

УДК 66.018.83:54.384.2; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-2.05>

<https://orcid.org/0000-0002-2693-8123>

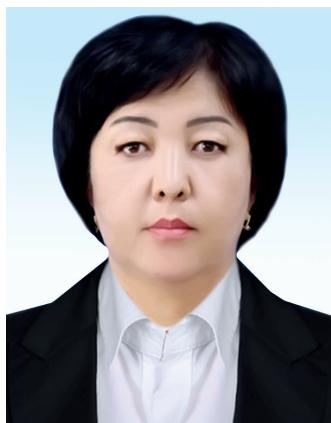
<https://orcid.org/0000-0001-9442-213X>

<https://orcid.org/0000-0003-3323-8245>

<https://orcid.org/0000-0003-3496>

<https://orcid.org/0000-0002-6466-6317>

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАПОЛНИТЕЛЕЙ



А.Ш. КЫДЫРАЛИЕВА,
докторант кафедры
«Нефтепереработка
и нефтехимия»,
Aigul.ukgu@mail.ru



О.К. БЕЙСЕНБАЕВ,
доктор техн. наук, профессор
кафедры «Нефтепереработка
и нефтехимия»,
oral-kb@mail.ru



К.С. НАДИРОВ,
доктор хим. наук,
профессор кафедры
«Нефтегазовое дело»,
nadirovkazim@mail.ru

А.Б. ИСА, докторант кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия», isa.aziza@mail.ru

Ж.К. АРТЫКОВА, докторант кафедры «Нефтепереработка и нефтехимия», articova@mail.ru

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЭЗОВА,
Республика Казахстан, 160012, г. Шымкент, пр-т Тауке Хана, 5

В статье рассмотрены вопросы получения антикоррозионных составов для защиты от коррозии нефтепроводов. Целью данного исследования является разработка эффективных составов антикоррозионных покрытий на основе вторичного полипропилена, хлопкового soapstocka, растительного наполнителя – гузапая; минерального наполнителя волластонита и монтмориллонита.

Предложен предполагаемый процесс химического взаимодействия исходных соединений при рецептурной модификации soapstocka, в экструдере. Авторами получен новый композит следующего состава (масс. %: растительный наполнитель – гузапая – 35; минеральный наполнитель – волластонит: ММТ (1:1) – 5; сэвилен – 8; soapstock – 30; ППет – остальное). Композиционный состав имеет высокие эксплуатационные 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 вдавливаю под заданной нагрузкой шарика возросла на 15-20%; ударная вязкость увеличилась на 15-17%; усадка при литье снизилась на 30-35%. Полученный

композиционный состав на основе полиэтилена вторичного, соапстока, растительного наполнителя – гузапай, сэвилена, а также минерального наполнителя монтмориллонита и волластонита можно считать эффективным покрытием при использовании его для защиты от коррозии магистрального нефтепровода.

Данный состав композита подобран на основе доступных и относительно недорогих компонентов, полипропилена вторичного, растительного и минерального наполнителей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нефть; коррозия; трубопровод; наполнители; соапсток; полипропилен; волластонит; покрытия; состав.

ЕКІНШІЛІК ПОЛИПРОПИЛЕН ЖӘНЕ ТОЛТЫРҒЫШТАР НЕГІЗІНДЕГІ КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ЖАБЫНДАР

А.Ш. КЫДЫРАЛИЕВА, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының докторанты, Aigul.ukgu@mail.ru

О.К. БЕЙСЕНБАЕВ, техника ғылымдарының докторы «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының профессоры, oral-kb@mail.ru

К.С. НАДИРОВ, химия ғылымдарының докторы, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының профессоры, nadirovkazim@mail.ru

А.Б. ИСА, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының докторанты, isa.aziza@mail.ru

Ж.К. АРТЫКОВА, «Мұнай өңдеу және мұнай химиясы» кафедрасының докторанты, articova@mail.ru

М.ӨУЕЗОВ АТЫНДАҒЫ ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, 160012, Шымкент қ., Тәуке хан даңғылы, 5

Мақалада мұнай құбырларын коррозиядан қорғау үшін коррозияға қарсы композициялық құрам алу мәселелері қарастырылған. Бұл зерттеудің мақсаты екіншілік полипропилен (ППекіншілік), мақта соапсток, гузапай, волластонит және монтмориллонит (ММТ) минералды толтырғышы негізінде коррозияға қарсы жабындардың тиімді құрамдарын әзірлеу болып табылады.

