычно при нормальных условиях хранения время жизни зарядов составляет от 0,5 до 3 лет, а повышение температуры хранения, влажности окружающей среды, воздействие радиоактивного излучения приводит к ускоренному уменьшению зарядов электретов [230,с.208]. Но, как показывают результаты наших исследований, поверхностная плотность ЭЗ со временем уменьшается не во всех системах с одинаковой скоростью и возможен выбор состава



1,4 – ПЭНП + ТГ – 1 масс%; 2,5 - ПЭНПМ – 70%+ БНКС – 30%; 3,6 - ПЭНПМ – 70%+ БНКС – 30% + ОМСС – 5%. Коррозионная среда: нефтесодержащие жидкости (1,5,3) и почвы (2,4,6) месторождения Кумколь

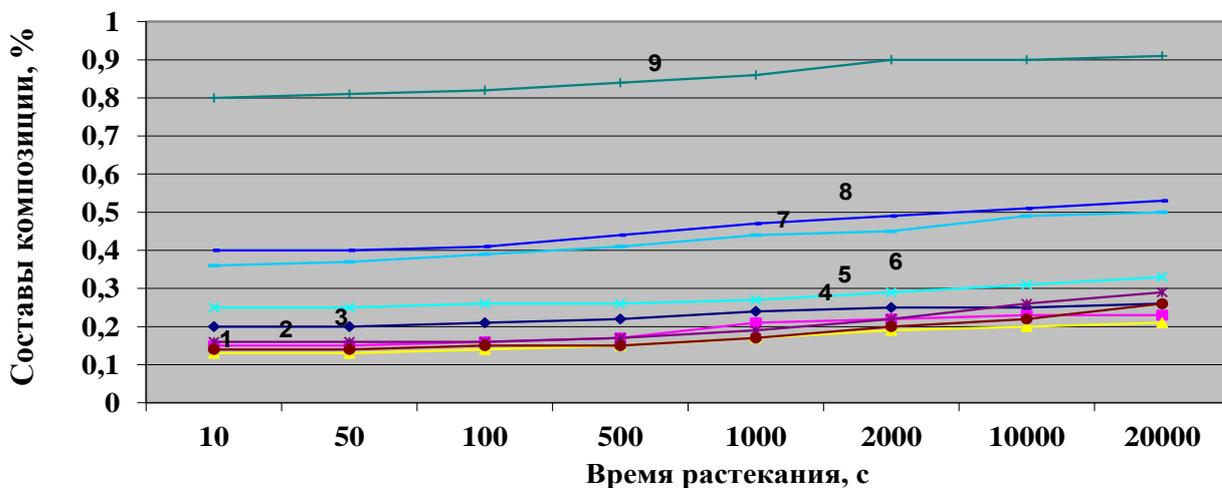
Рисунок 20 - Влияние состава композита и условий его эксплуатации на поверхностную плотность электретных зарядов

Таким образом, добавка ОМСС оказывает положительное влияние как на деформационно-прочностные свойства композиции, так и на стабильность электретных свойств. Однако повышение концентрации ОМСС выше 6% резко ухудшает свойства композиции. Уменьшение значения поверхностной плотности ЭЗ при увеличении концентрации наполнителей могут быть связаны с изменением количества кислородосодержащих групп на поверхности сильно наполненных полимерных пленок. Подобные группы способны к поляризации, являющейся нежелательным явлением при электретировании в коронном разряде. Кроме того, по-видимому, существует пороговая концентрация, при которой ОМСС способен распределяться на наномерном уровне в полимере данной природы, образуя нанокompозит эксфолиированной структуры. Большие его концентрации приводят к формированию интеркалированной структуры.

Поскольку исследуемые композиции предназначены для изготовления электретных элементов уплотнений, которые являются компактным и технологически простым средством регулирования параметров герметизации, то необходимо исследовать, как изменяются величины смачивания и растекания в зависимости от состава композиции и коррозионной среды, т.к. эти величины в значительной мере определяющие утечку через уплотнения.

Как следует из данных в соответствии с рисунком 21, электретирование образцов обуславливает уменьшение площади фактического касания капли и пластинки независимо от состава исследуемой среды, при этом вода

растекается легче и быстрее, чем нефть, а композиция с добавкой ОМСС обеспечивает лучшие показатели, чем аналогичный состав без ОМСС.



Условия: коррозионная среда: 1,2,3 – техническая вода, 4,5,6 – пластовая вода, 7,8,9 – нефть; состав композиции: 3,6,9 - ПЭНПМ – 70%+ БНКС – 30%, 2,5,8 - ПЭНПМ – 70%+ БНКС – 30% - электретная, 1,4,7 - ПЭНПМ – 70%+ БНКС – 30% + ОМСС – 5% - электретная

Рисунок 21 - Влияние состава композиции и коррозионной среды на растекание жидкостей по поверхности образца

Явление уменьшения растекания по электретированным образцам можно объяснить с точки зрения классических представлений физической и коллоидной химии. Движущая сила растекания действует на локальные микрообъемы жидкости и направлена к поверхности раздела «твердое тело – жидкость». Она возрастает с увеличением сорбционной способности твердого тела, что способствует росту скорости растекания. Интенсивность протекания сорбционных процессов в электретных пленках меньше, чем в контрольных, поэтому растекание по ним исследуемых жидкостей происходит медленнее. Другими словами, поляризационный заряд создает энергетический барьер, на преодоление которого расходуется движущая сила растекания. Следовательно, при прочих равных условиях, смачивание электретных пленок меньше, чем контрольных.

Полученные результаты свидетельствуют о повышенной эффективности использования новой композиции «Госси - БНКСЭ» состава, % масс: ПЭНПМ – 70 (сэвилен – 8; ТГ – 1,5; ОМСС – 5; ПЭНП – остальное) и БНКС – 30 в электретном состоянии, полученном воздействием поля коронного разряда, в качестве уплотнителей в узлах герметизации в машинах и агрегатах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. По своим деформационно-прочностным свойствам и стабильности электретных свойств новая композиция имеет значительные преимущества по сравнению с аналогами. Кроме того, полученные композиции обладают достаточной

маслобензостойкостью, а придание им электретоного состояния дополнительно снижает величину их набухания в нефтяных средах [232,с.101-103, 233,234,235,236,237].

Разработанный состав «Госси - БНКСЭ» и технология получения полимерных эластомерных короноэлектретов для узлов герметизации оборудования нефтедобывающей промышленности апробированы в производственных условиях, испытания показали перспективность и экономическую целесообразность применения новых материалов для изготовления прокладок нефтедобывающего оборудования.

### **3.5 Проведение промышленных испытаний композиционного покрытия для защиты нефтепроводов от коррозии**

Целью испытаний являлась проверка качества нового состава наружного полиэтиленового слоя на основе местного сырья, предназначенного для создания трехслойного покрытия, и его соответствия ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена». При анализе качества покрытия использовали методы контроля по ТУ 1390-003-11928001-01 и соответствующим ГОСТам. Внешний вид покрытия оценивали визуально без применения увеличительных средств согласно классификатору и в сравнении с эталонными образцами, утвержденными в установленном порядке. Длину неизолированных концов труб измеряли шаблоном. Контроль угла скоса покрытия к телу трубы проводили с помощью шаблона-угломера. Толщину покрытия определяли толщиномером «Константа К5». Контроль толщины осуществляли не менее чем в 3-х сечениях по длине трубы и в 4-х точках каждого сечения. Диэлектрическую сплошность покрытия определяли искровым дефектоскопом постоянного тока «Корона 2». Адгезию покрытия к стали определяли с помощью цифрового адгезиметра АМЦ 2-20. Адгезию покрытия к стали после выдержки в воде определяли по методике, изложенной в Приложении 5 к ТУ 1390-003-11928001-01. Стойкость покрытия к катодному отслаиванию при 20, 40 и 60°C, прочность покрытия при ударе, переходное сопротивление покрытия в 3% растворе NaCl при 20°C, сопротивление пенетрации определяли в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ Р 51164. Прочность и относительное удлинение при разрыве отслоенного покрытия при различных температурах и относительное удлинение отслоенного покрытия после 1000 ч испытаний на воздухе при 100°C определяли по ГОСТ 11262. Стойкость покрытия к растрескиванию определяли по методике ГОСТ 13518. Грибостойкость покрытия определяли по ГОСТ 9.048, ГОСТ 9.050 и ГОСТ 9.052.

Предложенная к испытаниям композиция содержала, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сзвилен – 8; технический госсипол – 1,5%; ПЭНП – остальное.

Исследуемая композиция была нанесена на стальные трубы общей протяженностью 500 м и проверена в условиях большой влажности (90-100%) в

сильнокислых средах (рН 3-4).

В таблице 23 приведена характеристика полученного композита, нанесенного методом экструзии в качестве наружного слоя толщиной 2,7 мм на подслое на основе термоплавкой полимерной композиции с адгезионно-активными добавками толщиной 0,3 мм испытанного по ГОСТ Р 52568-2006 в соответствии с ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена», которые распространяются на трубы стальные электросварные и бесшовные диаметром 57-325 мм с наружным двухслойным защитным покрытием на основе экструдированного полиэтилена, предназначенные для сооружения подземных магистральных и промышленных трубопроводов.

Результаты промышленных испытаний показали, что испытанное покрытие состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сэвилен – 8; технический госсипол – 1,5%; ПЭНП – 48,5 позволяет осуществить эффективную защиту нефтепроводов, которые эксплуатируются в условиях большой влажности, в кислотных средах.

