

Антикорозійне покриття сталевих труб на основі вторинного поліетилентерефталату

В.П. Коношенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-98-90

Розглянуто питання переробки вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) в антикорозійне покриття для захисту сталевих трубопроводів від корозії. В якості стабілізаторів гідролітичної деструкції ПЕТФ застосовано ароматичні карбодііміди. Покриття наносили на заґрунтовану трубу методом екструзії із розтопу. Проведено випробування властивостей покриття в лабораторних та заводських умовах. Установлено, що за основними захисними та експлуатаційними властивостями покриття на основі ПЕТФ повністю відповідає вимогам технічної документації на захисні покриття трубопроводів.

Технологія механічної переробки вторинного поліетилентерефталату (ПЕТФ) у вигляді полігонної пляшки залежно від виробника й наявного устаткування [1–3] може дещо відрізнитися, але обов'язково включає стадії видалення механічних включень, подрібнення сухим або вологим способом, холодну мийку, центрифугування, гарячу мийку, сушіння. На виході отримують ПЕТФ-пластівці (флейки) розміром 10–14 мм, які можна використовувати самостійно як цільовий продукт або переробляти на агломерат, гранулят чи композит. Однією з найбільш енергоємних стадій технологічного процесу є стадія виготовлення ПЕТФ-флейок. Для його реалізації потрібна технологічна лінія з великою кількістю устаткування (подрібнювачі, мийні машини, сепаратори, відстійники, транспортери) за значних енергетичних затрат. Водночас собівартість композиційного матеріалу на основі ПЕТФ у декілька разів перевищує вартість ПЕТФ-флейок і вартість первинного ПЕТФ [4]. Незважаючи на це, більшість вітчизняних виробників обмежується лише першою стадією – виготовленням ПЕТФ-флейок. Причиною такого стану речей є технологічні складнощі пов'язані з процесом гідролітичної деструкції полімеру, яка прискорюється за наявності вологи та каталізаторів кислотного й основного характеру [5].

При переробці ПЕТФ в екструдері утворюється низка твердих, рідких і газоподібних продуктів (схема 1).

Це в основному терефталева кислота та її етиленпохідні, гідроперекиси, фрагменти полімеру, а також ряд газоподібних продуктів, серед яких основним є ацетальдегід. Нові кислотні кінцеві групи, що утворюються в процесі деструкції, прискорюють процес гідролізу полімеру, і далі реакція йде авто каталітично та малоконтрольовано.

З метою запобігання деструкції ПЕТФ у процесі переробки й поліпшення його фізико-механічних властивостей ведуться роботи з реакційної модифікації вторинного ПЕТФ [6–8], що полягають у хімічній взаємодії кінцевих функціональних груп поліестеру (–ОН, –COOH) з реакційноздатними добавками або подовжувачами ланцюга в розтопленому стані. В результаті реакцій біфункціональних сполук, таких, як діізоціанати, діангідріди, діепоксиди, дигідроксазоліни, із функціональними групами ПЕТФ, молекулярна маса останнього збільшується. Однак практика показує, що біфункціональні сполуки переважно ведуть до утворення небажаних побічних продуктів, що обмежує застосування цих сполук [9]. Крім того, реакційна модифікація ПЕТФ у розтопі дещо гальмує процес термічної деструкції, не перешкоджаючи значно інтенсивнішому процесу гідролітичної деструкції.

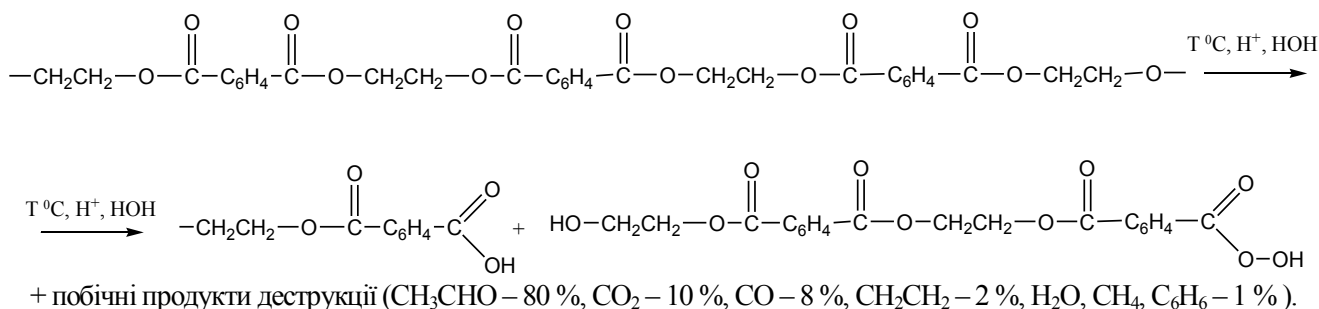


Схема 1.