Экструдерде соапстоқтың рецепт бойынша модификациясы кезінде бастапқы қосылыстардың химиялық өзара әрекеттесуінің болжамды процесі ұсынылған. Авторлар келесі құрамдағы (массасы %: гузапай – 35; минералды толтырғыш – волластонит: ММТ (1:1) – 5; сэвилен – 8; соапсток – 30; қалғаны -ППекіншілік) жаңа композит алды. Композициялық құрам келесі позициялар бойынша: иілу кезіндегі деструктивті кернеу 15-17% - ға өсті; кесу кезіндегі беріктік шегі 10-12% - ға өсті; сыну беріктігі 6-8% - ға өсті; шардың берілген жүктемесі бойынша шегіну қаттылығы 15-20% - ға өсті; соққы тұтқырлығы 15-17% - ға өсті; шөгуді 30-35% төмендеп жоғары өнімділікке ие болды. Екіншілік полиэтилен, соапсток, гузапай, сэвилен, сондай-ақ монтмориллонит және минералды толтырғыш-волластонит негізінде алынған композициялық құрамды магистральдық мұнай құбырының коррозиясынан қорғау үшін қолдануға тиімді жабын деп санауға болады. Композиттің бұл құрамы: екіншілік полипропилен, өсімдік және минералды толтырғыштар-қол жетімді және салыстырмалы түрде арзан компоненттер негізінде таңдалды.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: мұнай; коррозия; құбыр; толтырғыштар; соапсток; полипропилен; волластонит; жабындар; қосынды.

ANTI-CORROSION COATINGS BASED ON RECYCLED POLYPROPYLENE AND FILLERS

A.SH. KYDYRALIEVA, doctoral student of the department of «Petro processing and petro chemistry», Aigul.ukgu@mail.ru

O.K. BEISENBAEV, Doctor of technical sciences, professor of «Oil refining and petrochemistry» department, oral-kb@mail.ru

K.S. NADIROV, Doctor of chemistry Sciences, professor of «Oil and gas business» department, nadirovkazim@mail.ru

A.B. ISSA, doctoral student of the department of «Petro processing and petro chemistry», isa.aziza@mail.ru

ZH.K. ARTYKOVA, doctoral student of the department of «Petroprocessing and petrochemistry», articova@mail.ru

M. AUEZOV SOUTH KAZAKHSTAN UNIVERSITY,
5, Tauke Khan Avenue, Shymkent, 160012, Republic of Kazakhstan

The article deals with the issues of obtaining anti-corrosion compositions for corrosion protection of oil pipelines. The purpose of this study was to develop effective compositions of anti-corrosion coatings based on recycled polypropylene (PPrc), cotton soap stock, vegetable filler - guzapay; mineral filler wollastonite and montmorillonite (MMT). The proposed process of chemical interaction of the initial compounds in the prescription modification of the soap stock, in the extruder. The authors obtained a new composite of the following composition (wt. %: vegetable filler - guzapaya - 35; mineral filler - wollastonite: MMT (1: 1) - 5; sevilen - 8; soap stock - 30; PPrc - the rest. The composite composition has high performance indicators on the following positions: breaking stress in bending increased by 15-17%; shear strength increased by 10-12%; tensile strength increased by 6-8%; indentation hardness under a given load of the ball increased by 15-20% impact strength increased by 15-17%, shrinkage during casting decreased by 30-35%. It to protect against corrosion of the main oil pipeline. This composition of the composite is selected on the basis of available and relatively inexpensive components, polyethylene rich, vegetable and mineral fillers.

KEY WORDS: oil; corrosion; pipeline; fillers; soapstock; polypropylene; wollastonite; coatings; compound.

ВВЕДЕНИЕ. Для противокоррозионной защиты магистральных и промышленных нефтепроводов используются самые разнообразные изоляционные материалы и защитные покрытия заводского и трассового нанесения. Изоляционные покрытия должны обеспечивать эффективную защиту трубопроводов от коррозии на максимально возможный срок их эксплуатации (не менее 40-50 лет – для магистральных трубопроводов и не менее 10-15 лет – для промысловых трубопроводов) [1].

Наряду с заводскими покрытиями на основе экструдированного полиэтилена все чаще для антикоррозионной защиты трубопроводов стали применяться полипропиленовые покрытия. В настоящее время в Европе на долю заводских полипропиленовых покрытий приходится до 7–10% от объема производства труб с полиэтиленовым покрытием. Основные преимущества полипропиленовых покрытий связаны с их повышенной теплостойкостью (могут применяться при температурах транспортируемых продуктов до 110–140 °C), высокой механической прочностью, стойкостью к продавливанию, прорезанию и абразивному износу. Данный тип покрытия рекомендуется применять при строительстве подводных переходов, на участках «закрытой» прокладки (проколы под автомобильными и железными дорогами, прокладка труб методом «микротоннелирования», наклонно-направленного бурения), при сооружении морских, шельфовых нефтепроводов, а также в качестве противокоррозионного покрытия «горячих» участков трубопроводов [2].

Наличие экстремальных климатических условий обуславливает сложности, возникающие при строительстве и эксплуатации трубопроводов для транспорти-

ровки нефти и газа [3], а также необходимость проведения значительных объемов работ по капитальному ремонту трубопроводов.

