

УДК 621.643.412:006.354

**СОЗДАНИЕ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6
ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОПРОВОДОВ****д-р техн. наук, проф. В.А. СТРУК, канд. техн. наук Е.В. ОБЧИННИКОВ****(Гродненский государственный аграрный университет),
И.И. ГЕРАСИМЧИК, Л.З. ХАНЕЦКИЙ, И.А. ШКУРСКИЙ
(ОАО «Белтрансгаз», Минск),****канд. техн. наук, доц. В.Л. БАСИНЮК, канд. техн. наук Е.И. МАРДОСЕВИЧ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)**

Приведены результаты исследований в области создания для газопроводов термопластичной полимерной порошковой композиции, имеющей повышенные электроизолирующие (до 18...20 кВ/мм) и прочностные (более 260 МПа при сжатии) свойства.

Введение. Полимерные покрытия различного состава наносят на детали узлов машин и механизмов для обеспечения заданных функций – снижения износа, уменьшения коэффициента трения, обеспечения необходимых изоляционных параметров, коррозионной стойкости и т.п. [1]. В качестве полимерной матрицы используют полиамиды, полиацеталы, полиолефины, полиуретаны и другие термопластичные и термоэластопластичные матрицы. Для обеспечения заданных функциональных характеристик покрытий в состав полимерных матриц вводят наполнители и модификаторы: порошки оксидов, металлов, сухих смазок и другие компоненты.

К числу наиболее распространенных способов нанесения функциональных полимерных покрытий, наряду с растворной технологией, относится технология псевдооживленного слоя, согласно которой можно наносить покрытия различного состава на металлические детали.

В различных отраслях современной промышленности широко применяют трубопроводные системы для транспортирования технологических сред: воды и водных растворов, пара, нефти и нефтепродуктов и т.п. Для обеспечения функциональных параметров трубопроводов их соединительные элементы – фланцы – должны иметь специальные уплотнительные детали, которые обеспечивают герметичность стыка. При транспортировании углеводородных сред по трубопроводам возможно образование электрического заряда и явление электрического пробоя, что может привести к неблагоприятным последствиям. Для предотвращения этого явления используют специальные электроизолирующие прокладки, которые размещают между фланцами трубопровода для предотвращения протекания электрического заряда между элементами системы, а на фланцы наносят полимерные покрытия.

Одним из вариантов решения задачи обеспечения необходимой герметичности и изолированности фланцевого стыка трубопровода является нанесение функциональных покрытий определенной толщины на рабочие поверхности соединения. При этом покрытие должно сочетать высокие показатели адгезионной прочности к металлам, деформативности и стойкости к электрическому пробояю. Сочетание таких взаимоисключающих показателей в одном покрытии при нанесении его по обычной технологии является труднодостижимым. Поэтому применяют сочетание полимерного покрытия на фланцах и полимерного уплотнительного элемента [2].

Известен состав композиционного материала для нанесения полимерных покрытий на рабочие поверхности деталей различных узлов машин и механизмов. Композиционный материал на основе полиамида-6 содержит углеродный модификатор, состоящий из смеси графитоподобной и алмазоподобной модификаций углерода детонационного синтеза. Покрытие из данного композиционного материала, которое наносят методом псевдооживленного слоя, обладает достаточно высокой адгезией к металлическим подложкам и износостойкостью [3]. В случае применения данного покрытия в качестве изолирующего элемента возможен пробой при сравнительно небольшом электрическом напряжении вследствие наличия в составе электропроводных частиц наноуглерода.

Известен композиционный материал для триботехнических покрытий, который содержит полиамид-6, углеродный наполнитель и полиолефин [4]. Покрытие обладает высокой износостойкостью в сочетании с достаточной адгезионной прочностью в соединениях с металлами и низким коэффициентом трения при нанесении методом псевдооживленного слоя. Недостатком такого покрытия является низкая деформативность, снижающая его герметизирующие возможности, относительно невысокая электрическая прочность вследствие наличия углеродсодержащего наполнителя – наноуглерода и углеродного волокна.