Разработанное композиционное покрытие полностью отвечает требованиям, предъявляемым ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена», а по некоторым показателям превосходит нормы по требованиям данных технических условий и может быть использовано в качестве наружного защитного слоя при создании трехслойного покрытия, предназначенного для сооружения подземных магистральных и промышленных трубопроводов.

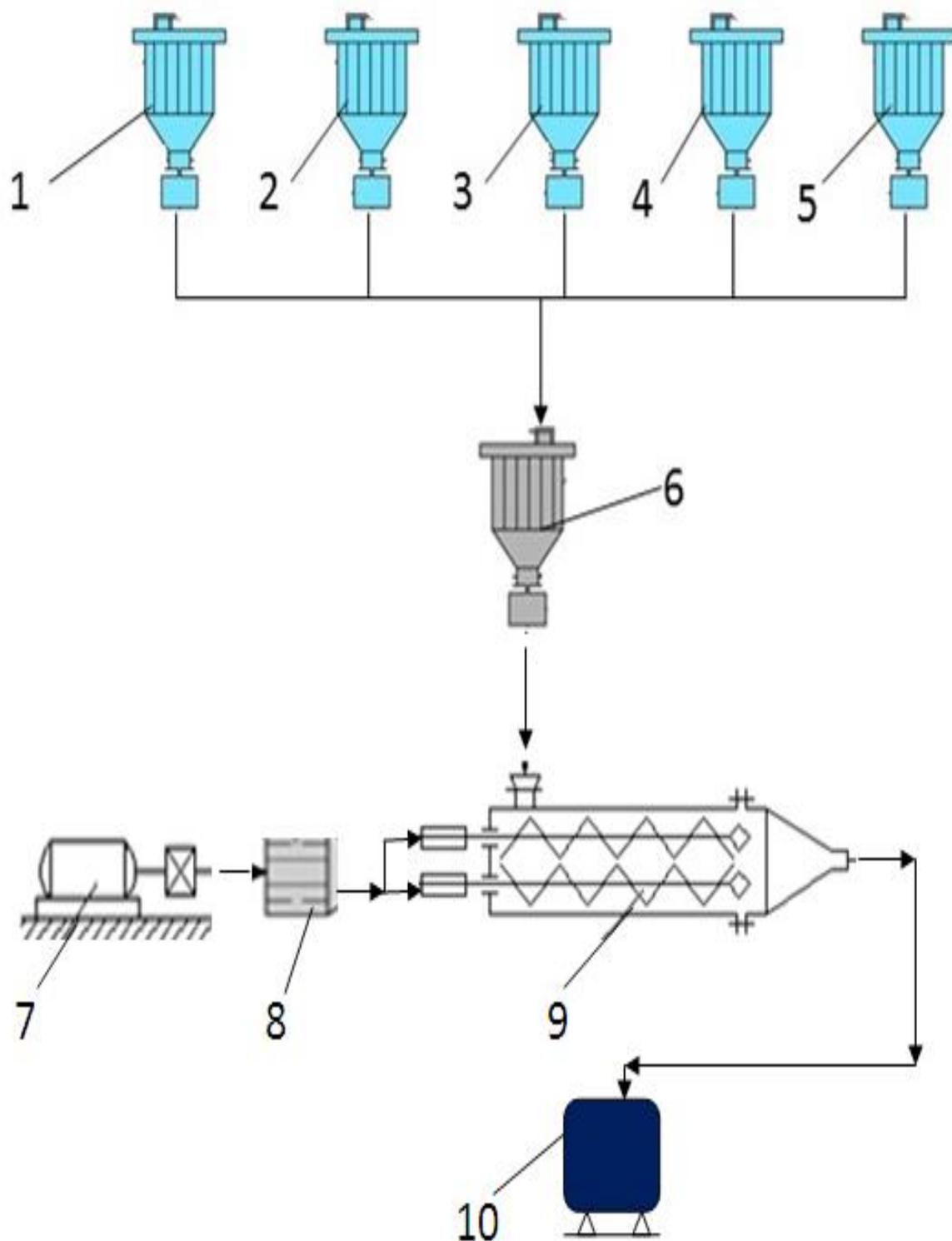
Таблица 23 - Требования и нормы по показателям свойств наружных двухслойных полиэтиленовых покрытий по ТУ 1390-003-11928001-01

Наименование показателей свойств покрытия	Норма по требованиям ТУ	Разработанное испытываемое покрытие
1	2	3
1 Внешний вид	сплошное, имеет однородную гладкую поверхность черного цвета, без отслоений, пузырей, пропусков.	сплошное, имеет однородную гладкую поверхность серого цвета, без отслоений, пузырей, пропусков.
2 Толщина покрытия, мм	2,7	2,7
3 Диэлектрическая сплошность	отсутствие пробоя при напряжении не менее 5 кВ/мм толщины покрытия +5 кВ	отсутствие пробоя при напряжении 5 кВ/мм толщины покрытия +5 кВ

Продолжение таблицы 23

1	2	3
4 Адгезия покрытия к стали, Н/см ширины, не менее, при температуре, °С: 20/40/60	35,0/20,0/9,0	39,8/23/6/10,5
5 Адгезия покрытия к стали при 20°С, Н/см ширины, не менее, после выдержки в воде в течение 1000 ч.	35,0	39,0
6 Площадь отслаивания покрытия при катодной поляризации, см <sup>2</sup> , не более, после 30 суток испытаний в 3 % растворе NaCl при потенциале поляризации 1,5 В при температуре испытаний, °С: 20/40/60	5,0/8,0/15	4,0/7,0/13
7 Прочность при ударе при 20°С, Дж/мм толщины покрытия, не менее	5,0	6,1
8 Переходное сопротивление покрытия в 3% растворе NaCl при 20°С, Ом·м <sup>2</sup> , не менее: - исходное - через 60 суток выдержки	10 <sup>10</sup> 10 <sup>9</sup>	10 <sup>10</sup> 10 <sup>9</sup>
9 Прочность при разрыве отслоенного покрытия, МПа, не менее, при температуре, °С: 20/40	12,0/10,0	16,0/12,5
10 Относительное удлинение при разрыве отслоенного покрытия, %, не менее, при температуре, °С: 20/-40	200/100	400/180
11 Изменение относительного удлинения при разрыве отслоенного покрытия после 100 ч выдержки на воздухе при температуре 100°С, % от исходной величины, не более	25	22
12 Стойкость покрытия к растрескиванию при температуре 50°С, ч, не менее	1000	1150
13 Грибостойкость, балл, не более	2	1
14 Сопротивление пенетрации (вдавливанию), мм, не более, при температуре, °С: до 20°С/ свыше 0°С	0,2/0,3	0,2/0,25

Технологическая схема получения состава наружного полиэтиленового слоя, предназначенного для создания антикоррозионного трехслойного покрытия нефтепровода представлена в соответствии с рисунком 22.



1- гузая; 2- волластанит; 3- сэвилен; 4- технический госсипол; 5- полиэтилен низкой плотности; 6-дозатор; 7-электродвигатель; 8-механическая передача; 9-шнеки; 10-емкость для готовой продукции

Рисунок 22 - Технологическая схема получения состава наружного полиэтиленового слоя антикоррозионного трехслойного покрытия нефтепровода

Для выполнения поставленной задачи технический госсипол получали из хлопкового соапстока - продукта щелочной рафинации хлопкового масла. Водно-соапсточный слой, содержащий госсиполат натрия и мыло подвергали разложению в специальной емкости, куда подается рассчитанное количество 5%-ного раствора серной кислоты. При этом рН доводится до 4,5-5,0. Образующиеся госсипол и жирные кислоты всплывают на поверхность. Влажная смесь госсипола и жирных кислот направляется на осадочную центрифугу. Далее для отделения жирных кислот от госсипола проводилась экстракция при интенсивном помешивании бензином при гидромодуле 1:1, затем смесь отстаивается. В результате образуется три слоя: нижний водный слой, верхний слой – раствор жирных кислот, средний слой – госсипол, нерастворимый ни в воде, ни в бензине. Сушку госсипола ведут при температуре 60-65<sup>0</sup>С. Высушенный госсипол проверяется на показатели технического госсипола.

Остальные компоненты использовались для получения композиции в готовом виде.

Экструзия полимеров с наполнителями и добавками осуществлялась в расплаве при температуре 170-210<sup>0</sup>С, давлении прессования 15 МПа, в двухшнековом экструдере с модульными шнеками и модульным цилиндром. Время предварительного нагрева 10 мин, время выдержки под давлением 5 мин, время охлаждения – 5 мин. В двухшнековых экструзионных машинах могут быть совмещены операции смешения, пластикация, а если это требуется, то и окрашивания массы.

### **3.6 Определение экономической эффективности полученного антикоррозионного покрытия**

Для защиты трубопроводов от коррозии применяются пассивные и активные средства и методы. В качестве пассивного средства используются изоляционные покрытия, а к активным методам относится электрохимическая защита трубопроводов. В нашем случае, исходя из цели и задач, выполненных в диссертационной работе, мы рассматриваем покрытия (пассивные), разработанные на основе приведенного состава в соответствии с рисунком 22 .

В настоящее время АО "Шымкентмай", расположенное в г. Шымкенте, предлагает к реализации свыше 10 тысяч тонн хлопкового гудрона, запасы которого в связи с производством хлопкового масла ежегодно пополняются. Производится также порядка около 90 тысяч тонн соапстока, который нами используется для получения из него технического госсипола.

Данные по экономической эффективности разработанного состава наружного полиэтиленового слоя антикоррозионного трехслойного покрытия нефтепровода представлены в таблицах 24 и 25.