Защитные покрытия трубопроводов должны обладать высокой диэлектрической сплошностью, низкой влаго-кислородопроницаемостью, хорошими механическими характеристиками (стойкостью к продавливанию, ударной прочностью), высокой и стабильной во времени адгезией к стали, стойкостью к катодному отслаиванию, устойчивостью к ультрафиолетовому и тепловому старению. Покрытия должны быть технологичными при нанесении и иметь широкий температурный диапазон применения. Современный рынок предлагает широкий выбор покрытий для защиты стальных магистральных нефтепроводов от коррозии. К таким покрытиям относятся эпоксидные, полиуретановые, полиэтиленовые, полипропиленовые и ряд других [4]. Выбор покрытия при строительстве магистральных трубопроводов определяется необходимостью обеспечения гарантированного срока службы и зависит от диаметра труб, температуры транспортируемого продукта, климатических условий эксплуатации, специфики строительных работ (способа укладки труб), технологических параметров нанесения (производительностью оборудования и т. д.) и ряда других факторов [5,6]. При этом очевидно, что качественная антикоррозионная защита позволяет существенно снизить риски и аварийность при прокладке и эксплуатации трубопроводов.

Следует отметить, что производства большинства антикоррозионных составов для покрытия нефтепроводов базируются на импортном сырье. Следовательно, проблема эффективной переработки вторичных ресурсов с получением конкурентоспособной продукции является актуальной для всех индустриально развитых стран.

В данной работе проблемы получения новых материалов для антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и утилизации отходов решаются комплексно за счет использования вторичного полипропилена, побочного продукта масложирового производства – хлопкового мыла, а также различных минеральных и растительных наполнителей.

У казахстанских ученых имеется определенный опыт выполнения аналогичных работ. Ранее такие исследования выполнялись с применением госсиполовой смолы и различных наполнителей, а также полиэтилена низкой плотности для получения композиционных материалов [7,8].

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, направленные на разработку составов для покрытий антикоррозионного назначения.

Целью данного исследования является разработка эффективных составов антикоррозионных покрытий на основе вторичного полипропилена (ППВт), хлопкового мыла, растительного наполнителя – гуапы; минерального наполнителя волластонита и монтмориллонита (ММТ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Определение технологических свойств композиционных материалов и их эксплуатационных характеристик проводилось по стандартным методикам для покрытий (теплостойкость, вязкость, водопоглощение, гибкость, адгезия, химическая стойкость). Атмосферная стой-

кость покрытий в естественных условиях оценивалась на специальном стенде в лабораторных условиях при воздействии УФ-облучения, переменных температур (от - 25°C до + 60°C) и влажности.

В исследованиях для модифицирования свойств покрытий были использованы модифицирующие добавки, которые позволили изменить их структуру и свойства и повысить эксплуатационные характеристики. Это полимерные материалы, которые при определенных концентрациях, распределяясь в основном составе, образуют самостоятельную дисперсную фазу или связывают дисперсионную среду полимерным каркасом, способны пластифицировать или структурировать композицию.

В работе в качестве полимера использовали вторичный полипропилен, а также соапсток, который содержит значительное количество компонентов, обеспечивающих также композиту пластичность, вязкость и сцепляемость с металлической основой (адгезию). Из минеральных наполнителей – волластонит (природный силикат кальция с химической формулой $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$), а также монтмориллонит (наноглина) – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита [9,10]. Из растительных наполнителей использовалась гузапая, которая получается из высохших стеблей хлопчатника [7].

Физические свойства монтмориллонита приведены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Физические свойства монтмориллонитов

Показатель	Характеристика
Цвет минерала	белый, белый с сероватым оттенком, бледно-розовый, желтый, красный, зеленый
Прозрачность	полупрозрачный
Блеск	тусклый, матовый
Спайность	весьма совершенная по {001}
Твердость (шкала Мооса)	1 - 2
Излом	неровный
Плотность (измеренная)	2 - 3 г/см ³

В качестве наполнителя полипропилена вторичного был использован монтмориллонит (ММТ), выделенный из бентонитовой глины Дарбазинского месторождения, средний химический состав которой приведен в *таблице 2*.

РЕЗУЛЬТАТЫ. Анализ химического состава бентонитовой глины (*таблица 2*) по месторождению Дарбаза показывает достаточно высокое содержание глинистых частиц и большую однородность сырья с достаточным количеством газообразующих веществ [11,12].

