

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Функционирование транспортных и нефтегазопромысловых трубопроводов происходит в жестких условиях, поскольку в зависимости от назначения они подвержены различным нагрузкам (внутреннему давлению, осевым растягивающим или сжимающим напряжениям, давлению грунта засыпки и подвижных средств, перепадам температур). Основная причина аварий на промысловых трубопроводах – внутренняя коррозия, на транспортных – внешняя.

Одно из направлений повышения надежности трубопроводов – внедрение новых изоляционных материалов и современных технологий их нанесения. В последние годы для повышения прочностных свойств и износостойкости полимерных материалов и покрытий применяют их армирование наноструктурными наполнителями.

В Московском "Объединенном центре исследований и разработок" по инициативе Холдинга Сибур начата уникальная для российского бизнеса по масштабам и ожидаемым результатам работа, направленная на создание и внедрение нанокomпозиционных покрытий на основе полиолефинов, модифицированных наночастицами углерода и кремния. Благодаря сочетанию в различных комбинациях составляющих материала и вариации толщины слоев потенциально могут быть достигнуты высокие твердость, прочность, химическая стабильность, низкий коэффициент трения и хорошая износостойкость покрытий. Цель данного исследования – оценка перспективности многослойного покрытия на основе полиэтилена и углеродных наночастиц (УНЧ).

Поставлена задача: создать на основе полиэтилена востребованного на рынке покрытия, превосходящего современное заводское по следующим технологическим показателям:

- повышенные на десятки процентов защитные и теплотехнические свойства;
- в разы меньшая влагоемкость;
- высокие прочность и износостойкость;
- расширенный температурный диапазон эксплуатации;
- сниженный за счет замены полиэтилена на наполнитель

на 40% удельный расход сырья (этилена) на тонну готовой продукции (компаунда).

Востребованность разработки обусловлена огромным потенциальным рынком сбыта новой продукции, включающим нефтяную, газовую, нефтегазоперерабатывающую, химическую и энергетическую отрасли (рис.1) и ужесточающимися требованиями к качеству защитных покрытий трубопроводов [1].

Ежегодная потребность только нефтяной промышленности в трубах с покрытием составляет выше 80 тыс. км [1].

В другом крупном секторе рынка – трубной промышленности [6–10] – за последние пять лет также наблюдался обусловленный растущим спросом устойчивый рост производства труб с полимерным покрытием заводского нанесения.

Ассортимент труб с покрытием из полиолефинов довольно широк (рис.2). Перспективы связываются с увеличением объ-

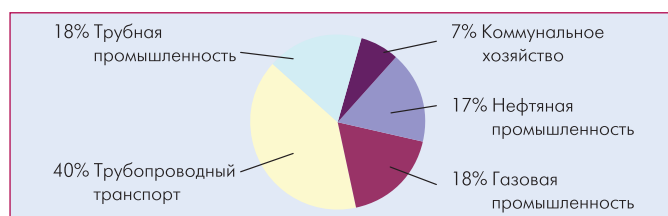


Рис.1 Потребление коррозионно-стойких покрытий для труб

Таблица 1. Динамика производства в России труб большого диаметра с полимерным покрытием

| Предприятие | Объемы производства по годам, тыс. т | | | |
|-------------|--------------------------------------|---------|--------|--------|
| | 2005 | 2006 | 2007* | Рост |
| Группа ЧТПЗ | 340000 | 400000 | 98600 | 60000 |
| ОАО "ТМК" | 862594 | 816144 | 143598 | -46450 |
| ЗАО "ОМК" | 432053 | 843000 | 160000 | 410947 |
| Северсталь | 234000 | 276986 | 46802 | 42986 |
| Всего | 1868647 | 2336130 | 449000 | 467483 |

* На январь-февраль.

емов выпуска труб большого диаметра (ТБД) с антикоррозионным покрытием (табл 1).

Более того, в последние 1–2 года наблюдался ажиотажный спрос на ТБД с покрытием [7].

Дополнительно спрос на новый материал для покрытий диктуется тем, что многие трубопроизводящие компании мира стремятся попасть на рынок России. В связи с этим от отечественных предприятий потребуются высокая конкурентоспособность, которая может быть достигнута как за счет повышения качества, так и за счет внедрения новых востребованных на нефтегазовом рынке разработок.