Таблица 24 - Объемы затрат и нормы расхода сырья и средств по предлагаемой технологии

Виды сырья	Ед.измерения, кг	Цена за 1 кг, тенге	Общая сумма, тенге
Гузапая	350	50	17500
Волластонит	70	400	28000
Сэвилен	80	1200	96000
Госсипол	15	320	4800
ПЭНП	485	350	169750
Итого	1000		316050

Таблица 25 - Экономическая эффективность производства 1 тонны покрытия

Наименование	Единицы измерений	Объем продукции	Цена	Стоимость
1 Годовой объем реализуемой продукции	тонна	128		128
2 Прибыль от реализуемой продукции	тенге	378594		378594
3 Себестоимость годового выпуска продукции в том числе	тенге	821406		821406
3.1 Сырье и материалы	тенге	316050		316050
3.2 Заработная плата производственных рабочих с отчислениями на социальные нужды	тенге	1	80000	80000
3.3 Стоимость электроэнергии	кВт.ч/тенге	800	19,47	15 576
3.4 Пар тепло	МПа	1,2	109	6540
3.5 Вода	м <sup>3</sup>	60	54	3240
3.6 Аренда помещения	тенге/м <sup>2</sup>	(необходимо 50 м <sup>2</sup> )	2000	100 000
3.7 Амортизационные расходы на оборудования в год	год/тенге	150 000		150 000
3.8 Расходы на перевозку сырья и материалов в год	год/тенге	150 000		150 000

$$П = Ц - С, \quad (1)$$

где: П – прибыль;

Ц – цена;

С - себестоимость.

$$П = 1\,200\,000 - 821\,406 = 378\,594.$$

$$R = П/С \times 100, \quad (2)$$

где: R – рентабельность.

$$R = 378\,594 / 821\,406 \times 100 = 0.46 \times 100 = 46\%.$$

Норма расхода покрытия (полилен 40-ЛИ-63) нефтепровода диаметром 820 мм, протяженностью 1000 метров составляет 6,272 тонны.

Цена за тонну полилена составляет в пределах 1000 000 – 1500 000 тенге. Берем ориентировочно цену за тонну покрытия 1200 тенге за тонну.

Средние цены за сырье: серная кислота – 800 тенге/кг; технический госсипол – 320 тенге/кг; гузапая - 50 тенге/кг; толуол - 400 тенге/кг; волластонит - 400 тенге/кг; ПЭНП - 350 тенге/кг; сэвилен – 1200 т/кг

Таким образом, исходя из соотношений предлагаемого антикоррозионного состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сэвилен – 8; технический госсипол – 1,5%; ПЭНП – 48,5, на 1 тонну берем следующие количества компонентов, кг: – гузапая - 350; минеральный наполнитель – волластонит - 70; сэвилен – 80; технический госсипол – 15; ПЭНП – 485.

## Заключение

Проблема эффективной переработки вторичных ресурсов с получением конкурентоспособной продукции является актуальной для всех индустриально развитых стран. Основной составляющей вторичных ресурсов, получаемых в процессе переработки растительных масел, являются соапстоки, хлопковый гудрон, фосфатидные концентраты, отработанные отбельные глины. С ростом объемов по переработке хлопкового масла будет накапливаться ежегодный объем токсичного отхода (гудрон дистилляции жирных кислот). Исходя из этого, проблема утилизации хлопковых гудронов является актуальной и требует решения. В данной работе проблемы решаются комплексно за счет использования отходов масложирового производства – хлопкового гудрона и технического госсипола для получения антикоррозионных покрытий для защиты нефтепромышленного оборудования, в том числе магистральных нефтепроводов от коррозии в агрессивных высокоминерализованных средах. Большое место среди различных вариантов антикоррозионных покрытий для защиты нефтепроводов и оборудования от коррозии занимает изоляция полимерными материалами. Предложенные композитные полимерные материалы, в том числе, с электретыными свойствами и нанокompозиты, обладают рядом существенных преимуществ. Для них удастся повысить модуль упругости, прочность, термическую и химическую стабильность, устойчивость к горению, снизить газопроницаемость материала и т.д.

Значимость настоящего диссертационного исследования заключается в том, что: расширена экспериментальная база, состоящая из лабораторного и технологического оборудования, объектов и программ исследования, биохимических, физико-технологических, химических методик исследования, позволяющая оценить свойства полученных продуктов и полупродуктов и выполнить запланированные исследования.

Разработаны составы и технологии на основе хлопкового гудрона и низкомолекулярного полиэтилена:

1 Антикоррозионное покрытие - смазка «Госси – СМ», которая обеспечивает оптимальную антикоррозионную защиту металлов на открытом воздухе путем образования самозатягивающейся пленки, предназначенной для эксплуатации различного оборудования: защиты внешних поверхностей трубопроводов и других металлических строений и оборудования, в том числе, в высокоагрессивных средах и имеющая антикоррозионные свойства.

2 Смазочная консистентная композиция «Госси – СК», которая имеет низкую стоимость и может быть основой для большинства консистентных смазок неантифрикционного назначения, т.е. консервационных, канатных и резьбовых.

3 Технология получения мастики битумно-полимерной для изоляционного антикоррозионного покрытия трубопровода, по результатам проведенных работ был получен Евразийский патент № 032342 «Мастика полимерно-битумная».

4 Одноупаковочная композиция для холодного цинкования «Госси - ХЦ»,

которая содержит хлопковый гудрон, модифицирующие добавки - борную кислоту, нитрид бора гексагональной модификации, дициандиаמיד, трихлорпропилфосфат и высокодисперсный порошок цинка.

5 Состав «Госси - БНКСЭ» и технология получения полимерных эластомерных короноэлектретов для узлов герметизации оборудования нефтепроводов. Композит создан на основе полиэтилена низкой плотности, бутадиен – нитрильного синтетического каучука марки БНКС-18АМН, сополимера этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030), технического госсипола, наноразмерных органомодификаторов. Установлено влияние добавок на электретные свойства композитов.

По результатам работы были проведены промышленные испытания на ТОО «Нефтехимстрой-ЮГ». Результаты испытаний показали, что разработанное покрытие позволяет осуществить эффективную защиту магистральных нефтепроводов, которые эксплуатируются в условиях большой влажности в кислотных средах. Разработанное композиционное покрытие отвечает требованиям, предъявляемым ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена» (приложение А).

Определена экономическая эффективность производства одной тонны полученного антикоррозионного покрытия.

Ценность диссертационной работы заключается в огромном потенциальном рынке сбыта новой продукции, включающей нефтяную, газовую, нефтегазоперерабатывающую, химическую и энергетическую отрасли. Разработка технологий получения современных multifunctional покрытий с использованием местного сырья и отходов производства для антикоррозионной защиты нефтепроводов с учетом условий эксплуатации имеет большое практическое значение для Казахстана.

## Список использованных источников

- 1 Проект Указа Президента Республики Казахстан. Концепция инновационного развития Республики Казахстан до 2030 года: утв. 30 июля 2012 года, № 990.
- 2 Куандыков Т.С. Развитие инновационных процессов в нефтегазовом комплексе Казахстана: автореф. ...канд. экон. наук: 08.00.05. – Алматы: Казахский экономический университет им. Т. Рыскулова, 2010. – 31 с.
- 3 Гусейнов И.М. Совершенствование инновационной деятельности в нефтегазовом комплексе Республики Казахстан: автореф. ...канд. экон. наук: 08.00.05. – М.: Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия, 2010. – 28 с.
- 4 Басарыгин Ю. М., Будников В. Ф., Булатов А.И. Коррозия оборудования и трубопроводов и способы защиты от нее: в 2 т. / под общ. ред. А. И. Булатова. - Краснодар: Просвещение-Юг, 2002. - Т. 1 - 394 с.
- 5 Конев А.В., Маркова Л.М., Иванов В.А. Противокоррозионная защита магистральных трубопроводов и промышленных объектов: учебно-практическое пособие по вопросам теории и расчета. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2003. – 211 с.
- 6 Мустафин Ф., Быков Л.И., Гумеров А.Г. Защита трубопроводов от коррозии. - СПб.: ООО «Недра», 2007. – 708 с.
- 7 Гумеров К.М., Гладких И.Ф., Черкасов Н.М. Безопасность трубопроводов при длительной эксплуатации. - Челябинск: ЦНТИ, 2003. - 327 с.
- 8 Мэттьюз Ф., Ролин Р. Композитные материалы. Механика и технология. - М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
- 9 Сафин В.Н. Композиционные материалы: текст лекций. – Челябинск: ЮУрГУ, 2010. – 136 с.
- 10 Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуханов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективность функционирования. - Алматы: Атамұра, 2003. - 536 с.
- 11 Коршак А.А. Магистральные трубопроводы. - Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. – 448 с.
- 12 Харисов Р.А., Хабирова А.Р., Мустафин Ф.М., Хабиров Р.А. Современное состояние защиты трубопроводов от коррозии полимерными покрытиями // ЭНЖ Нефтегазовое дело. – 2005. - №3.– С.11-27.
- 13 Юдин П.Е. Причины разрушения, методы оценки качества и идентификации состава внутренних антикоррозионных полимерных покрытий нефтепроводных труб: автореф... канд. техн. наук: 05.16.09, Самарский государственный технический университет. – Самара, 2014. - 21 с.
- 14 Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. – Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2000. - 211 с.
- 15 Кац Н.Г. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. - М.: Машиностроение, 2011. - 436 с.
- 16 Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов. - М.: Мир, 1978. - 223 с.