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

Таблица 2 – Средний химический состав и предельные содержания окислов бентонитовой глины по месторождению Дарбаза

Компоненты	Содержание, %		
	начальное	исходное	среднее
Na ₂ O	0,22	0,40	0,31
MgO	0,31	1,25	0,62
Al ₂ O ₃	14,16	17,20	16,10
SiO ₂	50,62	54,89	52,80
P ₂ O ₅	0,01	0,08	0,04
K ₂ O	1,46	1,71	1,52
CaO	2,25	5,26	4,92
TiO ₂	0,20	0,41	0,33
FeO	1,99	2,77	2,66
Fe ₂ O ₃	4,98	6,16	5,90
п.п.п.	13,45	18,80	14,92
SO ₃ (общ.)	0,04	0,33	0,20

Для модифицирования глины обычно используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые предварительно адсорбируют на поверхности глины. В работах авторов [13,14] впервые изучены особенности органомодификации базальных поверхностей Са- и Na-форм монтмориллонита акрилатом и метакрилатомгуанидина, а в работе [15] приведены результаты исследования термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатомгуанидина и новых органоглин для получения полимерных нанокомпозитов с регулируемыми свойствами. В качестве компатибилизатора был использован сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен 11104-030), который представляет собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам. Это современный материал, отличающийся уникальной совместимостью с различными веществами (адгезией).

Рецептурная модификация антикоррозионного состава 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.

ОБСУЖДЕНИЕ. 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. Исходя из этих предположений, были использо-

ваны следующие компоненты: хлопковый soapсток, как основной компонент; вторичный полипропилен для усиления тепло- и морозоустойчивости, эластичности, сопротивляемости усталостным нагрузкам, повышения долговечности; сэвилен, как эластичная усиливающая добавка – компатибилизатор; порошкообразные растительные и минеральные наполнители (гузая, монтмориллонит и волластонит).

В качестве исходных соединений для получения антикоррозионной композиции брали следующий состав, масс. %: растительный наполнитель – гузая – 30; минеральный наполнитель – волластонит: ММТ (1:1) – 10; сэвилен – 6; soapсток – 30; ППвт – остальное.

Полимерную композицию получали смешением в расплаве в лабораторном настольном многофункциональном двухшнековом экструдере UR-TC с модульными шнеками и модульным цилиндром, принцип работы которого полностью соответствует технологическому процессу на производственной линии. Весь комплекс оборудования включает в себя экструдер с дозаторами, охлаждающую ванну и гранулятор. В двухшнековом экструдере эффективно осуществляются процессы сдвига, вальцевания и перетирания материала; принудительное перемешивание обуславливает незначительное налипание материала на шнеки, при этом исключается застой материала. Поэтому в двухшнековых экструзионных машинах могут быть совмещены операции смешения, пластификации, а по необходимости, то и окрашивания композиционной массы.

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

Идентификация образцов рецептурной модификации гудрона проводилась с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометр Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел 4000–500 см⁻¹, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Miracle фирмы Pike Technologies. Полученный расплав продукта после сушки помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя (~0,035÷0,038 мм) и снимали спектры в указанном диапазоне.

На рисунках 1 и 2 представлены ИК – спектры исходного soapстока в толуоле, а также полученного композитного состава, по выше приведенной методике.

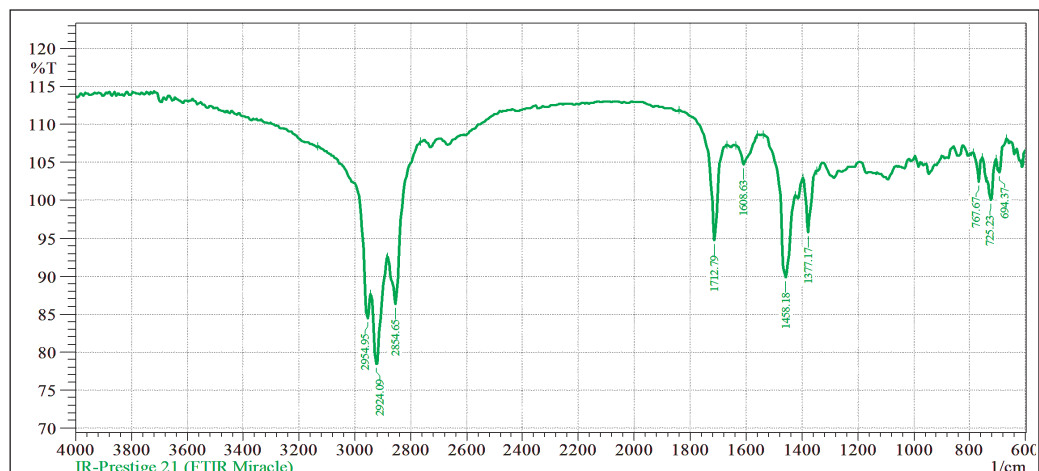


Рисунок 1 – ИК-спектры хлопкового soapстока в толуоле

В инфракрасных спектрах хлопкового мыла (рисунк 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в интервале частот $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным (ν) колебаниям С-Н связи в группе CH_3 (2954 см^{-1}) и – CH_2 – групп (2924 и 2854 см^{-1}). Необходимо отметить, что спектры, указывающее на наличие этих групп присутствуют, главным образом, в молекулах госсипола и его производных, а также свободных жирных кислот.

