

О. Р. Латыпов (д.т.н., проф., зав.каф.)¹, С. А. Ямщикова (к.т.н., доц.)¹, А. В. Антонов (гл. техн.)²,
Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.)¹, Д. Р. Латыпова (к.т.н., доц.)¹, И. С. Туркин (зам. ген. дир.)²

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Материаловедение и защита от коррозии»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: o.r.latypov@mail.ru

² ООО «УралЭнергоРесурс»

455000, г. Магнитогорск, пр. Metallurgov, 12; e-mail: info@uer74.ru

O. R. Latypov¹, S. A. Yamshchikova¹, A. V. Antonov²,
R. R. Daminev¹, D. R. Latypova¹, I. S. Turkin²

APPLICATION OF POWDER PAINT MATERIALS IN THE OIL AND GAS INDUSTRY

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: info@rusoil.net

² LLC «UralEnergoResurs»

12, Prospekt Metallurgov Str., 455000, Magnitogorsk, Russia; e-mail: info@uer74.ru

Рассматриваются состав, основные свойства и возможность применения порошковых лакокрасочных материалов для защиты нефтегазового оборудования, эксплуатирующегося в агрессивных средах, от коррозии. Показано, что наибольшее применение в порошковых красках получили полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты. Основным достоинством термопластов, применяемых в качестве пленкообразователей, является стабильность композиций, получаемых на их основе, возможность эксплуатации после формирования покрытий в течение нескольких минут и всеобщая доступность. Экологичность и относительно невысокая стоимость термопластов, например на основе полиолефинов, позволяет применять их в качестве антикоррозионных покрытий для защиты нефтегазовых объектов.

Ключевые слова: адгезионная прочность; гигроскопичность; дисперсность; краски; насыпная плотность; пленкообразователь; порошковые лакокрасочные материалы; псевдооживление; стабилизаторы; сыпучесть; термопластичное покрытие; электризация.

The article discusses the composition, basic properties and possibility of using powder paints and varnishes for corrosion protection of oil and gas equipment operating in aggressive medium. The basis of powder paints and varnishes are film formers – polymeric materials, oligomers and monomers. The most widely used thermoplastic polymers of crystalline and amorphous structure and reactive oligomers-thermosets are used in powder paints. The main advantage of thermoplastics used as film formers is the stability of compositions obtained from them, the ability to operate after coating formation within a few minutes, and universal availability. The environmental friendliness and relatively low cost of thermoplastics, for example those based on polyolefins, allow them to be used as anti-corrosion coatings to protect oil and gas facilities.

Key words: adhesive strength; bulk density; dispersion; electrification; film former; flowability; fluidization; hygroscopicity; paints; powder paints and varnishes; stabilizers; thermoplastic coating.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «УГНТУ» в рамках комплексного проекта по теме «Разработка состава многофункциональных покрытий на основе полиолефинов, технологии их производства и нанесения на стальные и бетонные поверхности для обеспечения коррозионной стойкости выпускаемого оборудования и конструкций» на основании договора от 21.10.2022 №13/ИЦ-88-22 о предоставлении субсидии в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 09.04.2010 №218.

The work was carried out at the Ufa State Petroleum Technological University as part of a comprehensive project on the topic «Development of the composition of multifunctional coatings based on polyolefins, the technology of their production and application to steel and concrete surfaces to ensure corrosion resistance of manufactured equipment and structures» on the basis of the agreement dated 10.21.2022 No.13/IC-88-22 on the provision of a subsidy in accordance with the Decree of the Government of the Russian Federation dated 04.09.2010 No.218.

Порошковые лакокрасочные материалы (ПЛКМ) представляют собой многокомпонентные дисперсные системы, которые состоят из твердых частиц – пленкообразователей, модификаторов и пигментов. Непигментированные ПЛКМ называют лаками, а пигментированные – красками. К порошковым краскам, также как и к жидким, предъявляются требования, к основным из которых относят способность покрывать поверхность тонким слоем и возможность формирования покрытий, обладающих необходимыми для эксплуатации свойствами¹. Несмотря на сходство по составу с жидкими красками (растворы и дисперсии), ПЛКМ, в отличие от них, имеют твердое строение частиц с разделяющей их дисперсной средой воздухом, что делает их технически, экологически и экономически выгодными в применении. Поэтому порошковые краски можно условно отнести к материалам с сухим остатком, близким к 100%. К тому же для порошковых красок не требуется герметичной тары, что значительно облегчает их транспортировку и хранение².