- 17 Василенко И.Р., Кузьмин Б.А. Защита НКТ от коррозии на скважинах Усинского месторождения // Нефтяное хозяйство. – 2006. - №6. - С.12–14.
- 18 Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. - М.: Наука, 1974.- 341 с.
- 19 Медведева М.Л. Основы электрохимической коррозии и защиты оборудования при транспорте и хранении нефти и газа. – М.: Российский гос. унив-т нефти и газа им И.М. Губкина, 2004. -145 с.
- 20 Протасов В.Н. Качество машиностроительной продукции на различных стадиях ее жизненного цикла. - М.: ООО «Издательский дом Недра, 2012.-231 с.
- 21 Протасов В. Н. Физико-химическая механика материалов оборудования и сооружений нефтегазовой отрасли. – М.: Недра, 2011. - 200 с.
- 22 Косачев В.Б., Гулидов А.П. Коррозия металлов // Новости теплоснабжения. – 2002. - №1(17). - С. 34–39.
- 23 Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. - М.: Химия, 1973. - 263 с.
- 24 Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов. - М.: Metallurgia, 1981. - 216 с.
- 25 Кеше Г. Коррозия металлов. - М.: Metallurgia, 1984. - 400 с.
- 26 Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / пер. с англ.; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
- 27 Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физмалит, 2002. - 335 с.
- 28 Кравцов В.В. Коррозия и защита конструкционных материалов – Уфа: УГНТУ, 1999. - 158 с.
- 29 Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. - 224 с.
- 30 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgia, 1974. - 472 с.
- 31 Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф., Котов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. - М.: Недра, 1992. - 238 с.
- 32 Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Борьба с коррозией нефтепромыслового оборудования. – 2010. - №6. – С. 4- 14.
- 33 Кадакин В.П. Контроль коррозионного состояния магистральных нефтепроводов на основе внутритрубной диагностики // Территория Нефтегаз. – 2008. - № 10. - С. 32-43.
- 34 Ивановский В.Н. Коррозия скважинного оборудования и способы защиты от нее // Коррозия ТНГ. – 2011. - №5. - С. 18-22.
- 35 Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. - М.: Нефть и газ, 2005. – 312 с.
- 36 Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик Т.В., Князькин С.А., Трифонова Е.А., Зырянов А.О. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. -

№10(688). - С. 15-22.

37 Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А., Князькин С.А. Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортных сред // Вектор науки ТГУ. – 2010. - №4(14). - С. 46-49.

38 Парпуц Т. П. Локальная коррозия оборудования из нержавеющей сталей при эксплуатации установок переработки нефти: автореф.... канд. хим. наук: 15.17.03. – Пермь: Пермский государственный университет, 2007. – 18 с.

39 Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита. - Казань: Татарское книжное изд-во, 1979. – 325 с.

40 Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975. - 816 с.

41 Гильмутдинов Ш.К., Хуснуллина Т.А., Валеев Р.М. Характер коррозионных повреждений наружной поверхности промысловых нефтепроводов в ОАО «Татнефть» // Матер. науч. сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института. – Уфа, 2010. – Т.1. - С.98-100.

42 Шкандратов В.В., Ким С.К. Актуальные проблемы коррозии, методы и технологии антикоррозионной защиты, внедряемые на месторождениях ООО «Лукойл-коми» // Территория Нефтегаз. - 2007. - № 3. - С. 24-33.

43 Бурлов В.В., Парпуц И.В. Особенности и виды коррозионных разрушений металла оборудования установок первичной переработки нефти // Защита металлов. - 2005. - Т. 41, №1. - С. 107-112.

44 Моисеева Л.С., Айсин А.Е., Гуров С.А. Факторы, влияющие на коррозионную повреждаемость и аварийность нефтепромысловых трубопроводов // Коррозия: металлы, защита. - 2007. - № 2. - С. 12-20.

45 Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского Гос. унив-та. – 2011. - Вып.4(23). - С. 105–112.

46 Афанасьев Е.С. Факторы стабилизации и эффективность разрушения водонефтяных эмульсий: автореф...канд. техн. наук: 05.17.07. – Астрахань: Астраханский гос. техн. ун-т, 2013. – 20 с.

47 Афанасьев Е.С., Горлов С.Г., Ясьян Ю.П. Факторы стабилизации водонефтяных эмульсий // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №3. - С.45-48.

48 Денисова Т.В., Выбойщик М.А., Тетюева Т.В., Иоффе А.В. Изменение структуры низколегированных трубных сталей при модифицировании РЗМ // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. - №10(688). - С.39-44.

49 Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Зырянов А.О. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб при эксплуатации в средах с повышенным содержанием углекислого газа // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XVIII междунар. конф. – Самара, 2012. – С.128–129.

50 Моисеева Л.С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов. - 2005. - Т.41, №1. - С. 82-90.

51 Топольников А.С. Прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин // Коррозия: Внутрискваженное оборудование. – 2011. - №8. - С. 94-99.

52 Гумеров А.Г., Карамышев В.Г., Тогашева А.Р., Бекбаулиева А.А. Подготовка нефти в процессах обезвоживания и обессоливания // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов: сб. науч. тр. – Уфа, 2006. – № 66. – С. 7-12.

53 Бекбаулиева А.А. Совершенствование методов и технических средств защиты промысловых трубопроводов от внутренней коррозии: автореф....канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Институт проблем трансп. энергоресурсов, 2010. – 21 с.

54 Воробьев А.А., Кривошеин Ю.С., Ширококов В.П. Медицинская и санитарная микробиология. - М.: Академия, 2003. – 480 с.

55 Арабей Т.И., Белоглазов С.М. Коррозия низкоуглеродистой стали, защищенной модифицированными лакокрасочными покрытиями, в присутствии *Phialophora Fastigiata* // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. – 2010. - Вып.7. – С. 84-89.

56 Каменщиков Ф.А., Черных Н.А. Борьба сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. – М.: Ижевск, НИЦ РХД, ИКИ, 2007. - 412 с.

57 Исмаилов Ф.С., Курбанов М.М. Проблемы коррозии гидротехнических сооружений, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов на суше и на море // Коррозия ТНГ – 2011. - С. 14-16.

58 Мустафин Ф.М. Защита трубопровода от коррозии - СПб.: Недра, 2005, 2007. -Т.1. - 2005. – 617 с.; Т. 2. - 2007. – 702 с.

59 Типовая инструкция по защите трубопроводов тепловых сетей от наружной коррозии: РД 153-34.0-20.518-2003/ ГОССТРОЙ РОССИИ. - Введ. с 2003.05.02. - СПб.: Деан, 2004. - 203 с.

60 Бурлов В.В. Методы защиты от коррозии установок переработки нефти при эксплуатации в различных режимах: автореф... докт. техн. наук: 15.17.07. - Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственного Теннологический институт, 2000. – 34 с.

61 Князькин С. А. Выбор состава и структуры стали для изготовления насосно-компрессорных труб с повышенными эксплуатационными характеристиками: автореф...канд. техн. наук: 15.16.09. – Пенза: Пензенский гос. ун-т, 2013. – 19 с.

62 Сивоконь И.С. Проблема локальной коррозии трубопроводов и ее влияние на целостность трубопроводов // Коррозия ТНГ – 2008. – С. 45-48.

63 Шевченко А.А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии. – М.: Химия, КОЛОСС, 2004. - 248 с.

64 Сологубов А.Н. Использование внутреннего защитного покрытия на бурильных, насосно-компрессорных и промысловых трубопроводах // Нефть.

Газ. Новации. – 2011. – №12. – С. 80-82.

65 Sorensen P.A., Kiil S., Dam J.K., Weinell C.E. Anticorrosive coatings: a review // J. Coat. Technol. Res. – 2009. – №6(2). – P. 135–176.

66 Герасименко А.А. Защита машин от биоповреждений.- М.: Машиностроение, 1984.- 111 с.

67 Семенов С.А. Биоразрушения материалов и изделий техники // Вестник МИТХТ. - 2007. - Т. 2, №6.- С. 3–26.

68 Ульянина Е.А. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: справочник. - М.: Металлургия, 1989. - 400 с.

69 Иоффе А.В., Борисенкова Е.А. Коррозия НКТ под воздействием биоценоза в скважинах ТПП «Усинск-нефтегаз»: методы выявления и пути решения проблемы // Инженерная практика. – 2011. – №8. – С. 42-51.

70 Пат. 2414521 РФ. Коррозионно-стойкая сталь для насоснокомпрессорных и обсадных труб /Денисова Т.В., Иоффе А.В., Ревякин В.А.; опубл. 06.10.09, Бюл. № 12.

71 Пат. 2437955 РФ. Коррозионно-стойкая сталь для насосно-компрессорных и обсадных труб и нефтегазодобывающего оборудования / Чикалов С.Г., Тазетдинов В.И., Ладыгин С.А.; опубл. 11.08.10, Бюл. № 12.

72 Пат. 2413030 РФ. Трубная заготовка из коррозионно-стойкой стали / Шахпазов Е.Х., Филиппов Г.А., Шлямнев А.П.; опубл. 22.10.09, Бюл. № 12.

73 Князькин С.А., Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А. Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортируемых сред // Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та. – 2010. – №4(14). – С. 47–49.

74 Князькин С.А., Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А. Особенности коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири // Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та. – 2010. – №4(14). – С. 50–53.

75 Князькин С. А., Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А., Денисова Т.В. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 10. – С. 22–28.