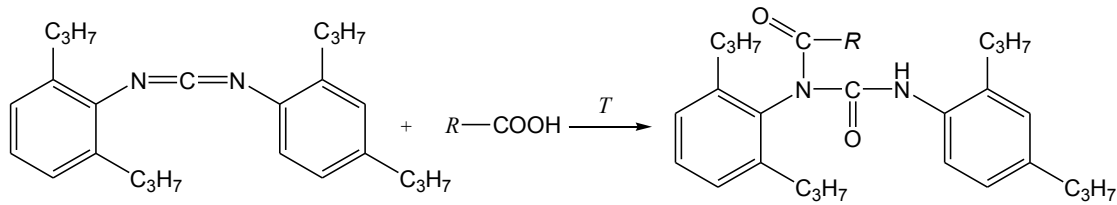
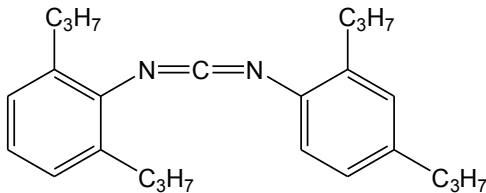


Схема 2.



N,N'-2,6,2',6'-тетраізопропілдіфенілкарбодіімід

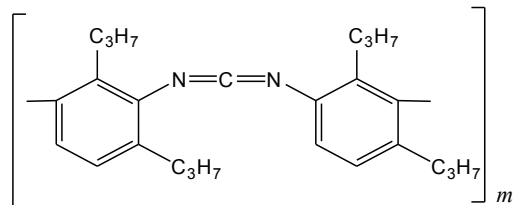
 $m = 10-50$.

Схема 3.

Для вирішення проблеми гідролізу ПЕТФ ми застосували в ролі стабілізаторів гідролітичної деструкції відомі з зарубіжного досвіду ароматичні карбодііміді, механізм дії яких ілюструє схема 2.

Як видно з рівняння реакції, карбодііміді, вступаючи в реакцію з карбоксильними групами – продуктами гідролізу ПЕТФ, утворюють нерозчинні сечовини і, тим самим, гальмують подальший гідроліз. У промисловості їх застосовують у вигляді моно- або полікарбодіімідів (схема 3).

Поліестери й карбодііміді нездатні зберігати властивості протягом тривалого часу за високої температури, тому бажано, щоб тривалість як контакту, так і взаємодії карбодіімідних добавок із розтопами поліестерів були якомога коротшими. Найприйнятнішим вважають тривалість взаємодії розтопу поліестеру з карбодіімідом 3 хв. Стабілізована еластомерна композиція високостійка до термоокиснення, гідролізу і світла. Крім того, підвищуються міцність композиції на розрив, відносне видовження, інші фізико-механічні показники. Внаслідок цього з композиції виготовляють гідравлічні трубки, бампери, інші формовані вироби. Водночас слід зазначити, що за високого вмісту моно- і полікарбодіімідів погіршується екологічна ситуація, тому їх застосування в технології переробки ПЕТФ має бути оптимально необхідним і контрольованим. Фірми-виробники постачають на ринок готові 30%-ві концентрати карбодіімідів у поліестері, що істотно спрощує технологію переробки ПЕТФ [10].

Склад композиції обирали з урахуванням внеску окремих компонентів у забезпечення необхідних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей покриття. Крім того, брали до уваги технологічність виготовлення та застосування композиції, стабільність властивостей у процесі довготривалої експлуатації.

Щоб визначити оптимальний склад покриття, ми виготовили низку поліестерних композицій із різним

співвідношенням інгредієнтів, які були випробувані в лабораторних умовах (табл. 1). Крім ПЕТФ і карбодіімідів до складу композиції вводили співполімер етилену, пластифікатор і наповнювач.

Сировиною для виготовлення поліестерної композиції слугували подрібнені відходи (флейки) пластикового посуду з ПЕТФ або флейки за ТУ 24-1-216250046-001-2003 з індексом текучості розплаву 7–9 г/10 хв і вологістю не більше 0,02 %.

Застосований у складі композиції стабілізатор – ароматичний полікарбодіімід Stabaxol P виробництва фірми “Rhein Chemie” (Німеччина).