Появление ПЛКМ способствовало разработке новых технологичных методов нанесения их на поверхность. Такие традиционные методы, как окраска кистью, воздушным и безвоздушным распылением, облив, окунание, применяемые для жидких красок, непригодны для нанесения порошковых. Поэтому для нанесения ПЛКМ нашли себя такие методы, как погружение в «псевдооживленный» слой, электростатическое распыление и газопламенное напыление. Это связано с тем, что ПЛКМ формируют покрытия при нагревании.

В настоящее время порошковые краски классифицируют по химическому признаку, типу пленкообразователя и назначению покрытия. По химическому признаку ПЛКМ разделяют на две группы по пленкообразователям: материалы на основе термопластичных и термореактивных пленкообразователей. Термопластичные ПЛКМ образуют покрытия без протекания химических превращений, главным образом за счет сплавле-

ния частиц и охлаждения полимерных расплавов. Состав образующихся при этом пленок соответствует составу исходного материала, они термопластичны, т.е. обладают обратимыми свойствами при повторном нагревании. Термореактивные краски, наоборот, формируют покрытия за счет сплавления частиц и протекания последующих химических превращений. Химический состав покрытий из таких красок существенно отличается от своего первоначального, покрытия являются необратимыми и неплавкими³.

Главными свойствами порошковых красок, которые определяют область эксплуатации покрытий из них, являются гигроскопичность, дисперсный состав, насыпная плотность, слеживаемость, сыпучесть, пластичность, а также по отношению к технологии: распыляемость, способность к псевдооживлению, электризуемость, и др.

Одним из наиболее важных свойств ПЛКМ является дисперсный состав. В результате анализ литературных источников выявили, что размер частиц порошковой краски обычно колеблется от 5 до 350 мкм, то есть эти краски являются полидисперсными. Дисперсность влияет на выбор способа нанесения красок на поверхность. Так, порошки с диаметром частиц до 100 мкм обычно наносят электростатическим напылением или «в облаке» заряженных частиц. Грубодисперсные порошки легче псевдооживаются, обладают меньшей слеживаемостью, и их используют в аппаратах с кипящим слоем. В то же время грубодисперсные порошки образуют более толстые покрытия, при этом значимую роль оказывает полидисперсность красок. Например, полидисперсные порошки более склонны к пылению и сепарации в процессе перевода их в аэрозольное состояние. Присутствие крупных частиц и агрегатов в составе краски приводит к появлению дефектов покрытия – «шагрени» (волнистость), кратеров и т. д.⁴.

Одним из требований к порошковым краскам является сыпучесть. На данное свойство влияют форма и размер частиц, степень электриза-

ции, шероховатость их поверхности, температура и влажность. Наиболее сыпучими являются краски со сферической формой частиц, т.к. они имеют меньший коэффициент внутреннего трения. С уменьшением температуры и размера частиц, а также с повышением влажности сыпучесть резко падает. Однако применение пленкообразователей с более высокими значениями температуры стеклования, получения порошков с изометрическими частицами, введение в порошки целевых добавок (аэросила, пирогенного кремнезема и др.) позволяет значительно улучшить сыпучесть ПЛКМ и красок из них ⁵.

ПЛКМ весьма гигроскопичны, это связано с их высокой (от 10 до 100 м²/г) удельной поверхностью. Высокая гигроскопичность также способствует снижению сыпучести порошковой краски, ухудшению электрических показателей, которые нарушают эффективное нанесение термопластичного покрытия. Такое свойство имеет строгие критерии: содержание влаги в зависимости от материала не должно превышать 0.5–3 %. Гигроскопичность сырья и краски можно контролировать путем их хранения в водонепроницаемой таре и сухих помещениях. Однако при насыщении порошковой краски влагой ее можно просушить с помощью нагрева до температуры не выше 50 °С ⁵.