Дополнительные пики в спектре, которые проявляются в области 1300 см^{-1} и 1240 см^{-1} можно связать с гидроксильными группами, а также с альдегидными группами (если они сохранились при температуре дистилляции $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$) молекул госсипола и его производных, которые в окисленном виде содержатся в исходном мыле.

В ИК-спектре полученного при температуре 120°C композиционного состава (рисунк 2), деформационным (δ) колебаниям С-Н связей соответствуют полосы поглощения с максимумами при 1415 см^{-1} ($\delta_{\text{ассим. CH}_3}$) и 1465 см^{-1} ($\delta_{\text{ассим. CH}_2}$), а также 1377 см^{-1} ($\delta_{\text{симм. CH}_3}$ и CH_2). Сильный пик в области $1725\text{--}1705\text{ см}^{-1}$, носится к жирной кислоте, у которой двойная связь находится не в α и β положениях, значительно уменьшается в образце продукта синтеза. Снижение интенсивности поглощения в области полос $1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, принадлежит нафталиновым ядрам госсипола и его производным, а также другим ароматическим соединениям. Эти данные свидетельствуют о частичной конверсии исходных соединений в данной смеси.

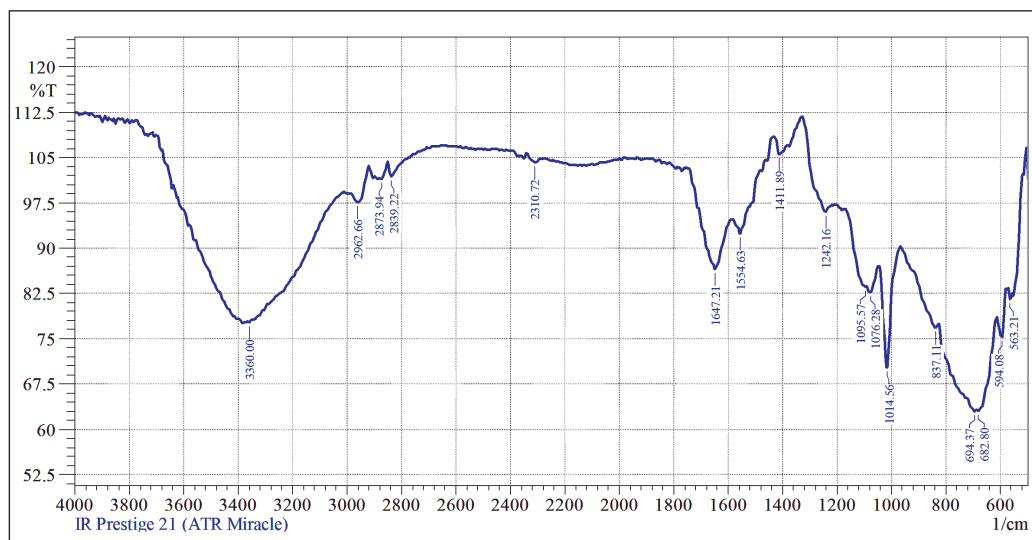
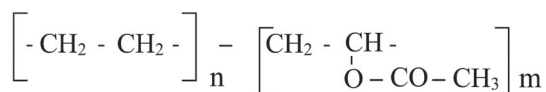


Рисунок 2 – ИК – спектры композиционного состава в толуоле

При рецептурной модификации смеси с добавлением мыла, по нашему мнению, происходят следующие химические процессы. Исходя из условий протекания процесса получения композиции, а также данных спектрометрического анализа в составе антикоррозионного покрытия образуется комплекс на основе госсипола, его производных, и ненасыщенных жирных кислот. На основании сказанного молекулы исходных соединений взаимодействуют с сэвиленом, который играет роль компатибилизатора.



Из шести гидроксильных групп, которые содержатся в молекуле госсипола, две из них в положении 7, 7' придают ей слабокислые свойства. Это объясняется тем, что в ней свободная пара электронов кислорода взаимодействует с π -электронами нафталинового ядра, сдвигаясь в сторону последнего. В результате 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 [16].

Исходя из изложенного, реакция конденсации госсипола с сэвиленом (сополимер этилена с винилацетатом) зависит, главным образом, от содержания в составе сэвилена винилацетата (10–30 вес. %). С повышением содержания винилацетата кристалличность, разрушающее напряжение при растяжении, твердость, теплоустойчивость уменьшаются, в то время как плотность, эластичность, прозрачность, адгезия увеличиваются.

Учитывая, что наиболее активные гидроксильные группы госсипола в положении 1, 1 и 6,6' 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 реагирует с молекулой госсипола концевыми группами – CH_2 - по месту альдегидных групп в положении 8,8' с образованием конечного продукта.