Эксперты считают, что созданные с использованием нанотехнологий материалы поднимут на новый уровень качество труб с антикоррозионным покрытием. Это повысит их конкурентоспособность, увеличит срок эксплуатации и изменит физико-химические свойства покрытий. Это обстоятельство немаловажно в связи со строительством нефтегазопроводов в сложных климатических условиях Крайнего Севера, пустынь и территорий с большими и резкими колебаниями температур. Кроме того, созданное с использованием нанотехнологий антикоррозионное покрытие нового типа ориентировано на соответствие международным экологическим нормам, что должно в значительной мере обеспечить конкурентоспособность продукции трубных предприятий России на рынке, особенно в странах ЕЭС. Все это позволяет сделать вывод о том, что актуальность, востребованность и перспективность разработки несомненна.

Как отмечено в ряде публикаций по наноматериалам [7,8], углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ) как наполнители полимеров способны:

- повысить электропроводность;
- увеличить теплопроводность, теплостойкость, температуру воспламенения;
- придать антистатические свойства;
- улучшить механические характеристики (прочность при растяжении и на разрыв; увеличить модуль упругости и предельное растяжение; повысить износостойкость);
- увеличить адгезионную прочность и расширить температурный диапазон применения (от -60 до 250°C);
- обеспечить устойчивость к воздействию агрессивных рабочих сред.

В публикациях сообщалось о весьма ощутимых эффектах от введения нанотрубок в полимерные волокна [9]. Добавление фуллеренов приводит к повышению механических свойств, радиационной стойкости, стабильности полимеров при "жесткой" эксплуатации.

Следует отметить, что эти выводы касаются не полиэтилена, а других полимерных материалов. Для выяснения, насколько сохранятся эти свойства в пленке полиэтилена, требуется дополнительное исследование.

Анализ работ [9–13] показал, что введение УНВ в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) повышает механическую стойкость материала, но только при строго определенных соотношениях основы и наполнителя. На рис.3 представлена надмолекулярная структура образцов полиэтилена с наполнителем. Изображения получены с помощью РЭМ сканированием поверхности серебряных реплик, напыленных на сколы образцов из СВМПЭ, полученных путем механического изгибающего разрушения плоских образцов, извлеченных из жидкого азота.

Вопреки ожиданиям, частицы наполнителя не распределены равномерно по объему матрицы, а располагаются преимущественно по границам глобул, проявляясь в виде нитевидных образований.

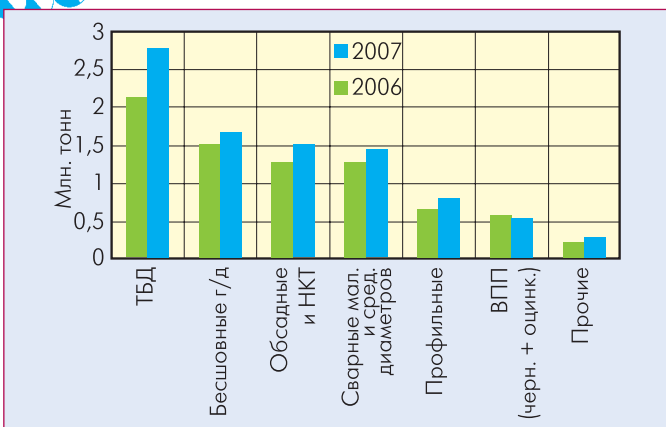


Рис.2 Динамика спроса на внутреннем рынке в 2006–2007 гг. на различные виды труб с покрытиями, млн.т

При введении 2 вес.% УНВ эти образования наглядно проявляются на поверхности скола и имеют преимущественную продольную ориентацию (см. 3а). Это не изменяет характер надмолекулярного строения полимера – волокнистую структуру. Увеличение доли УНВ до 10 вес.% приводит к формированию весьма неоднородной надмолекулярной структуры (рис.3б). Последняя также имеет преимущественную ориентацию элементов, однако прослеживается расслоение как вдоль направления ориентации волокон, так и поперек нее, что связано со значительным превышением доли углеродных волокон в матрице. Введение наночастиц углерода в полимерную матрицу меняет механические характеристики полимерных материалов (табл.2, 3).

Установлено, что прочность образцов с УНВ при растяжении повышается, но при этом в два раза снижается относительное удлинение. Отмечено, что значительное увеличение объемной доли наполнителя приводит к:

- снижению прочности полимерных материалов;
- увеличению тенденции к хрупкому разрушению.