76 Дудля Н.А., Кондратенко В.М., Кириченко Г.Н. Новые материалы для бурения, добычи и транспортировки углеводородов и повышения ресурса буровых насосов // Wiertnictwo Nafta Gaz. – 2006. – №23/1. – С. 163-173.

77 Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. - М.: Недра, 1976. – 192 с.

78 Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. – Уфа: ГИНТЛ Реактив, 1998. - 121 с.

79 Техника антикоррозионной защиты подземных трубопроводов/В.В. Кравцов. - Уфа: ООО-Монография, 2008. - 382 с.

80 Сивоконь И.С., Андреев Н.Н. Эффективность промышленного применения ингибиторов коррозии в Западно-Сибирском регионе и результаты

лабораторного тестирования // Коррозия ТНГ. – 2013. – №3. – С. 14-17.

81 Билашев Б.А., Кырыкбаев Е.Г. Проблемы защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии в Казахстане // Вестник КазНТУ - 2014. - №5. - С. 55-58.

82 Новые технологии добычи и использования углеводородного сырья: публичный аналитический доклад. – М.: Некоммерческое партнерство «Развития инноваций топливно-энергетического комплекса», «Национальный институт нефти и газа», 2014. – 452 с.

83 Соколов В.Л. Система ингибиторной защиты оборудования установок первичной переработки нефти: автореф.... канд. хим. наук: 15.17.03. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 2008. – 21 с.

84 Александров Ю.В., Кузьбожев А.С., Агинея Р.В., Глотов И.В. Моделирование коррозионных повреждений в двухфазной газоконденсатной среде // Коррозия: материалы, защита. – 2008. - № 1. – С. 20 – 24.

85 Александров Ю.В., Кузьбожев А.С., Агинея Р.В. Моделирование коррозионных повреждений конденсатопроводов, приводящих к техногенным экологическим последствиям // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. - №4. – С. 32–40.

86 Мусаев М.В. Обработка магнитным полем транспортируемой жидкости / М.В. Мусаев, В.В. Шайдаков, Е.В. Шайдаков // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 2008. - № 3.– С. 8-9.

87 Мусаев М.В., Шайдаков В.В., Полетаева О.Ю., Чернова К.В. Проблемы перекачки воды при добыче нефти на шельфе Сахалина // Трубопроводный транспорт-2007: тез. докл. междунар. учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа, 2007. – С.57.

88 Хайбуллин Д. М. Совершенствование технологий и технических средств для предупреждения и удаления солеотложений в добывающих скважинах (на примере месторождений «РН-Юганскнефтегаз»): автореф... канд. техн. наук: 25.00.17. – Уфа: «Институт проблем транспорта энергоресурсов, 2010. – 22 с.

89 Iverson W.P. Biological corrosion // Adv. Corros. Sci. And Technol.- 1972.- Vol. 2. - P. 1–42.

90 Melchers R.E. Long-term immersion corrosion of steels in seawaters with elevated nutrient concentration //Corrosion Science. - 2014. - Vol. 81. - P. 110–116.

91 Кондратьев А. Коррозия в нефтяной отрасли. <http://kalugatechnadzor.ru/analitika/506-korroziya-v-neftyanoj-otrasli>. 2012. - 225с.

92 Шестериков А. Г. Повышение надежности эксплуатации газовых месторождений и ПХГ методами коррозионного мониторинга: автореф....канд. техн. наук: 25.00.17. – Ставрополь: Северо-Кавказский государственный технический университет, 2005. – 21 с.

93 Коршак А.А., Нечваль А.М. Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов. – М.: СПб. Недра, 2008. – 488 с.

94 Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов. - М.: Инфра-Инженерия, 2006. – 928 с.

95 Иваненков В.В. Совершенствование методов контроля изоляционного

покрытия магистральных трубопроводов в процессе длительной эксплуатации: автореф. ...канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Институт проблем транспорта энергоресурсов, 2008. – 23с.

96 Гумеров А.Г., Зайнуллин Р.С., Ямалеев К.М., Росляков А.В. Старение труб нефтепроводов. - М.: Недра, 1995. - 218 с.

97 Мазура И.И., Шапиро В.Д. Нефтегазовое строительство. - М.: Недра, 2005. – 790 с.

98 Кузнецов М.В., Новоселов В.Ф., Тугунов П.И., Котов В.Ф. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров. – М.: Недра, 1992. – 238 с.

99 Сазонов А.П., Алексашин А.В. Полимерные защитные покрытия газопроводов // Коррозия «Территория нефтегаз». – 2009. - №1(12). – С.4-7.

100 Низьев С.Г. О заводской изоляции труб на отечественных предприятиях // Коррозия «Территория нефтегаз». – 2004. - №11. – С.26-32.

101 Низьев С.Г. Современные материалы и покрытия, используемые для антикоррозионной защиты магистральных нефтепроводов // Коррозия. «Территория нефтегаз». – 2007. - №2(7). – С.30-38.

102 Низьев С.Г. О противокоррозионной защите магистральных и промышленных трубопроводов современными полимерными покрытиями // Коррозия «Территория нефтегаз». – 2009. - №9–10. - С.55-60.

103 Низьев С.Г. Особенности и перспективы противокоррозионной защиты магистральных нефтепроводов // Трубопроводный транспорт. Теория и практика. – 2007. - №4. – С.44-52.

104 Мустафин Ф.М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями // ЭНЖ Нефтегазовое дело. – 2003. - №2. – С.1-24.

105 Мустафин Ф.М. Современное состояние защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями // Сооружение и ремонт газонефтепроводов и газонефтехранилищ: сб. науч. тр. – Уфа, 2002. - С.103-127.

106 Бахмат Г.В., Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов. - М.: Инфра-Инженерия, 2006. – 928 с.

107 Харисов Р. А. Совершенствование технологии изоляции трубопроводов полимерными ленточными покрытиями с двухсторонним липким слоем: автореф. ... канд. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т – 2011. – 246 с.

108 Мустафин Ф.М., Кузнецов М.В., Васильев, Г.Г. Защита трубопроводов от коррозии.– СПб.: Недра, 2005. – Т.1. – 620 с.

109 Харисов Р.А. Определение оптимального вида изоляции трубопроводов // Трубопроводный транспорт: теория и практика: журнал о передовых разработках в сфере трубопроводного транспорта. – 2009. – №1(13). – С.42-46.

110 Сощенко А. Е. Развитие методов и технических средств обеспечения эксплуатационной надежности линейной части трубопроводов транспорта нефти: автореф. ...докт. техн. наук: 26.06.19. - Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, - 2005. – 49 с.

111 Вайншток С.М., Новоселов В.В., Прохоров А.Д., Шаммазов А.М.,

Калинин В.В., Лисин Ю.В., Сощенко А.Е. Трубопроводный транспорт нефти. - М.: Недра-Бизнес-центр, 2003. - Т.2. - 630 с.

112 Сощенко А.Е., Дмитриева Т.А., Мастобаев Б.Н. Развитие отечественных и зарубежных изоляционных покрытий для магистральных трубопроводов // Башкирский химический журнал. – 2004. - Т.11, №4. - С.27-29.

113 Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М., Бахтизин Р.Н., Сощенко А.Е. История применения химических реагентов и технологий в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов // ЭНЖ Нефтегазовое дело. – 2004. - №1. – С.345–349.

114 Сощенко А.Е. Отечественные технологии в трубопроводном транспорте нефти // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. - № 9. – С.21 -25.

115 Алимов А.Г., Карпунин В.В. Новый метод определения долговечности защитных антикоррозионных покрытий магистральных стальных подземных трубопроводов // Технологии гражданской безопасности. – 2006. - Т.3, №3. – С.84-92.

116 Новоселов Ф.А. Разработка методов диагностирования целостности защитных покрытий труб при строительстве магистральных газопроводов: автореф. ... канд техн. наук: 25.00.19. - М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – 142 с.

117 Новоселов Ф.А., Кузьбожев А.С. Предупреждение повреждений заводских покрытий труб при хранении // Контроль. Диагностика. - 2012. - №10. –С. 51-57.

118 Новоселов Ф.А., Кузьбожев А.С. Предупреждение повреждений заводских покрытий труб при выполнении сварных соединений газопроводов // Контроль. Диагностика. - 2013. - № 2. –С. 34-40.

119 Борщёв Д.В. Опыт производства труб с комбинированным покрытием от наружной коррозии // Тепловые сети. Современные решения: матер. конф. - М., 2005. – С.84- 86.

120 Гладких И.Ф. Разработка нового класса изоляционных материалов для защиты от коррозии подземных газонефтепроводов, обладающих повышенной химической адгезией: автореф. ...докт. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной университет 2004. – 304 с.

121 Середницький Я.А., Іткін О.Ф. Матеріали трасової і базової ізоляції і нафтогазопроводів // Нафт. і газ. пром-сть. – 1999. – № 5. - С. 48-51.

122 Гиззатуллин Р.Р. Усовершенствование метода защиты магистральных трубопроводов от коррозии в трассовых условиях на основе разработанных новых изоляционных материалов: автореф..... докт. техн. наук: 25.00.19. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной университет, 2004. – 37 с.

123 D. B. Patil, A. R. Sharma. Inhibition of Corrosion of Aluminium in Potassium Hydroxide Solution by Pyridine Derivatives Corrosion Prevention and Control // International Scholarly Research Notices. – 2004. – Vol. 20, №1. - P.131-138.

124 Ф.М. Мустафин. Эпоксидно-уретановая изоляция для трубопроводов. New products and literature // Pipeline and Gas J. – 2002. – №7. – С. 14-16.

