

П.А. Білим, В.І. Заїченко, В.О. Припростий, О.Ю. Нікітченко

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

РОЗРОБКА ЗАХИСНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ ТРУБОПРОВОДІВ З ЕЛЕКТРОПРОВІДНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Одним з перспективних напрямків щодо підвищення надійності та ефективності роботи нафтового обладнання є ізоляція поверхонь обладнання тонкошаровими полімерним покриттям. Найбільш широко для цих цілей застосовуються полімерні покриття на основі епоксидних смол. Основними недоліками епоксидних покриттів є їх недостатньо висока еластичність і низька міцність до металевій основі, особливо в області мінусових температур, що в значній мірі ускладнює транспортування ізольованих труб і виконання будівельно-монтажних робіт в трасових умовах.

На підставі останніх наукових досліджень і публікацій проведено цільовий вибір отверджуючих агентів для епоксидної системи з електропровідним наповнювачем, відпрацьована технологія її приготування і проведено підбір компонентів для реалізації необхідного рівня експлуатаційних характеристик захисного покриття.

Ключові слова: епоксидне покриття, електропровідний наповнювач, кисневий каталізатор, адгезійна міцність

Постановка проблеми

Збільшення терміну служби нафтогазопромислового обладнання в агресивних середовищах можливо тільки за рахунок застосування раціональних заходів щодо захисту його від корозії.

Одним з перспективних напрямків щодо підвищення надійності та ефективності роботи нафтового та газового обладнання є ізоляція поверхонь обладнання тонкошаровими полімерним покриттям. У виробках з полімерним покриттям вдало поєднуються міцність і жорсткість, притаманні металам з хімічною стійкістю, зносостійкістю і рядом інших спеціальних властивостей, характерних для полімерів.

Полімерні покриття з кожним роком все більш широко застосовуються в нафтовій і газовій промисловості та об'єктах житлокомунального господарства [1]. Це пояснюється наявністю у них ряду цінних властивостей, що дозволяють покриттям виконувати численні функції. Полімерні покриття захищають поверхні обладнання від корозійної дії експлуатаційних середовищ, запобігають утворенню на них відкладень твердих вуглеводнів – парафінів і солей, захищають обладнання від гідроабразивного і корозійно-механічного зношування, знижують гідравлічні втрати, підвищують герметичність рознімних нерухомих з'єднань, зменшують металоємність конструкцій.

Найбільш широко для цих цілей застосовуються полімерні покриття на основі епоксидних смол. Заводські епоксидні покриття труб товщиною 350-500 мкм застосовуються в якості зовнішніх протикорозійних покриттів трубопроводів близько 50 років. Найбільшу популярність епоксидні покриття труб отримали в США, Канаді, Індії, в країнах азійсько-тихоокеанського регіону. Дані покриття характеризуються підвищеною теплостійкістю, високою адгезією до сталі, відмінною стійкістю до катодного відшарування, стійкістю до прорізання, абразивного зносу. Труби з епоксидним покриттям, на відміну від труб із заводським поліетиленовим покриттям, проникні для струмів катодного захисту. Під епоксидними покриттями не було зафіксовано випадків стрес-корозії трубопроводів. Витрати на нанесення епоксидних покриттів значно нижче витрат на заводські поліетиленові і поліпропіленові покриття труб.

Основними недоліками епоксидних покриттів є їх недостатньо висока еластичність і низька міцність до металевій основі, особливо в області мінусових температур, що в значній мірі ускладнює транспортування ізольованих труб і виконання будівельно-монтажних робіт в трасових умовах.

Тому метою роботи було розробка протикорозійного епоксидного покриття з високою адгезійною міцністю до сталевій основі, що дозволить при його використанні підвищити надійність експлуатації трубопроводу при контакті з агресивним середовищем.

В роботі особлива увага була приділена питанню вибору отверджуючих агентів для епоксидного олігомеру, технології його приготування і підбору компонентів для реалізації необхідного рівня експлуатаційних характеристик захисного покриття.

Аналіз останніх досліджень у публікаціях

На сьогоднішній день актуальним завданням є пошук нових шляхів посилення протикорозійних властивостей полімерних покриттів. Одним з варіантів розв'язання проблеми може бути використання в покриттях добавок струмопровідних полімерів.