Наблюдались [13] изменения глубины дорожки трения, величина которой пропорциональна интенсивности изнашивания для образцов из ненаполненного СВМПЭ (рис.4, кривая а) и с наполнителем из УНВ (рис.4, кривая б). Установлено, что введение УНВ в СВМПЭ-матрицу задерживает начало изнашивания полимерного композиционного материала, обуславливает повышение его износостойкости почти в три раза и значительно увеличивает адгезионную прочность (до 4).

Установлено, что введение УНТ приводит к изменению проводящих свойств полимеров. На рис.5 представлена зависимость электропроводности от содержания углеродных наполнителей: углеродных нанотрубок, высокопроводящей углеродной сажи, стандартного технического углерода [13].

Таблица 2. Предел прочности и удлинение при разрыве чистого полиэтилена и модифицированного наночастицами

| Материал | Предел прочности, МПа | Удлинение при разрыве, % |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| СВМПЭ | 26 | 520 |
| СВМПЭ+%ZrO ₂ | 33 | 280 |
| СВМПЭ+%УНВ | 34–36 | 290–320 |

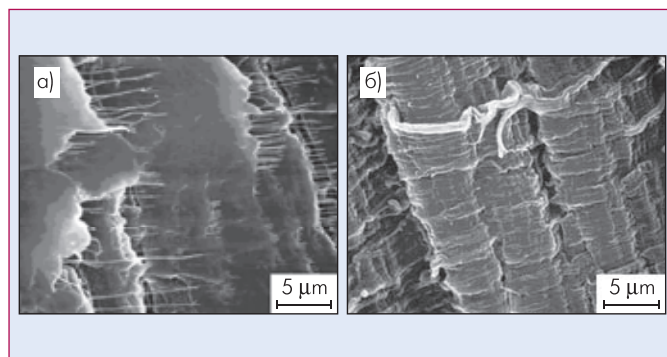


Рис.3 Надмолекулярная структура образцов полиэтилена с наполнителем: а) СВМПЭ + 2%УНВ; б) СВМПЭ + 10% УНВ

Это стандартное изображение проводимости конструкционного термопласта. Наполнение для достижения пропускания электричества в случае с многостенными углеродными нановолокнами в 5–10 раз ниже, чем для проводящего технического углерода. Этот феномен объясняется "просачиванием": путь для потока электронов создается, когда частицы находятся очень близко друг к другу или достигли порога перколяции.

Волокнистые структуры с высоким коэффициентом отношения длина/диаметр увеличивают количество электрических контактов и обеспечивают более однородный путь.

Геометрический коэффициент отношения УНТ в конечном продукте (например, части, изготовленные литьем под давлением) >100 по сравнению с короткими УНВ (<30) и техническим углеродом (>1). Это объясняет более низкую дозировку, необходимую для заданного удельного сопротивления [13].

Следует отметить, что наиболее перспективные результаты были получены в исследованиях по керамическим наполнителям. К примеру [13], введение керамических наполнителей в СВМПЭ приводит к увеличению износостойкости по сравнению с покрытием из чистого СВМПЭ в 5–20 раз. Однако даже в этом случае износостойкость покрытий из модифицированного СВМПЭ сопоставима с износостойкостью защищаемого металла (Ст3) за счет низкого коэффициента трения при невысоких удельных нагрузках.

Максимальную стойкость имеют покрытия с добавкой 10 об.% глинозема: не обнаружено разрушения материала покрытия, сохранилась адгезия к подложке. Покрытия с меньшим содержанием добавок (3 об.%) частично или полностью отслаиваются. Испытания на химическую стойкость проводили на образцах с покрытием, которые погружали в емкость со щелочной средой (раствор NaOH 140 г/л) и помещали в термический шкаф. Длительность испытаний составила 6 ч; диапазон температур 20–95°C. Термоусадку оп-

Таблица 3. Предел текучести и модуль Юнга чистого и наномодифицированного полиэтилена

| Материал | Модуль Юнга, Е (МПа) | Предел текучести, τ (МПа) |
|----------------------|----------------------|---------------------------|
| 1 мас. % MWNT/ СВМПЭ | 1352,3 | 12,38 |
| СВМПЭ | 977,4 | 8,27 |

ределяли регистрацией изменения размеров покрытий до и после кипячения в воде в течение 1 ч.