125 Mark S. Vukasovich, F.J. Sullivan. Evaluation of Molybdate as an

Inhibitor in Automotive Engine Coolants // Materials Protection and Performance. – 1983. – Vol. 12, №8. – P. 25-33.

126 Заключение по испытаниям герметизирующего материала Абрис С ТУ 5772-003-43008408-99 на стойкость к воздействию агрессивных сред. – М.: ОАО «Сильвинит», 2008. – 7 с.

127 Саутин Б. В., Релин А. Б., Чучаев В. В., Протопопов К. Г., Мкрчанц, И. А., Карева Т. Л. ГОСТ 27319-87 Материалы термопластические. Метод определения прочности термосклеивания. М.: 1987. -4с.

128 Р.А.Харисов. Усовершенствование технологического процесса изоляции труб // Материалы симпозиума фирмы «Ниппон-Кокан» (Япония). – М., 1990. – С.14-26.

129 Сухотина А.М. Производство пластмасс: справочное руководство. - Л.: Химия, 1989. - 335 с.

130 Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В., Андреева И.Н. Семенова А.С., Северова Н.Н., Шагилова А.В. Полиэтилен низкого давления. - Л.: Химия, 1980. – 240 с.

131 Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – М.: Профессия, 2004. - 464 с.

132 Кочнев А.М. Модификация полимеров. Казань: КГТУ, 2002. - 379 с.

133 Гольдфарб А.Я. О классификации и структуре применения защитных покрытий для подземных газонефтепроводов // Коррозия ТНГ. – 2008. - №2(10). – С.86-96.

134 Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – М.: Профессия. – 2004. – 464с.

135 Гольдфарб А.Я. Специфические российские проблемы в области защитных покрытий трубопроводов //Коррозия ТНГ. – 2007. - №2. – С.22-27.

136 ОТТ-04.00-27.22.00-КТН-003-1-03. Технические требования на заводское полипропиленовое покрытие труб. ООО "Научно-исследовательский институт транспорта нефти и нефтепродуктов". – М: ОАО «АК «Транснефть», 2010. - 17 с.

137 Галимова Н.Я. и др. Разработка технологии и оборудования для нанесения полимерных порошковых покрытий электростатико – термогазодинамическим способом// Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева. 2010. №1. – С. 44–47.

138 Тертышная Ю.В., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Влияние биодеструкторов на деградацию пленок на основе полиэтилена // Пластические массы. 2012. №5. - с. 61-63.

139 Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. - М.: Мир, 1991.- 484 с.

140 Кочнев А.М. Физикохимия полимеров. - Казань: КАТ, 2003. - 511 с.

141 Чернов А.В. Адгезионные композиции для антикоррозионной изоляции трубопроводов липкими лентами с повышенной температурой эксплуатации: автореф. ... канд. техн.наук: 15.17.06. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2006. – 18 с.

142 Pat. 5518568 USA. High tensile strength composite reinforcing bands and

methods for making same / Fawley N.C., Tipton G., Schmidt J.; publ. 21.05.96, Bul. №298367. - 2 p.

143 Colombo Y.A. A new system based on composite tape for in-situ pipeline reinforcement // Proc. 5th Eur. and Middle East. Pipeline Rehabil. Semin. - Burnley, 1994. – P.115-127.

144 Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. - М.: PLASTINFO.- 2009.- 660с.

145 Рыбаков В.В. Функциональные градиентные материалы на основе ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Казань: Казан. нац. исслед. технол. ун-т, 2012. – 22 с.

146 Пат. 2424905 RU. Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия /Амирова Л.М., Андрианова К.А., Рыбаков В.В., Овчинников Е.В., Амирова Л.Р.; опубл. 27.05.11.

147 Рыбаков В.В. Функциональные градиентные покрытия специального назначения // АНТЭ-2009: проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики: матер. V всеросс. науч.-техн. конф.– Казань, 2009. - Т.2. – С. 268-270.

148 РД 153-39.4-091-01 Инструкция по защите городских подземных трубопроводов от коррозии /Р.И. Горбачева, Е.Г. Кузнецова, В.М. Левин, Л.В.Ремезкова, М.А. Сурис, Л.И. Фрейман. – М.: АКХ им.К.Д.Памфилова, 2001. – 24с.

149 Бекназаров Х.С. Стойкость к термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола // Пластические массы. - 2007. - N 4. - С. 39-40.

150 Харисов Р.А. Разработка конструкции изоляционной ленты с двухсторонним липким слоем // ЭНЖ Нефтегазовое дело. – 2009. - №8. С.- 112-118.

151 Мустафин Ф.М., Рафиков С.К., Харисов С.К. Повышение эксплуатационной надежности изоляционных ленточных покрытий трубопроводов // Трубопроводный транспорт нефти и газа: матер. всеросс. науч.-техн. конф. – Уфа, 2002. - С. 85-86.

152 Моисеева Н.С., Кондрова О.В. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления. // Защита металлов. - 2005. - Т. 41., № 4. - С. 417- 426.

153 Тихомирова Т.С., Рассоха А.Н., Черкашина А.Н. Разработка трехслойного защитного полимерного покрытия для нефтегазовой промышленности.// Интегрированные технологии и энергосбережение. -№ 4. – 2004.- С. 76-80.

154 Р.А.Харисов, А.Р.Хабирова, Ф.М.Мустафин, Р.А.Хабиров. Полимерная композиция УкрНИИгаза // Нефт. и газ. пром-сть. Серия Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1995. –№1. – С. 22.

155 Магсумова А.Ф., Амирова Л.М. Анализ свободной поверхностной энергии модифицированных эпоксиполимеров. Материалы докладов VIII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем»:

сб. статей./ Вып. XVI. - ч. 1. – Йошкар- Ола: МарГТУ.- 2009. - 314 с.

156 Pat. 5300336 USA. High performance coating / Wong D., Holub J., Mordarski J.G.; publ. 05.04.94, Bul. №959970. - 2 p.

157 Бойцов А.Ю. Новые системы защитных полиуретановых покрытий. Территория неф-тегаз. - №10, 2008, С. 52-53.

158 Герт Н.В. Атмосферная система покрытий на полимерной основе с высоким сроком службы: автореф. ... канд. техн. наук: 15.17.06.– Иваново: Ивановский технологический университет, 2012. – 48с.

159 Бурындин. Фотоокислительное старение покрытий на основе различных пленкообразующих веществ //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №10. – С. 16–19.

160 Герт Н.В. Исследование отверждения полиуретанового и эпоксидного пленкообразующих полимеров // Лакокрасочные материалы и их применение – 2011. - №1-2. – С. 70-74.

161 Герт Н.В. Смачивающие свойства полимерных матриц для создания антикоррозионных композиционных материалов // Композиционные материалы в промышленности: сб. матер. 28-й междунар. конф. – Ялта, 2008. – С. 162–164.

162 Герт Н.В. Влияние фотоокислительных процессов на свойства пленкообразующих полимеров // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXI росс. молодеж. науч. конф. – Екатеринбург, 2011. – С. 430–431.

163 Груздев А.А., Тютнев А.М., Черказов Н.М. Новые материалы, технологии и оборудование для защиты магистральных нефтепроводов от коррозии // Трубопроводный транспорт нефти. – 1998. - № 1. – С. 20-21.

164 Дмитриев С.Н., Сафин М.Р., Агзамов Р.З., Спиридонова Р.Р., Сироткин, К.Г. Четвериков А.С., Кочнев А.М. Биоразрушаемые полимерные композиции. // Пластические массы. – 2008. - № 8. – С. 53-55.

165 Банул В.В. Модифицированные полиэтиленовые композиции для защиты металлических конструкций очистных сооружений: автореф. ...канд. техн. наук: 05.23.05. – Томск: Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2013. – 22 с.

166 Городецкий С.А. Экономическая эффективность использования полимерсодержащих композиций для защиты объектов сельскохозяйственного назначения // Новые технологии в строительном материаловедении: междунар. сб. науч. тр. – Новосибирск, 2012. – С. 178–181.

167 Пичугин А.П. Изучение структурных изменений полимерных покрытий в процессе старения методом ИК-спектроскопии // Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов: междунар. сб. науч. тр. – Новосибирск, 2013. – С. 15–18.

168 F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, and J. C. Hornez, “The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative,” Corrosion Science, vol. 41, no. 4, pp. 789–803, 1999.

169 Протасов В.Н. О полимерных покрытиях как перспективном направлении повышения эффективности, надежности, безопасности и

технологичности разнообразных элементов нефтегазового оборудования и сооружений // Тр. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2014. - №4(277). - С.69-77.

170 M. Abdallah, “Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution,” *Corrosion Science*, vol. 46, no. 8, pp. 1981–1996, 2004.

171 S. S. Abd El Rehim, H. H. Hassan, and M. A. Amin, “The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, no. 2, pp. 337–348, 2003.

172 Надиров К.С., Сакибаева С.А. Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. - Шымкент: Алем, 2013. - 188 с.

173 Надиров К.С., Жантасов М.К., Сақыбаев Б.А., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К. Современное состояние антикоррозионных покрытий трубопроводов и оборудования химической промышленности: монография. - Шымкент: Алем, 2017. - 264 с.

174 Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983. - 792 с.

175 Рафиенко В.А. Технология переработки шунгитовых пород. - М.: Гео, 2008. - 214 с.

176 Мусина У.Ш., Самонин В.В. Углерод-минеральный состав шунгитовых пород коксуского месторождения Казахстана // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2013. - №19(45). - С. 39-41.