Одной из массовых и объемных характеристик ПЛКМ является насыпная плотность. Обычно у промышленных порошковых красок она находится в пределах от 200 до 800 кг/м³. Данное свойство зависит материала, состава красок, степени их полидисперсности, формы и шероховатости частиц. Пигментированные ПЛКМ обладают более высокой меньшей насыпной плотностью, чем непигментированные. Насыпную плотность красок, которая увеличивается с возрастанием содержания пигментов, наполнителей, а также их плотности, можно определить весовым методом с помощью волюметра ⁶.

Способность к псевдооживлению зависит от структуры и свойств порошкового материала и способствует образованию эффективного кипящего слоя. Так мелкодисперсные и сильно увлажненные рыхлые порошки плохо плавятся или «кипят» при продувании через них воздуха. При этом для плавкости важно укрупнение частиц, уменьшение их шероховатости, выравнивание их формы, снижение влажности краски ⁷.

Частицы порошка зачастую являются диэлектриками, и во время их изготовления, подготовки и производства краски приобретают электрические заряды, т.е. получают способность к электризации. Величина приобретенного заряда зависит от природы пленкообразователя, размера

частиц, влажности воздуха, интенсивности и вида механического воздействия ⁸. При этом более мелкие частицы дольше сохраняют заряд, т.е. сильнее электризуются. Наиболее электризуются частички поливинилбутеральных, эпоксидных, эпоксидно-полиэфирных и полиэтиленовых красок, что облегчает их наносить методом электростатического напыления. Способность к электризации также оказывает влияние на другие свойства порошка – снижаются сыпучесть и насыпная плотность ⁵.

Основой порошковых полимерных красок, которые определяют свойства покрытий, являются пленкообразователи, состоящие из полимеров или олигомеров ⁹. Как известно, полимеры при производстве ПЛКМ необходимо перевести в форму, пригодную для переработки, например, в вид более или менее низковязких жидкостей путем приготовления органических или водных растворов и дисперсий. Но лучший с точки зрения экологичности и экономичности способ – это образование аэрозолей. Для улучшения нанесения пленкообразователи измельчаются до порошкообразного состояния различными методами, которые позволяют сохранить их стабильность в условиях хранения и перехода в псевдооживленное состояние (образуются стабильные аэрозоли) ¹⁰.

Свойства пленкообразователей зависят от их молекулярной массы. В производстве красок получили распространение полимеры, олигомеры и мономеры, например, полимеры-термопласты кристаллической и аморфной структуры и реакционноспособные олигомеры-реактопласты.

Основным достоинством термопластов, применяемых в качестве пленкообразователей, является стабильность композиций, получаемых на их основе, возможность эксплуатации после формирования покрытий в течение нескольких минут и всеобщая доступность. Но, к сожалению, покрытия из термопластов обладают низкой адгезионной прочностью, в связи с чем требуют применения специальных адгезивов в своем составе.

За счет низкой вязкости расплавов из реактопластов образуются более тонкие неплавкие и нерастворимые покрытия с хорошим декоративным внешним видом, которые обладают повышенной адгезионной прочностью. Однако промышленные составы на реактопластах, в отличие от термопластов, обладают более продолжительным временем отверждения и формирования покрытий, токсичностью, низкой стабильностью исходных компонентов, которая зависит от их реакционной способности. В России до сих пор отдается предпочтение термореактивным пленкообразователям (по сравнению с термопластичными

ми) из-за комплекса ценных свойств получаемых из них покрытий (хорошая адгезия, высокая химическая и термическая стойкость) и более низкой температуре их формирования⁵.

Для производства покрытий из химически отверждающихся пленкообразователей очень важно сбалансированное соотношение средней молекулярной массы и удельной функциональности, температуры стеклования, а также реакционной способности. Полимер, применяемый в качестве пленкообразователя, при расплавлении в экструдере не должен образовывать полимерную сетку до завершения реакции отверждения, спекаться и создавать агломераты при хранении. Наиболее целесообразно в качестве пленкообразователей для ПЛКМ применять аморфные полимеры с температурой стеклования 40–50 °С и высокой молекулярной массой, которые содержат функциональные группы, способствующие отверждению при высокой температуре¹¹.

Название полимера или олигомера, входящего в состав пленкообразователей, позволяет их классифицировать¹². Наиболее часто применяются полиэфирные, эпоксидные и гибридные составы пленкообразователей, реже полиакрилатные, полиуретановые¹³.