Введение наноструктурных наполнителей влияет также на термо- и огнестойкость полимеров. Установлено, что покрытия из чистого СВМПЭ, а также с невысоким содержанием керамических наполнителей (до 2%) подвержены необратимой термической усадке при нагреве выше 80°C, что является причиной отслоения покрытий. Добавка 10 об.% глинозема в СВМПЭ сдерживает термоусадку покрытий, в результате чего сохраняется их адгезия к подложке после нагрева.

Термоусадка является причиной отслоения и растрескивания покрытий с невысоким содержанием добавок (3 об.%) при испытаниях на термостойкость. Испытанные покрытия выдерживали не более трех термоциклов. Покрытия, содержащие 10 об.% глинозема, показывают термостойкость в 20 и более циклов.

Ранее установлено [14], что гибкие УНТ по-иному прилипают к поверхностям нежели более крупные структуры из-за вандерваальсовой силы притяжения между отдельными атомами. Обнаружено, что УНТ отделяются от поверхности рывками. Наблюдаются скачки в силе отрыва, когда УНТ сначала отрываются от поверхности, а потом цепляются за нее.

Для достижения требуемых качеств композитного материала на основе полиэтилена важны следующие моменты:

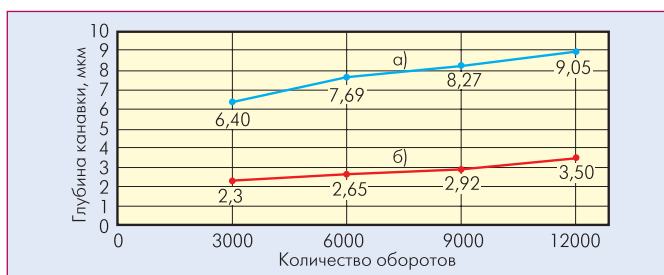


Рис.4 Зависимость прочности от удлинения (кривая а) без наполнителя, (кривая б) с наполнителем из УНВ

- ориентированная укладка УНТ;
- обеспечение оптимальной прочности связи матрица-наполнитель.

Важен выбор метода ориентированной укладки УНТ: растягивание, использование сдвигающих усилий, ориентирование в электрическом или магнитном полях, матричный синтез, использование капиллярных сил, диэлектрофореза, самосборки.

Еще один вопрос, который возникает при создании полимерных покрытий на основе полиэтилена модифицированного углеродными наночастицами, – необходимость функционализации (изменение химической природы их поверхности) [15].

Такая функционализация:

- способствует увеличению прочности связи трубка-матрица,
- обеспечивает разделение сростков УНТ на отдельные трубки и улучшает однородность распределения УНТ в матрице.

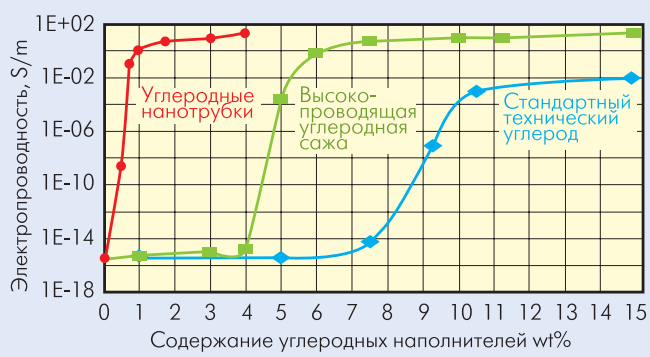


Рис. 5 Зависимость электропроводности от содержания углеродных наполнителей

Примером могут служить данные компании Nanosyl (Бельгия): введение в эпоксидную смолу 0,5% двухслойных УНТ, функционализированных амином, повышает прочность на 10, жесткость на 15 и трещиностойкость на 43% [15]. Однако аналогичные данные по полиэтилену отсутствуют, вопрос остается открытым.

ВЫВОДЫ

1. Новый композиционный материал на основе полиэтилена, модифицированного УНЧ, может быть получен путем смешивания компонентов в строго определенных пропорциях. Значение имеют условия проведения самого процесса смешивания и адгезия внутри полимеров. Ответы на эти вопросы могут быть получены лишь после проведения дополнительных исследований.

2. Проведенные работы указывают на то, что добавление УНВ — эффективный способ улучшения только некоторых физико-механических характеристик материалов на основе полиэтилена — прочность и износостойкость полимерного материала на основе сверхмолекулярного полиэтилена повышается в несколько раз, коэффициент трения снижается. Последнее важно, когда речь идет о внутреннем покрытии для внутрипромысловых нефтепроводов.