177 Научная оценка результативности природоохранных мероприятий, проводимых предприятиями республики. Отчет НИР (итоговый за 2011-2012 гг) /рук.Нуркеев С.С.; исполн.: Мусина У.Ш., Казова Р.А. – Астана, 2012. - 401 с.

178 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 // Экология урбанизированных территорий: докл. II экологического форума. - Усть-Каменогорск, 2010. - С. 27-31.

179 Мусина У.Ш. Изучение физико-химических свойств коксуских шунгитистых пород // Вестник КазНТУ. – 2010. - №6(82). - С. 3-7.

180 Гиляров М.С., Баев А.А., Винберг Г.Г., Заварзин Г.А. Биологический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1986. – 270 с.

181 Разработка технологий получения новых композиций на основе госсипола: отчет о НИР (заключительный) / НЦ НТИ: рук. Сулейменов Е. З.; исполн.: Кульевская Ю. Г. – Шымкент, 2014. – 178 с.

182 Тверской В.А. Химия и технология функциональных полимеров – М.: МИТХТ имени М.В. Ломоносова, 2013. – 186 с.

183 Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002. - 604с.

184 Шах В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу

причин их разрушения /пер. с англ.; под ред. А.Я. Малкина. - М.: НОТ, 2009. – 736 с.

185 Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. – Тамбов: ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.

186 Баронин Г.С., Столин А.М., Кербер М.Л., Дмитриев В.М.. Переработка полимеров и композитов в твёрдой фазе. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 140 с.

187 Красовский Г.И., Филаретов Г.Ф. Планирование эксперимента. - Минск: изд-во БГУ, 1982. - 302 с.

188 Макаров Е.Г. Инженерные расчеты в Mathcad: учебный курс. –СПб.: Питер, 2003. – 225 с.

189 Боровиков В.П., Ивченко Г.И. Прогнозирование в системе STATISTICA в среде Windows. - М.: Финансы и статистика, 2000.- 528 с.

190 Коробщикова Т.С. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией волластонитом: автореф...канд. техн. наук: 05.16.09. - Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2012. – 15 с.

191 Покидько Б. В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимер-силикатных нанокompозитов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11.- Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова.. - М., 2004. - 23 с.

192 Махгумова А.Ф., Амирова Л.М. Анализ свободной поверхностной энергии модифицированных эпоксиполимеров // Структура и динамика молекулярных систем: матер. докл. VIII всеросс. конф.: сб. статей. – Йошкар-Ола, 2009. - Вып. XVI, Ч.1. – С.166- 172.

193 Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers // J. Appl. Polym. Sci. - 1969. - Vol. 13. - P. 17-31.

194 Каримов И.А. Влияние состава, условий получения и переработки полиолефиновых композиционных материалов на их электретные свойства: дис. ...канд. техн. наук: 05.17.06 - Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2015. - 19 с.

195 Искандеров Р.А. Антикоррозионные покрытия-смазки и мастики на основе низкомолекулярного полиэтилена: автореф. ...канд. техн. наук:05.23.05. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2002. – 22 с.

196 Паффенгольц К.Н. Геологический словарь. - М.: Недра, 1978. – 485 с.

197 Курбаниязов С.Т., Абдимуталип Н.А. Bentonитовые глины Ибата и использование их в производстве керамзита // Вестник КазНТУ.- 2012. - №1(89). – С. 27-31.

198 Pinnavaia T.J., Beall G. Polymer-Clay-Nanocomposites. - New York: Wiley, 2000. - 365 p.

199 Krishnamoorti R., Vaia R.A. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modelong. ACS Symp. Ser. 804. - Washington: Am. Chem.

Soc, 2001. - 211 p.

200 M. T. Mohamed, E. M. Mabrouk, and E. H. Mossalamy. Voltammetric, potentiality and thermodynamic studies of some rhodanine sulfa drugs azo compounds in aqueous solutions. Material Science Research India, vol. 3, no. 2, p. 155, 2006.

201 Ray S.S., Okavoto M. Polymer Nanocomposites // Prog. Polym. Sci. - 2003. - Vol.28. - P. 1539.

202 Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусов И.В., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. Спектральное исследование взаимодействия акрилата и метакрилата гуанидина с монтмориллонитом // Фундаментальные исследования. – 2011. – №8 – С. 202-206.

203 Жанситов А. А., Лигидов М. Х., Пахомов С. И., Султыгова З. Х., Хаширова С. Ю., Цурова А. Т. Исследование термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина // Химия и химическая технология. Изв. Вузов. – 2014. - Т.57, №4. – С. 49-51.

204 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Нифонтов Ю.А., Надиров Р.К. Использование волластонита как минерального наполнителя в составах для покрытия трубопроводов // Actual scientific research 2018: сб. матер. XXXVII междунар. науч.- практ. конф. - М., 2018. – С.119-120.

205 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Нифонтов Ю.А., Надирова Ж.К. Влияние природы минерального наполнителя на термостойкость композитов для состава наружного слоя антикоррозионного покрытия // Actual scientific research 2018: сб. матер. XXXVII междунар. науч.-практ. конф. - М., 2018. – С. 121-122.

206 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Бимбетова Г.Ж., Жантасов М.К., Надиров Р.К., Орынбасаров А.К., Джусенов А.У. Исследование совместимости госсипола и госсиполовой смолы с различными полимерами // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2016. - №2.- С.251- 256.

207 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Нифонтов Ю.А., Садырбаева А.С., Надиров Р.К., Колеснииков А.С., Туребекова А.М. Особенности коррозионных процессов под пленкой из госсиполовой смолы // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2016. - №4. - С.471- 476.

208 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Надиров Р.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К., Жантасов М.К., Зият А.Ж. Разработка состава для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования // Вестник ЕНУ им.Л.Н.Гумилева. – 2016. - №4.- С.466- 471.

209 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Жантасов М.К., Карабалаев Е.К., Орынбасаров А.К., Жантасова Д.М. Выбор оптимального состава адгезионного слоя и подготовка его к испытаниям // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2017. - №6. - С.466- 472.

210 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Орынбасаров А.К., Жантасова Д.М. Оптимизация состава смазок-покрытий для нефтепромыслового оборудования с целью обеспечения высоких показателей защитного эффекта// Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami-2018: materiały XIV międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. – Прага, 2018. - С.3-8.

211 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Орынбасаров А.К., Жантасова Д.М. Исследование свойств покрытия-смазки «ГОССИ – СМ» // *Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2018: materiały XIV międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji.* – Прага, 2018. - С.9-12.

212 Nadirov K.S., Zhantasov M. K., Sakybayev B.A., Orynbasarov A.K., Bimbetova G.Z., Kolesnikov A.S., Ashirbayev N.A., Zhantasova D.M., Sadyrbayeva A.S., Tuleuov A.M. The study of the gossypol resin impact on adhesive properties of the intermediate layer of the pipeline three-layer rust protection coating // *International Journal of Adhesion and Adhesives.* – 2017. - Vol.78. – P.195-199.

213 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Шерембетов М.Н., Амантаева Д.Б., Шуханова Ж.К., Шегенова Г.К., Аринова Д. Перспективы создания трехслойного покрытия с использованием отхода масложировой промышленности для защиты нефтепроводов от коррозии // *Вестник КазНУ.* – 2017. - №2. - С.183-188.

214 Глушенкова А.И., Назарова И.П. Госсипол, его производные и их использование. - Ташкент: Фам, 1993. - 178 с.

215 Пат. 032342 РК. Мастика полимерно-битумная /Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Жантасов М.К., Надирова Ж.К., Бимбетова Г.Ж. Надиров Р.К., Есимова А.М., Орынбасаров А.К., Саипов А.А., Калменов М.У., Бегимова А.Р.; опубл. 31.05.19, Бюл. № 12.

216 Проскуркин Е.В., Попович В.А., Мороз А.Т. Цинкование: справочник. - М.: Металлургия, 1988.- 528 с.

217 ISO 12944-5:1998. Лаки и краски. Антикоррозионная защита стальных конструкций с помощью защитных лакокрасочных систем. Часть 5. Защитные лакокрасочные системы.

218 Сангалов Ю.А.; Мусин М.А.; Сабурова О.И.; Федосеев Ф.Г. Пат. 2101315 РФ. Невысыхающий пластичный герметизирующий состав. опубл.10.01.98, Бюл. № 12.

219 Стребков Д.М., Раббимов Р.Т., Мирвалиев З. М., Джалилов А. Т., Батоев Д. Б. Патент 2296788 РФ. Антикоррозионный компаунд для защитного покрова электрического кабеля. опубл. 10.04.07, Бюл. № 12.

220 Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. – Гомель: Инфотрибо, 1998. – 288 с.

221 Медведева М.Л. Основы электрохимической коррозии и защиты оборудования при транспорте и хранении нефти и газа. – М.: Российский гос. унив-т нефти и газа им И.М. Губкина. – 2004. -145 с.

222 Авдейчик С.В., Костюкович Г.А., Кравченко В.И. Наноконпозиционные машиностроительные материалы: опыт разработки и применения. – Гродно: ГрГУ, 2006. – 403 с.

223 Соколова М.Д., Баранец И.В., Рамш А.С., Ларионова М.Л. Полимерная наноконпозиция как модификатор бутадиен-нитрильных резин уплотнительного назначения // *Нефтегазовое дело.* – 2007.- №4. – С. 1- 9.

224 Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: получение, переработка, свойства – М.: Наука, 2004. – 173 с.

225 Гороховатский Ю.А. Электретный эффект и его применение // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №8. – С. 92-98.