Найбільш поширеними струмопровідними полімерами є поліанілін, поліпірол, політіофен. Поліанілін один з найбільш добре вивчених струмопровідних полімерів, що пов'язано з його хімічної стійкістю, відносно високою електричною провідністю і досить простим синтезом отримання. Однак до теперішнього часу не проведено детальне дослідження впливу поліаніліну в складі епоксидних композицій на експлуатаційні властивості адгезійних плівок. Крім цього недостатньо розроблений технологічний спосіб введення поліаніліну.

Разом з цим слід зазначити, що традиційно для отримання протикорозійних покриттів використовують системи на основі епоксидіанових смол (олігомерів) і аміних отверджувачів ароматичного та аліфатичного типу.

Так у роботі розглянуто отримання протикорозійного покриття, де в якості отверджувача застосовували гексаметилендіамін [2]. Композиція мала досить високи механічні характеристики, володіла задовільною адгезією до металевій підложки при знакозмінних температурах. Однак дане епоксидних покриття, сформовано при отвердженні мало низькі показники струму корозії та електрохімічного імпедансу.

Відомо застосування протикорозійного епоксидного покриття на основі епоксидіанового олігомера і амінного отверджувача аліфатичного типу [3]. Автори в роботі розглядали застосування 2-метилпентаметілен-1,5-діаміну. Були отримані сполучні, в які додатково вводили наповнювач і пігмент. В результаті цього композиція набувала необхідну технологічність, а при отвердженні на металевій підкладці були досягнуті високі показники корозійної стійкості. Разом з цим слід зазначити, що для досягнення необхідних захисних властивостей необхідно здійснювати високу ступінь наповнення, що з економічної точки зору не є вигідним і ускладнює технологію отримання покриття.

З нашої точки зору найбільш перспективним вирішенням в створенні протикорозійного епоксидного покриття є використання в композиції електропровідного реакційноздатного полімерного наповнювача поліаніліну [4]. Поліанілін, в формі емеральдінової основи змішували з аліфатическим аміном - 2 метилпентаметілен-1,5-діаміном і потім вводили в епоксидний олігомер. У результаті застосування сумішевої отверджуючої системи, що включає поліанілін і 2 метилпентаметілен-1,5-діамін, може бути повністю виключена пігментна частина епоксидної композиції, яка найчастіше намістить токсичні та екологічно небезпечні пігменти.

Композиція наносилася на сталеві пластини аплікатором із зазором 100 мкм. Отвердження покриття виконували при 60 °С протягом 6 годин.

У процесі впливу корозійного середовища (3% - ний водний розчин хлориду натрію) під покриттям на поверхні металу утворюється захисна плівка, що викликає пасивування поверхні і надає захисну дію. При цьому струм корозії на електроді після експозиції протягом 15 діб в активному середовищі не перевищує 0,95 мкА.

Основним недоліком відомого протикорозійного покриття на основі сформованого епоксидного складу є відносно низька адгезійна міцність до металевій основи. Встановлено, що при рівномірному відриві покриття від сталевій основи, напруження руйнування становить не більше 17 МПа, а після витримки його в агресивному середовищі (3% -ний водний розчин хлориду натрію) протягом 30 діб складає не більше 5 МПа.

Таким чином, для поліпшення адгезійних показників має сенс провести заміну аліфатического аміну на ціанетілірований аліфатический амін. Останній по ряду технологічних властивостей повинен бути близьким до традиційного аліфатичного аміну.

Причому, для досягнення початкової адгезійної міцності покриття і бажаного збереження його, після впливу агресивною середовища, передбачає додаткового введення в реакційну систему прискорювача кисневого типу.

Формулювання мети статті

З огляду на вищенаведені відомості у роботі пропонується провести дослідження з метою розробки протикорозійного епоксидного покриття з високою адгезійною міцністю до сталевій основи, що дозволить при його використанні підвищити надійність експлуатації трубопроводу при контакті з агресивним середовищем.

Тому завданням наукової роботи – на підставі останніх наукових досліджень і публікацій є проведення цільового вибіру отверджуючих агентів

для епоксидного системи з електропровідним наповнювачем. Відпрацювати технологію її приготування і провести підбор компонентів для реалізації необхідного рівня експлуатаційних характеристик захисного покриття.