По нашему мнению, для массового производства и применения в нефтегазовой отрасли представляют интерес покрытия на основе термопластичных преобразователей. Они обладают свойством обратимого плавления, т.е. при нагревании выше температуры своего плавления с легкостью образуют расплав на поверхности, превращающийся после охлаждения в сплошное покрытие.

При производстве термопластичных покрытий очень важен температурный диапазон размягчения пленкообразователя: низкая температура способствует более высокой вязкости расплава, предопределяющей трудность формирования тонких покрытий (менее 100 мкм), повышенная температура способствует коксованию полимера. Низкая исходная адгезия термопластичных пленкообразователей приводит к необходимости использования специальных добавок, повышающих адгезионную прочность¹¹. Нестабилизированные покрытия неатмосферостойки, склонны к старению и растрескиванию. Также затраты при производстве порошковых красок и покрытий из них на основе термопластичных пленкообразователей выше, чем при производстве жидких лакокрасочных материалов. Это, в первую очередь, связано с особенностью размола при охлаждении, в связи с чем появляется необходимость использования специальных криомельниц, а также из-за большей толщины получаемых покрытий увеличивается расход краски. Несмотря на недостатки, покрытия

на термопластичных преобразователях рекомендуются к применению в качестве противокоррозионных, химически стойких, антифрикционных, электроизоляционных и др., где нет возможности использовать термореактивные покрытия.

В качестве пленкообразователей для производства термопластичных порошковых полимерных красок в основном применяют полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, насыщенные полиэфирсы¹⁴.

Наиболее выгодны порошковые полимерные краски на основе полиэтилена. Доступное и дешевое сырье в России предрасполагает в итоге к их широкому распространению в различных отраслях промышленности. Такие покрытия можно наносить на металлическую поверхность на установках «псевдооживленного» слоя при температуре 240–250 °С. Для высоколегированных сталей рекомендуется предварительная химическая или термическая обработка или грунтование поверхности.

Полученные при правильной рецептуре покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и атмосферы¹⁴.

Таким образом, аналитические исследования современных тенденций производства лакокрасочных материалов показали значительные преимущества ПЛКМ. Если при составлении рецептуры порошковой краски не были учтены все обстоятельства ее будущего применения, снижается эффективность ее использования, в то время как стабилизированные полимерные композиции обладают массой преимуществ.

Такие покрытия имеют хорошую адгезию, они эластичные, стойкие к воздействию воды и атмосферы, и могут применяться в качестве противокоррозионных, химически стойких, антифрикционных, электроизоляционных.

Высокое химическое сопротивление полиэтилена расширяет область применения ПЛКМ в нефтегазовой отрасли. На кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» совместно с ООО «УралЭнергоРесурс» разрабатываются новые рецептуры порошковой полимерной краски на основе полиолефинов и термопластичное покрытие из нее, которое можно использовать как самостоятельный материал для нанесения на металлическую поверхность нефтегазового оборудования и трубопроводов, а также в качестве ремонтного состава для уже эксплуатирующихся покрытий заводского нанесения, например, для восстановления дефектов покрытий из экструдированного полиэтилена на поверхности магистральных трубопроводов.

Литература

1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – СПб.: Химиздат, 2010. – 448 с.
2. Шишонов М.В. Современные полимерные материалы. – Минск: Высшая школа, 2017. – 273 с.
3. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: Пэинт-Медиа, 2007. – 234 с.
4. Бондарь М.А. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Разработка состава интеллектуального покрытия для защиты от коррозии оборудования нефтепереработки // Инженерная физика. – 2023. – №7. – С.3-6.
5. Прокопчук Н.Р., Шутова А.Л., Казаков П.П. Химия и физика пленкообразующих веществ. – Минск: БГТУ, 2014. – 365 с.
6. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та), 2001. – 261 с.
7. Наумова Л.Н., Ватаман В.Ю., Сущенко Н.А., Гетманов С.Н. Разработка компонентного состава порошковой краски с антистатическими свойствами на основе полиэфирной смолы // Вестник Сыктывкарского университета. Серия 2: Биология. Геология. Химия. Экология. – 2023. - № 2 (26). - С. 54-69.
8. Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
9. Барабанов С.Н., Карасева Т.Е. Исследование технологии напыления полимерных порошковых красок, полученных электростатическим способом // Научные вести. – 2023. – №11(64). – С.61-66.
10. Яковлев А.Д. Актуальные вопросы технологии порошковых лакокрасочных материалов и покрытий // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №4. – С.2-24.
11. Кухта Т.Н., Прокапчук Н.Р. Пленкообразователи порошковых красок и их отвердители // Труды БГТУ. – 2018. – Серия 2, №1. – С.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. Paints, coatings and solvents. – New York: Basel: Cambridge; Tokyo: Wiley-VCH, 1998. – 423 p.
13. Яковлев А.Д. Современные порошковые лакокрасочные материалы // Лакокрасочные материалы. – 2004. – №1-2. – С.2-24.
14. Spyrou E. Powder Coatings. Chemistry and Technology. – Vincentz Network, 2012. – 380 p.