На основе полученных данных были проведены работы по исследованию влияния растительных и минеральных наполнителей на теплофизические свойства полипропиленовой матрицы.

Для изучения процессов, связанных с физическими изменениями, пленочные образцы были получены методом термического прессования 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 приведенные в *таблице 3* свидетельствуют о том, что 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.

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,

Таблица 3 – Влияние концентрации наполнителей, стабилизатора и компатибилизатора на степень кристалличности композитов первого плавления

Вид испытуемого образца	Состав композиции			X, %
	Содержание компонента, масс.%			
	наполнитель		сэвилен	
	растительный	минеральный		
ППвт	-		-	26,5
ППвт + гузапая+ ММТ	20	10	-	26,9
	30	8	-	28,7
	40	5	-	29,9
ППвт + гузапая+ волластонит	20	10	-	27,8
	30	8	-	29,5
	40	5	-	30,7
ППвт + гузапая+ волластонит	20	10	-	27,9
	30	8	-	29,0
	40	5	-	30,7
ППвт + гузапая+ ММТ	35	8	4	30,7
			8	33,1
			10	20,4

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. На степень кристалличности не оказывает влияние природа и концентрация минерального наполнителя, однако при повышении концентрации волластонита, ММТ выше 10 масс. % процесс кристаллизации меняет свой характер, что дает несопоставимые результаты. Введение в состав смеси соапстока, за счет жирных кислот незначительно повышается температура плавления и степень кристалличности, причем только до содержания их до 4–5 масс.%, затем происходит резкий скачок в характере изменения исследуемых параметров.

Влагопоглощение пленочных образцов определяли как отношение массы сухого образца к массе образца на воздухе в стандартных условиях. Наличие гидрофильных растительных и минеральных наполнителей в композитах приводит к повышению их влаго- и водопоглощения по сравнению с исходным материалом.

Была исследована адгезия для систем типа «ППвт-СЭВА-наполнители-соапсток» в разных сочетаниях и вариациях. Полученные данные свидетельствуют о повышении адгезии при увеличении концентрации СЭВА до 15%. 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 ММТ в концентрации 5 масс. %. Добавка соапстока дополнительно повышает адгезию на 10–15%. Как было показано выше, изменение количества наполнителей, компатибилизатора и стабилизатора (соапсток) приводит к изменению характера ме-

жмолекулярных 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 4).

Таблица 4 – Влияние состава композиции на величину адгезии к стали

Вид испытуемого образца	Состав композиции				Адгезия, Н/м²			
	Содержание компонента, масс.%			Сэвилен				
	Наполнитель		Соапсток					
	раст.	мин.						
ППвт	-		-	-	1428			
ППвт	-	-	2	-	1495			
			4	-	1547			
			8	-	1788			
			12	-	1876			
			15	-	2032			
ППвт + гузапая	10	-	8	-	1810			
	20			-	1894			
	30			-	1904			
	40			-	1900			
	50			-	1677			
	35			5	1909			
				10	1934			
				15	1940			
				25	2014			
				30	2051			
	ППвт + гузапая+ волластонит			35	5	8	30	1950
					7			2242
9		2136						
ППвт + гузапая+ ММТ	4	2212						
5	2228							

Для оценки влияния наполнителей, компатибилизатора и соапстока на физико-механические свойства ППВт 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 5 и 6 приведены некоторые характеристики для пленочных полученных образцов (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости). Известно, что механические свойства полипропилена вторичного улучшаются с повышением молекулярной массы и степени кристалличности.

Таблица 5 – Прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости пленочных образцов композиции

Вид испытуе- мого образца	Состав композиции				Прочность при рас- тяжении, МПа	Относитель ное удлинение при разрыве, %	Модуль упругос- ти, МПа
	Содержание компонента, масс. %						
	Наполнитель		Сэви лен	Соапсток			
	раст.	мин.					
ППВт	-		-	-	12,0	457,0	81
ППВт	-		8	-	25,9	657,8	390,9
ППВт + гузапая	35		-	-	10,7	337,5	141,5
			8	-	25,5	404,8	243,7
			8	15	26,6	445,4	294,9
ППВт + гузапая	35		-	-	11,5	318,4	162,6
			8	20	19,3	398,7	267,9
			8	25	24,2	427,9	299,1
ППВт + гузапая+ ММТ	35	2	8	30	26,9	454,4	294,9
		4			28,3	450,5	290,3
		5			29,8	470,1	296,6

Вторичный полипропилен в виде тонких пленок обладает большей гибкостью и некоторой прозрачностью, а в виде листов приобретает более выраженную жесткость и становится менее прозрачным.