Виклад основного матеріалу

Епоксидну композицію для протикорозійного покриття готували наступним чином: поліанілін у формі емеральдінової основи змішували з діціанетилдіетилентриаміном. Суміш перемішували протягом 7 діб з використанням магнітної мішалки. В результаті було отримано розчин темно-синього кольору. Отримана суміш вводилась в епоксидну смола (олігомер) ЕД-20 у кількості 60 мас.ч. на 100 мас.ч.олігомера ЕД-20 і додатково додавали прискорювач отвердіння – комплекс трифтористого бора з ароматичним аміном у кількості 1 мас.ч. на 100 мас.ч. епоксидного олігомера. Присутність останнього дозволило виконувати отвердження покриття на металевій основі при температурі 50 °С протягом 4 годин.

В якості складових компонентів композиції застосовували:

- епоксидіановий олігомер ЕД-20 ГОСТ 10587 – 84);
- поліанілін у формі емеральдінової основи (синтезований за методикою [5]);
- діціанетилдіетилентриамін УП-0633 (ТУ6-05-1863-78);
- прискорювач отвердження – комплекс трифтористого бора (КТБ) з ароматичним аміном. Останній підбирали з ряду заміщувачів, які забезпечують температуру активації отвердження епоксидної системи при температурі не вище 40 °С.

Тому для випробування застосовували комплекси трифтористого бора з: нафтиламином, аніліном (промислові марки УП-605/2, УП-605/1, відповідно) та трисдіметіламінометілфенолом (синтезованим за методикою [6]).

Адгезійну міцність, струм корозії та розрахунок імпедансу виконували за стандартними методиками [7, 8].

Як видно з даних, наведених у таблиці, прискорювач має суттєвий вплив на захисні властивості епоксидних покриттів. Слід зазначити, що досягнення необхідних протикорозійних властивостей для композицій сформованих у відсутності прискорювача відбувається тільки завдяки тривалому прогріванню.

При витримці в активному середовищі спостерігається загальна закономірність в зниженні захисних властивостей – струм корозії для покриттів зростає приблизно на однакову величину і незалежно від наявності або відсутності прискорювача. Це говорить про те, що основна дія в

створенні щільного захисного шару на поверхні металу надає система отверджувачів: поліанілін - діціанетилірованний амін.

Таблиця 1
Протикорозійні властивості епоксидних композицій

Властивості	Показники для композиції від наявності прискорювача*			
	I	II	III	-
Температура активації отвердження, °С**	25-27	31-33	37-39	53-56
Режим отвердження	50 °С- 4 год	50 °С- 4 год	50°С- 4 год	50 °С- 24 год
Струм корозії, мкА	<u>0,66</u> 1,24	<u>0,71</u> 1,22	<u>0,66</u> 1,29	<u>0,69</u> 1,27
Імпеданс, МОм	<u>182,3</u> 87,2	<u>180,5</u> 87,1	<u>172,3</u> 84,9	<u>180,9</u> 86,9

Примітка: Чисельник – вихідні показники зразків, знаменник - після витримки у 3% -ному водному розчині хлориду натрію протягом 30 діб.

*) Середні значення показників композиції при наявності прискорювача в кількості 1 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру ЕД-20:

I – УП-605/2;

II – УП-605/1;

III – КТБ з трисдіметіламінометілфенолом [9]

**) Методом диференціального термічного аналізу (швидкість нагріву 0,3 град / хв)

Прискорювач в такій кількості і за таких умов затвердіння здатний на наш погляд тільки ініціювати процес поліпрієднання амініх груп з епоксидними групами на початковій стадії, не вбудовуючись в сітку поліконденсаційного типу.

При вивченні адгезійної міцності отриманих покриттів було встановлено, що істотний вплив належить дії прискорювача. Звертає на себе увагу той факт, що чим вище початкова температура активації процесу затвердіння реакційної системи (див. таблицю), тим менш інтенсивно знижується адгезійна міцність покриття під впливом агресивного середовища. В цьому випадку вважають, що процес отвердження проходить в більш рівноважних умовах і утворюється менш напружена сітчаста структура поліепоксиду в процесі отвердження при підвищеній температурі і подальшого охолодження до температури навколишнього середовища.