References

1. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Chemistry and technology of paint and varnish coatings]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2010, 448 p.
2. Shishonok M.V. *Sovremennye polimernye materialy* [Modern polymer materials]. Minsk, Vysshaya Shkola Publ., 2017, 273 p.
3. Myuller B., Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya* [Paints and varnishes and coatings. Principles of formulation]. Moscow, Paint-Media Publ., 2007, 234 p.
4. Bondar M.A. Latypov O.R., Bugai D.E. *Razrabotka sostava intellektual'nogo pokrytiya dlya zashchity ot korrozii oborudovaniya neftepererabotki* [Development of an intelligent coating composition for corrosion protection of oil refining equipment]. *Inzhenernaya fizika* [Engineering Physics], 2023, no.7, pp.3-6.
5. Prokopchuk N.R., Shutova A.L., Kazakov P.P. *Khimiya i fizika plenkoobrazuyushchikh veshchestv* [Chemistry and physics of film-forming substances]. Minsk, BSTU Publ., 2014, 365 p.
6. Kryzhanovsky V.K., Burlov V.V. *Prikladnaya fizika polimernykh materialov* [Applied physics of polymer materials]. Saint-Petersburg, SPST(TU) Publ., 2001, 261 p.
7. Naumova L.N., Vataman V.Yu., Sushchenko N.A., Getmanov S.N. *Razrabotka komponentnogo sostava poroshkovoy kraski s antistaticheskimi svoystvami na osnove poliefirnoy smoly* [Development of the component composition of powder paint with antistatic properties based on polyester resin]. *Vestnik Syktyvskarskogo universiteta. Seriya 2: Biologiya. Ekologiya. Khimiya. Ekologiya* [Bulletin of Syktyvkar University. Episode 2: Biology. Geology. Chemistry. Ecology], 2023, no.2 (26), pp.54-69.
8. Galygin V.E., Baronin G.S., Tarov V.P., Zavrazhin D.O. *Sovremennyye tekhnologii polucheniya i pererabotki polimernykh i kompozitsionnykh materialov* [Modern technologies for the production and processing of polymer and composite materials]. Tambov, TSTU Publ., 2012, 180 p.
9. Barabanov S.N., Karaseva T.E. *Issledovaniye tekhnologii napyleniya polimernykh poroshkovykh krasok, poluchennykh elektrostaticheskim sposobom* [Study of the technology of spraying polymer powder paints obtained by electrostatic method]. *Nauchnyye vesti* [Scientific news], 2023, no.11(64), pp.61-66.
10. Yakovlev A.D. *Aktual'nyye voprosy tekhnologii poroshkovykh lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Current issues in the technology of powder paints and coatings]. *Lakokrasochnyye materialy* [Paints and varnishes], 2004, no.4, pp.2-24.
11. Kukhta T.N., Prokapchuk N.R. *Plenkoobrazovateli poroshkovykh krasok i ikh otverditeli* [Film formers of powder paints and their hardeners]. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2018, Ser.2, no.1, pp.40-52.
12. Stoye D., Freitag W. [Paints, coatings and solvents]. New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Wiley-VCH, 1998, 423 p.
13. Yakovlev A.D. *Sovremennyye poroshkovyye lakokrasochnyye materialy* [Modern powder paints and varnishes]. *Lakokrasochnyye materialy* [Paints and varnishes], 2004, no.1-2, pp.2-24.
14. Spyrou E. [Powder Coatings. Chemistry and Technology]. Vincentz Network, 2012, 380 p.