Пластифікаторами були діметилфталат, діетилфталат, дибутилфталат або їх суміші у різних співвідношеннях.

Наповнювачем і підсилювачем фізико-механічних властивостей покриття в складі композиції слугував базальт у вигляді базальтових ниток завдовжки 0,5–2,5 мм, одержаних подрібненням джгута базальтового технічного ЖБТН 0-330 (ТУ У 00292729.001-96).

В ролі термопластичного адгезиву застосовано го-

Таблиця 1. Склад поліестерної композиції для виготовлення покриття

Інгредієнт	Масова частка, %	Кількість на 1 т продукції, кг
Поліетилентерефталат (гранулят або флейки)	85,0	850
Термопластичний адгезив	4,5	45
Пластифікатор	5,0	50
Стабілізатор	1,5	15
Технологічна добавка	0,5	5
Наповнювач	3,5	35
Усього:	100,0	1000,0

Таблиця 2. Адгезійні властивості антикорозійного покриття на основі поліетилентерефталату

Час, доба	Температура, °С	Адгезійна міцність до сталі, Н/мм (кГ/см)		Адгезійна міцність до поліетилену, Н/мм (кГ/см)	
		На зразках	На трубі	На зразках	На трубі
1	20	3,2	2,9	2,4	2,5
3	20	4,1	3,7	3,5	3,6
3	40	2,3			
3	60	1,3			
5	20	5,6	5,5	3,8	3,7
5	40	2,8			
5	60	1,9		1,7	

тові ринкові композиції на основі співполімеру етилену з метакриловою кислотою або графт-прищеплені співполімери поліетилену з малеїновим ангідридом – Lukalen G3710E (“LyondellBasell”, Німеччина), Amplify GR 320 (“DOW Plastics”, Бельгія).

Особливо важливим для запобігання деструкції є рівномірний розподіл карбодіімідів по всій масі розплаву поліестеру. Фірма-виробник рекомендує застосування полікарбодіімиду як агента гідролітичної стабільності поліестерів з масовою часткою 0,5–2,5 % [10]. За такої низької концентрації полікарбодіімиду в складі поліестерної композиції неможливо виготовити покриття однорідного складу. Тому для дослідних партій покриття спочатку отримували 20%-й концентрат монокарбодіімиду в поліестері. Розроблений композиційний матеріал, технологічність його виготовлення та властивості захисного покриття на його основі оцінено в лабораторних і заводських умовах на дослідних партіях.

Дослідні партії захисного антикорозійного покриття виготовляли за такою схемою. В змішувач закритого типу, обладнаний системою термостатування й перемішування, завантажували інгредієнти, згідно з рецептом, і перемішували протягом 10 хв для рівномірного розподілу суміші. Отриману масу подавали у за-

вантажувальний бункер черв'ячного екструдера типу ЧП 45 х 45. З екструдера розтоп через термостатовану плоскоциліндру фільєру витискувався на заґрунтовану трубу діаметром 230 мм, яка знаходилась у поступально-обертвовому русі. Зверху розтоп прикочувався притисним роликком, який формував покриття завтовшки 2,3–2,5 мм. Через 5–10 с розтоп тверднув, а трубу клали на стелаж для повітряного охолодження. Температура розтопу на виході з екструдера становила 205–210 °С. Ізоляцію проводили в цеху при 20 ± 3 °С. Заізольовані труби залишали в цеху для контрольних замірів властивостей ізоляційного матеріалу. Контрольні заміри адгезійних властивостей покриття, які проводили через 1, 3 та 5 діб після нанесення покриття, наведено в табл. 2.

Для нанесення покриття з розтопу використовували антикорозійну ґрунтовку ПТ-07 за ТУ У 24.6-03563790-112-2007. Покриття випробовували за методиками, згідно з ДСТУ 4219-2003. Адгезійна міцність поліестерного покриття до сталі по ґрунтовці на трубі через 3 доби за 20 °С становила не менше як 3,7 Н/мм, через 5 діб – не менше ніж 5,5 Н/мм, адгезійна міцність до поліетилену – відповідно 3,5 і 3,8 Н/мм (див. табл. 2). Адгезійна міцність розробленого покриття до сталі й поліетилену через 5 діб на лабораторних зразках при 60 °С

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості покриття на основі поліестерної композиції та сучасних покриттів трасового й базового нанесення