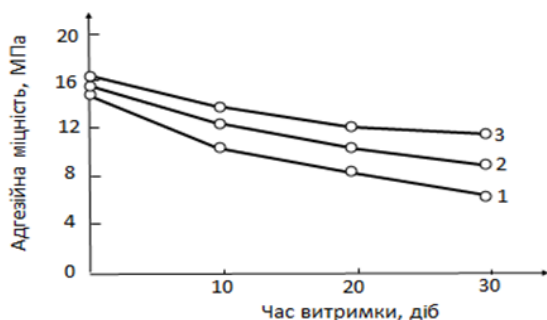


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності при рівномірному відриві покриття від витримки у агресивному середовищі. Композиція яка містить прискорювач: УП-605/2 – 1; УП-605/1 – 2 і КТБ з трисдіметіламінометілфенолом – 3.

Висновки

Встановлено, що сполуки трифтористого бору з ароматичними амінами є ефективними прискорювачами отвердження епоксидних композицій, що містять електропровідний наповнювач - поліанілін. Їх присутність в реакційній олігомерній системі дозволила значно скоротити період отвердження і наблизити до польових (трасових) умов нанесення епоксидного покриття на елементи трубопроводу.

Показано, що для збереження захисних протикорозійних властивостей епоксидного покриття трубопроводу перевагу слід віддати кислотному каталізатору (КТБ), який володіє більш високою температурою початкової стадії активації епоксидної системи, до складу якої входить електропровідний наповнювач.

Таким чином, запропонована композиція забезпечує підвищену адгезійну міцність для протикорозійного покриття до сталевій основи та має покращені технологічні властивості, що розширюють можливість її використання для захисту зовнішньої і внутрішньої поверхні ємностей зберігання водних розчинів солей, захисту виробів і конструкцій, що експлуатуються в морській, прісній воді і в умовах агресивної атмосфери на промислових об'єктах і об'єктах житлово-комунального господарства.

Література

1. Подгорный, А.А. *Защита подземных металлических трубопроводов от коррозии [Текст] / А.А. Подгорный. – К.: Будівельник, 1988. – 176 с.*
2. Sakharova, L., Indeikin, E., Manerov, V., Kulikova, O. (2005) Influence of Hardeners on Anticorrosive Properties of Epoxy Coatings. *Materials and Manufacturing Processes*, 20, 1, 57-63.
3. Кочнова, З.А. *Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты [Текст] / З. А. Кочнова, Е. С.*

4. Жаворонок, А. Е. Чалых . – М.: Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.
4. Патент РФ № 2443724, кл. С 08G 59/50, 2010 Модифицированный аминный отвердитель эпоксидных смол [Текст] / Индейкин Е. А., Курбатов В. Г., Ильин А. А.
5. Noding, S.A., Babinic, S.J., Scortichini, C.L. (1998) US Patent 5792830, 1998, Process for preparing polyaniline.
6. Билым, П.А. *Аддукты трехфтористого бора с аминозамещенными ариленсульфидами и отвержденные ими полиэпоксиды [Текст]: автореф. дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук: 02.00.06 / П. А. Билым; [Ин-т элементо-органических соединений РАН]. – Москва, 1990. – 25 с.*
7. Горловский, И. А. *Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам [Текст] / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990. – 286 с.*
8. Карякина, М. И. *Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.*
9. *Протикорозійне епоксидне покриття [Текст]: пат.на корисну модель 132646 (Україна): С 08G / Білим П. А, Хворост М. В, Припростий В. О., Кухтик М. К., Фірсов П. М., Золотов С. М., Камчатна С. М., Трикоз Л. В., Пустовоїтова О. М.; заявник та патентовласник ХНУМГ ім. О.М. Бекетова.– u201807641; заявл.09.07.18 ; опубл.11.03.19, Бюл. № 5.–3 с.*