Таблица 6 – Характеристика физико-механических свойств различных вариантов композитов

Свойства	Исследуемый вариант			
	1*	2	3	4
Плотность, г/см ³	0,900	0,85	0,86	0,89
Температура плавления, °С	103	107,6	108,5	106,4
Разрушающее напряжение при изгибе, Па	117·10 ⁵	199·10 ⁵	197·10 ⁵	197·10 ⁵
Предел прочности при срезе, Па	166·10 ⁵	176·10 ⁵	185·10 ⁵	195·10 ⁵
Предел прочности при разрыве, не менее Па	113	121	119	115
Твердость по вдавливанию под заданной нагрузкой шарика, Па	1,6-2,2·10 ⁵	2,4·10 ⁵	2,4·10 ⁵	2,5·10 ⁵
Ударная вязкость*, кДж/м ²	3,4	4,0	4,1	4,0
Водопоглощение за 30 суток, %	0,02	0,025	0,030	0,025
Усадка при литье, %	1,0	1,8	1,3	1,5
<i>Примечание</i> – * 1 – ППВт, 2 – композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая – 35; минеральный наполнитель – ММТ: волластонит (1:1) – 7; сэвилен – 6; соапсток – 20; ППВт – остальное, 3 – композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая – 25; минеральный наполнитель ММТ: волластонит (1:1) – 9; сэвилен – 8; соапсток – 25; ППВт – остальное, 4 – композит состава, масс. %: растительный наполнитель – гузапая – 35; минеральный наполнитель – ММТ: волластонит (1:1) – 5; сэвилен – 10; соапсток – 30,0; ППВт – остальное.				

Из полученных данных видно, что эластичность новых материалов, содержащих только ППвт и наполнители, незначительно снизилась по сравнению с ППвт в связи с возникшей гетерофазностью системы. Также происходит некоторое снижение прочности материалов относительно полипропилена вторичного. Введение сэвилена в состав композиции приводит к повышению прочности при растяжении и увеличения величины относительного удлинения.

Введение в состав композиции соапстока повышает прочность при растяжении, модуль упругости и относительное удлинение при разрыве. В сравнении с чистым полипропиленом, во вторичном все композиционные материалы имеют значительно больший модуль упругости, поскольку наполнитель в композите является эффективным нуклеатором кристаллизации и одновременно оказывает армирующее действие. Увеличение модуля упругости в композиции 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 композиционного материала, повышая их значение на 19–20%.

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.

ВЫВОДЫ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что по сравнению с исходным ППвт получен новый композит следующего состава (масс. %): растительный наполнитель – гузапая – 35; минеральный наполнитель – волластонит: ММТ (1:1) – 5 – 8; соапсток – 30; ППвт – остальное. Композиционный состав имеет высокие эксплуатационные 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%. Ухудшение показателей наблюдается только по водопоглощению, которое увеличивается на 5,0–6,0%, однако, это не вызывает ухудшения свойств покрытия в целом.