Назва показника, розмірність	Результати випробувань					Нормоване значення, метод випробування
	Поліестерна композиція	Заводське поліетиленове покриття	Протегол УР-32-55 (ФРН)	Амберкоут 2000 (Канада)	Фрусіс 1000 А (Японія)	
Товщина, мм	2,5–2,8	2,0–3,0	1,5	1,3	2,3–2,8	2,0–3,0 ГОСТ 9.602-89
Міцність на удар, 20 °С, Дж/мм, не менше	12,8	10,0	14,0	10,0	21,0	10,0 ДСТУ 4219-2003
Міцність на розрив, 20 °С, МПа	47,5	12,0	Не контр.	Не контр.	Не контр.	15,0 ДСТУ 4219-2003
Відносне подовження при розриві, %	25,0	200 (для поліетилену)	Не контр.	Не контр.	Не контр.	20,0 ДСТУ 4219-2003
Суцільність, кВ/мм	7,8	10,0	10,0	7,4	8,0	5,0 ДСТУ 4219-2003

становила не менш як 1,7–1,9 Н/мм, що відповідає вимогам ДСТУ 4219-2003, галузевим вимогам ВСН 008 і ГОСТ Р 51164.

Розроблений матеріал випробуваний за показниками, передбаченими відповідною документацією на антикорозійні покриття трубопроводів. Фізико-механічні характеристики розробленого покриття, показники заводського поліетиленового покриття, поліуретанових і поліепоксидних покриттів провідних зарубіжних фірм та вимоги ДСТУ 4219 наведено в табл. 3.

Як видно з даних табл. 3, за ударною міцністю та діелектричними властивостями розроблене покриття не поступається показникам зарубіжних фірм. За міцністю на розрив покриття на основі ПЕТФ переважає покриття на основі екструдованого поліетилену, хоча поступається йому за показником відносного видовження при розриві.

Таким чином, розроблене антикорозійне покриття на основі вторинного ПЕТФ може бути перспективним для застосування в комплекті з антикорозійною ґрунтовкою ПГ-07 при ізоляції підземних трубопроводів і резервуарів.

Використання вторинного ПЕТФ дасть змогу не лише зменшити забруднення довкілля, а й розширити

сировинну базу композиційних полімерних матеріалів без значних капіталовкладень та інвестицій.

1. Крючков А. Описание принципиальной схемы комплектной линии по первичной переработке ПЭТ-тары фирмы "Retech", отработанной на ЗАО НПП "Полипластик", 2005, документ № 2071/2072.
2. Fraisse F., Verney A., *Polymer degradation and stability*, 2005, **90** (2), 250–255.
3. Awaja F., Pawel D., *Eur. Polym. J.*, 2007, **41** (7), 1453–1477.
4. Бедансков А.Ю., Борисов В.А. Микикаев А.К., *Пласт. массы*, 2007, (4), 49–52.
5. *Энциклопедия полимеров*, Москва, 1977.
6. Biklaris D.K., Rarayannidis G.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1996, **34**, 1337.
7. Сова Н.В., Савченко Б.М., Пахаренко В.О., *Хім. пром-сть. України*, 2008, (2), 40–44.
8. Сова Н.В., Савченко Б.М., Пахаренко В.О., *Там само*, 2008, (4), 44–47.
9. Kumar A., Gupta S.K., *Polymer.*, 1997, **24**, 449.
10. *Проспект фірми "Rhein Chemie"*, Маннхейм, Німеччина, 2012.

Надійшла до редакції 05.02.2013 р.

Антикоррозионное покрытие стальных труб на основе вторичного полиэтилентерефталата

В.П. Конюшенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 559-98-90*

Изучены вопросы переработки вторичного полиэтилентерефталата (ПЕТФ) в антикоррозионное покрытие для защиты стальных трубопроводов от коррозии. В качестве стабилизаторов гидролитической деструкции ПЭТФ применены ароматические карбодиимиды. Покрытие наносили на загрязненную поверхность трубы методом экструзии из расплава. Свойства покрытия испытаны в лабораторных и в заводских условиях. Установлено, что по основным защитным и эксплуатационным свойствам покрытие на основе ПЭТФ полностью соответствует требованиям технической документации на защитные покрытия трубопроводов.

Anticorrosion coating of steel tubes based on recycled polyethyleneterephthalate

V.P. Konyushenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-98-90*

The problems in the processing of recycled polyethyleneterephthalate (PET) anticorrosion coating to protect steel pipes from corrosion. As stabilizers hydrolytic degradation of PET used aromatic carbodiimides. Coating was applied to the primed surface of the pipe extrusion from the melt. The tests of the properties of the coating in the laboratory and in the factory. Found, that the main safety and operational performance on basis of PET is fully compliant with the technical documentation for the protective coatings of pipelines.