References

- 1.Podgornyj, A.A. (1988) *Zashita podzemnyh metallicheskih truboprovodov ot korrozii. – Kiev.: Budivelnik, 176.*
2. Sakharova, L., Indeikin, E., Manerov, V., Kulikova, O. (2005) Influence of Hardeners on Anticorrosive Properties of Epoxy Coatings. *Materials and Manufacturing Processes*, 20, 1, 57-63.
3. Kochnova, Z. A., Zhavoronok, E.S., Chalyh, A.E (2006) *Epoksidnye smoly i otverditeli: promyshlennye – М.: Pejnt-Media. – 200*
4. Indeikin, E. A., Kurbatov, V. G., Ilin, A. A. (2010) Patent RF № 2443724, kl. S 08G 59/50, 2010 Modificirovannyj aminnyj otverditel epoksidnyh smol
5. Noding, S.A., Babinic, S.J., Scortichini, C.L. (1998) US Patent 5792830, 1998, Process for preparing polyaniline.
6. Bilym, P.A. (1990) *Addukty trehftoristogo bora s aminozameshennymi arilensulfidami i otverzhdennye imi poliepoksidy: avtoref. dis. na soiskanie uchen. stepeni kand. him. nauk: 02.00.06 «Himiya vysokomolekulyarnyh soedinenij». – Moskva,25.*
7. Gorlovskij, I. A., Indeikin, E.A., Tolmachev, I.A. (1990) *Laboratornyj praktikum po pigmentam i pigmentirovannym lakokrasochnym materialam – L.: Himiya, 286.*
8. Karyakina, M. I. (1988) *Ispytanie lakokrasochnyh materialov i pokrytij – М.: Himiya, 272.*
9. Bilim, P. A, Hvorost, M. V, Priprostij, V. O., Kuhtik, M. K., Firsov, P. M., Zolotov, S. M., Kamchatna, S. M., Trikoz, L. V., Pustovojtova, O. M. *Protikoroziyne epoksidne pokrittya: pat.na korisnu model 132646 (Ukrayina): S 08G /.; zayavnik ta patentovlasnik HNUMG im. O.M. Beketova.– u201807641; zayavl.09.07.18 ; opubl.11.03.19, Byul. № 5.–3 s.*

Рецензент: д-р техн. наук, проф., Харченко В.Ф., директор Інституту підготовки кадрів вищої кваліфікації, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна

Автор: БІЛИМ Павло Анатолійович
кандидат хімічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – pashha56@ukr.net

Автор: ЗАІЧЕНКО Віктор Іванович
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – viza50@ukr.net

Автор: ПРИПРОСТИЙ Владислав Олександрович
студент 4 курсу факультету транспортних систем та технологій
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – vl.pripr@ukr.net

Автор: НІКІТЧЕНКО Ольга Юріївна
кандидат технічних наук, доцент
Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
E-mail – nikitchenko@mail.ru

DEVELOPMENT OF PROTECTIVE POLYMER COATINGS OF PIPELINES WITH ELECTROCONDUCTIVE FILLER

P. Bilym, V. Zaichenko, V. Priprostij, O. Nikitchenko

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

One of the promising directions for improving the reliability and efficiency of oil and gas equipment is the insulation of the surfaces of the equipment by thin-layer polymer coating. In products with a polymer coating, the strength and rigidity inherent in metals with chemical resistance, durability and a number of other special properties characteristic of polymers are successfully combined. The polymer coatings based on epoxy resins are the most widely used for these purposes.

The main disadvantages of epoxy coatings are their insufficiently high elasticity and low strength to the metal base, especially in the sub-zero temperatures, which greatly complicates the transportation of insulated pipes and the execution of construction and assembly works in track conditions.

On the basis of the latest scientific researches and publications the target selection of the curing agents for the epoxy system with electrically conductive filler has been carried out, the technology of its preparation has been worked out and the selection of components for realization of the required level of operational characteristics of the protective coating has been carried out.

When studying the adhesive strength of the coatings obtained, it was found that a significant effect belongs to the action of the accelerator. Noteworthy is the fact that the higher the initial activation temperature of the curing process of the reaction system, the less intensively decreases the adhesive strength of the coating under the influence of an aggressive environment. In this case, it is believed that the curing process takes place in more equilibrium conditions and forms a less strained mesh structure of the polyepoxide in the curing process at elevated temperature and subsequent cooling to ambient temperature.

It has been established that compounds of boron trifluoride with aromatic amines are effective accelerators of curing epoxy compositions containing electrically conductive filler - polyaniline. Their presence in the reaction oligomeric system significantly reduced the curing period and brought the field (track) conditions of the epoxy coating onto the pipeline elements closer.

It is shown that in order to preserve the protective anti-corrosion properties of the epoxy coating of the pipeline, an acid catalyst having a higher temperature of the initial stage of activation of the epoxy system comprising a conductive filler should be preferred.

Thus, the proposed composition provides increased adhesive strength for anti-corrosion coating to the steel substrate and has improved technological properties that extend its use to protect the outer and inner surfaces of the storage tanks aqueous solutions of salts, protection of products and structures used in sea water and in the conditions of aggressive atmosphere on industrial objects and objects of housing and communal services.

Keywords: epoxy coating, electrically conductive filler, oxygen catalyst, adhesive strength