Полученный композиционный состав можно считать эффективным покрытием для защиты от коррозии нефтепровода. Необходимо отметить, что данный состав композита подобран на основе доступных и относительно недорогих компонентов: полиэтилена вторичного, растительных и минеральных наполнителей. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 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. [Kuandykov T.S. Razvitiye innovatsionnykh protsessov v neftegazovom komplekse Kazakhstana: avtoref. ... kand. ekon. nauk: 08.00.05. – Almaty: Kazakhskiy ekonomicheskij universitet im. T. Ryskulova, 2010. – 31 s.]
- 2 Низьев Г. О противокоррозионной защите магистральных и промысловых трубопроводов современными полимерными покрытиями. Интернет-ресурс: <https://www.ooomzm.ru/articles/59/>
- 3 Гиззатуллин Р.Р. Усовершенствование методов защиты магистральных трубопроводов от коррозии в трассовых условиях на основе разработанных новых изоляционных материалов: автореф. дис. докт. техн. наук. Уфа, 2004. 4 с. [Gizzatullin R.R. Usovershenstvovaniye metodov zashchity magistral'nykh truboprovodov ot korrozii v trassovykh usloviyakh na osnove razrabotannykh novykh izolyatsionnykh materialov: avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk. Ufa, 2004. 4 s.]
- 4 Низьев С.Г. О противокоррозионной защите магистральных и промысловых трубопроводов современными полимерными покрытиями // Территория «Нефтегаз». – 2009. – № 10. – С. 34–43. [Niz'yev S.G. O protivokorroziynoy zashchite magistral'nykh i promyslovykh truboprovodov sovremennymi polimernymi pokrytiyami // Territoriya «Neftegaz». – 2009. – № 10. – S. 34–43.]
- 5 Сазонов А.П., Петрусенко Е.В., Латышев А.В. Аттестация полиэтиленовых композиций при производстве труб с заводским покрытием для ОАО «Газпром» // Коррозия «Территории «Нефтегаз». – 2014. – № 1. – С. 52–54. [Sazonov A.P., Petrusenko E.V., Latyshev A.V. Attestatsiya polietilenovykh kompozitsij pri proizvodstve trub s zavodskim pokrytiem dlya OAO «Gazprom» // Korroziya «Territorii «Neftegaz». – 2014. – № 1. – S. 52–54.]
- 6 Мустафин Ф.М. Защита трубопровода от коррозии. – СПб.: Недра, 2005. – Т.1. – 617 с. [Mustafin F.M. Zashchita truboprovoda ot korrozii. – SPb.: Nedra, 2005. – T.1. – 617 s.]
- 7 Садыбаев Б.А., Надиров К.С., 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. [Sadybaev B.A., Nadirov K.S., Bimbetova G.ZH., ZHantasov M.K., Nadirov R.K., Orynbasarov A.K., Dzhusenov A.U. Issledovanie sovmestimosti gossipola i gossipolovoj smoly s razlichnymi polimerami // Vestnik ENU im. L.N.Gumileva. – 2016. – №2. – S. 251- 256.]
- 8 Nadirov K.S., Zhantasov M. K., Yessentayeva A. A., Bimbetova G. Zh., Sakibayeva S. A., Sadyrbayeva A.S., Issayeva R. A., Shingisbayeva Z. A., Orynbasarov A. K., Sarsenbayev Kh. A. Polymeric coatings based on ldpe and taurit - preparation, structure and mechanical properties // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. – 2019. – Vol. 25. – No 4. –P. 395–402.
- 9 Паффенгольц К.Н. Геологический словарь. – М.: Недра, 1978. –485 с.
- 10 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. [Korobshchikova T.S. Povyshenie prochnostnykh harakteristik polimernykh kompozitsionnykh materialov modifikaciej vollastonitom: avtoref....kand. tekhn. nauk: 05.16.09. – Barnaul: Altajskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet im. I.I. Polzunova, 2012. – 15 s.]

- 11 Курбаниязов С.Т., Абдимуталип Н.А. Бентонитовые глины Ибата и использование их в производстве керамзита // Вестник КазННТУ. – 2012. – №1(89). – С. 27–31. [Kurbaniyazov S.T., Abdimutalip N.A. Bentonitovyye gliny Ibata i ispol'zovaniye ikh v proizvodstve keramzita // Vestnik KazNITU. – 2012. – №1(89). – S. 27–31.]
- 12 Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусов И.В., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. Спектральное исследование взаимодействия акрилата и метакрилатагуанидина с монтмориллонитом // Фундаментальные исследования. – 2011. – №8 – С. 202–206. [Hashirova S.YU., Beslaneeva Z.L., Musov I.V., Musaev YU.I., Mikitaev A.K. Spektral'noe issledovanie vzaimodeystviya akrilata i metakrilataguanidina s montmorillonitom // Fundamental'nye issledovaniya. – 2011. – №8 – S. 202–206.]
- 13 Каменщиков Ф.А., Черных Н.А. Борьба сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях. – М.: Ижевск, НИЦ РХД, ИКИ, 2007. – 412 с. [Kamenshchikov F.A., CHernyh N.A. Bor'ba sul'fatvosstanavlivayushchimi bakteriyami na neftyanyh mestorozhdeniyah. – M.: Izhevsk, NIC RHD, IKI, 2007. – 412 s.]
- 14 Исмайллов Ф.С., Курбанов М.М. Проблемы коррозии гидротехнических сооружений, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов на суше и на море // Коррозия ТНГ – 2011. С. 14–16. [Ismajlov F.S., Kurbanov M.M. Problemy korrozii gidrotekhnicheskikh sooruzhenij, neftepromyslovogo oborudovaniya i truboprovodov na sushe i na more // Korroziya TNG – 2011. S. 14–16.]
- 15 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 метакрилатомгуанидина // Химия и химическая технология. Известия Вузов. – 2014. – Т.57, №4. – С. 49–51. [Zhansitov A.A., Ligidov M. H., Pahomov S. I., Sultygova Z. H., Hashirova S.YU., Curova A.T. Issledovanie termicheskikh harakteristik montmorillonita, modifitsirovannogo akrilatom i metakrilatomguanidina // Himiya i himicheskaya tekhnologiya. Izvestiya Vuzov. – 2014. – T.57, №4. – S. 49–51.]
- 16 Надилов К.С., Сакибаева С.А., Бимбетова Г.Ж. Поверхностно-активные вещества на основе госсиполовой смолы и их использование. Шымкент: Алем, 2013. – 188 с. [Nadirov K.S., Sakibaeva S.A., Bimbetova G.ZH. Poverhnostno-aktivnye veshchestva na osnove gossipolovoj smoly i ih ispol'zovanie. SHymkent: Alem, 2013. – 188 s.]