3. Как показал накопленный ранее опыт, композиционный полимерный материал с УНТ не сможет удовлетворять заложенным исходным требованиям по всем показателям.

Во-первых, при увеличении концентрации УНТ проводимость композитов возрастает. Это свойство скорее отрицательное с точки зрения создания защитного покрытия для наружной изоляции труб.

Во-вторых, использование УНТ для придания полимерам антистатических и проводящих свойств — коммерческая практика. Однако в случае изоляционных покрытий для трассовых трубопроводов последнее свойство оказывает скорее отрицательное влияние.

В-третьих, в ряде работ отмечается, что качество композиционного материала сильно зависит от качества исходных компонентов — полиэтилена и УНЧ. Следует учесть, что только идеальные однослойные нанотрубки и особенно УНТ,

отличаются рекордными значениями механических и транспортных свойств. Достижение идеальных параметров — вопрос, прежде всего, стоимости. Высокая стоимость одного из компонентов ставит вопрос о целесообразности создания защитного материала (покрытия) в целом.

В-четвертых, один из показателей — стойкость к огню, как установлено, достигается при концентрации однослойных УНТ 0,5% от общей массы материала. Для многослойных УНТ этот показатель равен примерно 1%. Установлено, что для достижения других требуемых свойств (прочности и износостойкости) оптимальное количество наполнителя не должно превышать 2–3%. Кроме этого, плотность УНТ и УНВ не более 2 г/см³, что делает их легковесными наполнителями. Учитывая два последних обстоятельства, очевидно, что достичь одной из поставленных задач — 40%-ной экономии сырья (полиэтилена) введением УНТ не удастся.

4. Полученное на основе полиэтилена и УНТ многослойное покрытие не будет превосходить существующие по двум и более параметрам, и поставленная задача не может быть решена этим путем.

5. В настоящее время рассматриваются более перспективные пути модификации полиэтилена, в частности, наноструктурированными материалами.

ЛИТЕРАТУРА

- Басиев К.Д., Бигулаев А.А., Кодзаев М.Ю. Механо-коррозионные процессы в грунтах и стресс-коррозия в магистральных газопроводах. — Вестник ВНИЦ, 2005, №1.
- Завизенов К.В. Обзор некоторых аспектов производства труб для нефтяной промышленности. — Территория НЕФТЕГАЗ, 2004, №10. — 25с.
- Новости трубного рынка. 2007 г. // www.td-trubotorg.ru.
- Низьев С.Г. Защита трубопроводов от коррозии с использованием современных изоляционных покрытий заводского и трассового нанесения. — Территория Нефтегаз, 2004, №6, с.3.
- Низьев С.Г., Семенченко В. Заводские полиэтиленовые покрытия — надежная защита трубопроводов от коррозии. — Нефтегазовая вертикаль, 2008, №12, с. 2.
- Ушанов С. и др. Рынок внутренней изоляции труб. — Нефтегазовая вертикаль, 2002, №11, с.88–89.
- Попов В.И., Интяшин С.А., Вдовин В.В. Проблемы антикоррозионной защиты промысловых трубопроводов ОАО "Самаранефтегаз". — Тез. докл. 7-й международной науч.-практ. конф. "Защита от коррозии". — Спб., 2004, с. 66–71.
- Фаизов Р.Б. Актуальность и экономические аспекты проблемы коррозии и защиты металлических сооружений. — Нефть, Газ, Промышленность, 2004, №3(8).
- Раков Э.Г. Волокна с углеродными нанотрубками. — Рынок легкой промышленности, 2007, №48.
- Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. — М.: Логос, 2006.
- Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. — Успехи химии, 2000, т. 69, № 1, с. 41–59.
- Елецкий А.В. Упрочнение полимеров однослойными углеродными нанотрубками. //www.nanometer.ru —2007, № 9.
- Панин С.В., Панин В.Е., Овечкин Б.Б. и др. Научные основы формирования высокопрочных и износостойких полимерных покрытий с наноструктурными наполнителями. — Физическая мезомеханика, 2006, №9, с. 141–144.
- Углеродные нанотрубки. Опубликовано 2008. www.polymer.ru.
- Липкие нанотрубки — ключ к технологиям будущего. Опубликовано 05.2008. www.nanonewsnet.ru.