226 Сақыбаев Б.А. Разработка технологии получения покрытий для антикоррозионной защиты магистральных трубопроводов: дис. ...магистра техн. наук: 6М072100, Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова. – Шымкент, 2015. - 121 с.

227 Лучихина Т. А. Особенности электретного состояния в смесях неполярных полимеров: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Казань: Казанский государственный технологический университете, 2008. – 21 с.

228 Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом // Пластические массы.- 2002. - №10. - С. 26-28.

229 Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т.47, №1. – С. 104-120.

230 Сеслер Г. Электреты. – М.: Мир, 1983. - 488 с.

231 Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2013. - 352 с.

232 Надиров К.С., Бондаренко В.П., Бимбетова Г.Ж., Байботаева С.Е., Сақыбаев Б.А. Новые эластомерные герметики для оборудования нефтедобывающей промышленности // Нефть и газ. – 2016. - №1. - С.99-109.

233 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Бондаренко В.П., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Надиров Р.К., Орынбасаров А.К., Калменов М.У. Разработка состава праймера для трехслойного покрытия с использованием отходов масложировой промышленности // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2017. - №2. - С.620- 627.

234 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Жантасов М.К., Бимбетова Г.Ж., Орынбасаров А.К., Зият А.Ж., Айбеков Б.Н. Электретные свойства полимерных композитов на основе полиэтилена с добавками таурита и госсипола // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2016. - №4. - С.511-515.

235 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Нифонтов Ю.А., Жантасов М.К., Орынбасаров А.К., Надиров Р.К., Зият А.Ж. Антикоррозионная смазка – покрытие «Госси СМ» // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2016. - №4. - С.456-461.

236 Надиров К.С., Сақыбаев Б.А., Садырбаева А.С., Надиров Р.К., Нифонтов Ю.А., Колеснииков А.С., Туребекова А.М. Разработка смазочной консистентной композиции на основе госсиполовой смолы // Вестник ЕНУ им. Л.Н.Гумилева. – 2016. - №4.- С.476- 480.

237 Сақыбаев Б.А., Надиров К.С., Садырбаева А.С., Шерембетов М.Н., Туребекова А.М., Айкенова С.Ж. Выбор наполнителей эпоксидно-госсиполовых композиций для повышения защитных свойств и долговечности покрытий внутренней поверхности резервуаров // Вестник КазНИТУ. – 2017. - №2. - С.299- 303.

## Приложение А

### Акт испытаний

Ф.7.07-14



#### АКТ

#### проведении промышленных испытаний композиционного покрытия для защиты нефтепроводов от коррозии

Мы, нижеподписавшиеся представители ТОО «Нефтехимстрой -ЮГ» заведующий лабораторией Алимбетов Б., инженер по эксплуатации Рахимбаев С. с одной стороны и представители ЮКГУ им. М.Ауэзова, докторант кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия» Сакибаев Б.А., профессор кафедры «Нефтегазовое дело» Надиров К.С. с другой стороны, составили настоящий акт о том, в период с 1 апреля по 28 мая 2018 года были проведены промышленные испытания композиционного покрытия для защиты нефтепроводов от коррозии.

Целью испытаний являлась проверка качества нового состава наружного полиэтиленового слоя на основе местного сырья, предназначенного для создания трехслойного покрытия, и его соответствия ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена». При анализе качества покрытия использовали методы контроля по ТУ 1390-003-11928001-01 и соответствующим ГОСТам. Внешний вид покрытия оценивали визуально без применения увеличительных средств согласно классификатору и в сравнении с эталонными образцами, утвержденными в установленном порядке. Длину неизолированных концов труб измеряли шаблоном. Контроль угла скоса покрытия к телу трубы проводили с помощью шаблона-угломера. Толщину покрытия определяли толщиномером «Константа К5». Контроль толщины осуществляли не менее чем в 3-х сечениях по длине трубы и в 4-х точках каждого сечения. Диэлектрическую сплошность покрытия определяли искровым дефектоскопом постоянного тока «Корона 2». Адгезию покрытия к стали определяли с помощью цифрового адгезиметра АМЦ 2-20. Адгезию покрытия к стали после выдержки в воде определяли по методике, изложенной в Приложении 5 к ТУ 1390-003-11928001-01. Стойкость покрытия к катодному отслаиванию при 20, 40 и 60°C, прочность покрытия при ударе, переходное сопротивление покрытия в 3 % растворе NaCl при 20°C, сопротивление пенетрации определяли в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ Р 51164. Прочность и относительное удлинение при разрыве отслоенного покрытия при различных температурах и относительное удлинение отслоенного покрытия после 1000 ч испытаний на воздухе при 100°C определяли по ГОСТ 11262. Стойкость покрытия к растрескиванию определяли по методике ГОСТ 13518. Грибостойкость покрытия определяли по ГОСТ 9.048, ГОСТ 9.050 и ГОСТ 9.052.

Предложенная к испытаниям композиция содержала, масс %: растительный наполнитель – гуазапа - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сизилен – 8; госсипол – 1,5%; ПЭНП – остальное. Исследуемая композиция была нанесена на стальные трубы общей протяженностью 500 м и проверена в условиях большой влажности (90-100%) в сильноокислых средах (рН 3-4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ:

В таблице 1 приведена характеристика полученного композита, нанесенного методом экструзии в качестве наружного слоя толщиной 2,7 мм на подслое из основе термопластичной полимерной композиции с адгезивно-активными добавками толщиной 0,3 мм испытанного по ГОСТ Р 52568-2006 в соответствии с ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена», которые распространяются на трубы стальные электросварные и бесшовные диаметром 57-325 мм с наружным двухслойным защитным покрытием на основе экструдированного полиэтилена, предназначенные для сооружения подземных магистральных и промышленных трубопроводов.

Таблица 1. Требования и нормы по показателям свойств наружных двухслойных полиэтиленовых покрытий по ТУ 1390-003-11928001-01.

Наименование показателей свойств покрытия	Норма по требованиям ТУ	Разработанное испытуемое покрытие
1. Внешний вид	Сплошное, имеет однородную гладкую поверхность черного цвета, без отслоений, пузырей, пропусков.	Сплошное, имеет однородную гладкую поверхность серого цвета, без отслоений, пузырей, пропусков.
2. Толщина покрытия, мм	2,7	2,7
3. Диэлектрическая прочность	Отсутствие пробоя при напряжении не менее 5 <sup>кВ</sup> /мм толщины покрытия +5 кВ	Отсутствие пробоя при напряжении 4 <sup>кВ</sup> /мм толщины покрытия +5 кВ
4. Адгезия покрытия к стали, Н/см ширины, не менее, при температуре, °С : 20/40/60	35,0/20,0/9,0	39,8/23,6/10,5
5. Адгезия покрытия к стали при 20°С, Н/см ширины, не менее после выдержки в воде в течение 1000 ч.	35,0	39,0
6. Площадь отслаивания покрытия при катодной поляризации, см <sup>2</sup> , не более, после 30 суток испытанной в 3 % растворе NaCl при потенциале поляризации 1,5 В при температуре испытаний, °С : 20/40/60	5,0/8,0/15	4,0/7,0/13
7. Прочность при ударе при 20°С, Дж/мм толщины покрытия, не менее	5,0	6,1
8. Переходное сопротивление покрытия в 3 % растворе NaCl при 20°С, Ом·а <sup>2</sup> , не менее:		
- исходное	10 <sup>10</sup>	10 <sup>10</sup>
- через 60 суток выдержки	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>
9. Прочность при разрыве отслоенного покрытия, МПа, не менее, при		

температуре, °С :		
20/40	12,0/10,0	16,0/12,5
10. Относительное удлинение при разрыве отслоенного покрытия, %, не менее, при температуре, °С :		
20/-40	200/100	400/180
11. Изменение относительного удлинения при разрыве отслоенного покрытия после 100 ч выдержки на воздухе при температуре 100°С, % от исходной величины, не более	25	22
12. Стойкость покрытия к растрескиванию при температуре 50°С, ч, не менее	1000	1150
13. Грибостойкость, балл, не более	2	1
14. Сопротивление пенетрации (вдаливанию), мм, не более, при температуре, °С :		
до 20°С/ свыше 20°С	0,2/0,3	0,2/0,25

#### ВЫВОДЫ:

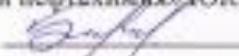
-испытанное покрытие состава, масс %: растительный наполнитель – гузапая - 35; минеральный наполнитель – волластонит - 7; сзвилен – 8; госсипол – 1,5%; ПЭНП – 48,5 позволяет осуществить эффективную защиту нефтепроводов, которые эксплуатируются в условиях большой влажности, в кислотных средах;

-разработанное композиционное покрытие полностью отвечает требованиям, предъявляемым ТУ 1390-003-11928001-01 «Трубы стальные с наружным антикоррозионным покрытием на основе экструдированного полиэтилена», а по некоторым показателям превосходит нормы по требованиям данных технических условий и может быть использовано в качестве наружного защитного слоя при создании трехслойного покрытия, предназначенного для сооружения подземных магистральных и промышленных трубопроводов.

От ЮКГУ им. М.Ауэзова

Директор НИУ  Назарбек

Профессор кафедры  
«Нефтегазовое дело»  
 К.Надиров

Докторант кафедры «Нефтепереработка  
и нефтехимия» ЮКГУ им. М.Ауэзова  
 Б. Сакымбаев

От ТОО «Нефтехимстрой -Юг»

Заведующий лабораторией  
 Алымбетов Б.

Инженер по эксплуатации  
 Рахимбаев С.