Достаточно широко применяют композиционный триботехнический материал [5] на основе полиамида-6, который содержит полимерный модификатор и дисперсную добавку (порошок графита, наноуглерода, дисульфида молибдена). Покрытия из такого материала наносят методом псевдооживленного

слоя. Покрытие обладает высокой износостойкостью в сочетании с низким коэффициентом трения. Однако при использовании его в качестве изолирующего и уплотнительного материала обнаружено, что он не обладает необходимым сочетанием деформативности и электрической стойкости вследствие того, что полиамид-6, используемый в качестве матрицы, вследствие влагопоглощения изменяет свои электрические характеристики и является достаточно жестким конструкционным материалом.

Используемая технология нанесения покрытий представляет собой способ с использованием псевдооживленного слоя. Согласно этому способу материал для покрытий в виде смеси порошков помещают на пористую мембрану установки, через которую подают осушенный поток воздуха, который переводит смесь в состояние воздушной суспензии, так называемое «состояние псевдооживленного слоя». Деталь, нагретую до определенной температуры, помещают в псевдооживленный слой. При этом частицы композиционного материала осаждаются на поверхность, полимерный компонент при этом оплавляется и формирует покрытие. Толщину покрытия регулируют временем выдержки нагретой детали в псевдооживленном слое и температурой детали. Данный способ технологически достаточно прост и позволяет наносить покрытие на детали различной массы и конфигурации. По этому способу наносят покрытия, согласно указанным выше составам композиционных материалов, которые рассматриваются в качестве аналогов и прототипа.

Недостатком данного способа является ограниченный марочный ассортимент составов, которые могут быть использованы для нанесения покрытий подобным способом. Например, при введении в состав компонентов, значительно отличающихся по удельному весу, наблюдается сепарация состава, которая приводит к неомогенности покрытия. Другим недостатком способа является трудность регулирования состава покрытия по толщине при нанесении покрытия за одну технологическую операцию, так как все компоненты одновременно осаждаются на нагретую поверхность.

Цель исследований – увеличение показателей стойкости к электрическому пробое, жесткости и прочности покрытия при сжатии, а также разработка способа его нанесения, обеспечивающего заданный градиент показателей по толщине, при котором наружный слой покрытия обладает повышенной деформативностью, а внутренний – повышенной прочностью и необходимой адгезией к металлам. При этом оба слоя обеспечивают заданную электрическую прочность покрытия в целом.

Методика проведения исследований. При проведении исследований для нанесения функционального покрытия использовались следующие составы композиционного полимерного материала, включающие полимерный компонент, дисперсную добавку и полимерное связующее. В качестве полимерного компонента используют смесь термопластичного полимера и термоэластопласта, в качестве дисперсной добавки – природный силикат при следующем соотношении компонентов, масс. %:

- термопластичный полимер – 0,75...10,5;
- термоэластопласт – 49,7...50;
- природный силикат – 0,1...1,0;
- полиамид-6 – остальное (до 100).

Покрытие формировалось способом окунания нагретой металлической подложки в псевдооживленный слой композиционного полимерного материала с последующим оплавлением осажденного слоя при температуре, превышающей температуру плавления полимерной матрицы, отличающимся тем, что формирование функционального покрытия осуществляют в два этапа последовательным нанесением слоев на металлическую подложку, нагретую до температуры 240...300 °С, причем на первом этапе на нагретой до температуры 270...300 °С подложке формируют слой заданной толщины из состава композиционного материала на основе полиамида-6, включающего смесь термопласта и термоэластопласта и природный силикат, при следующем соотношении компонентов, масс. %:

- термопласт – 1...20;
- термоэластопласт – 1...5;
- природный силикат – 0,1...1,0;
- полиамид-6 – остальное (до 100).

На втором этапе на сформированный слой, находящийся в расплавленном состоянии при температуре 240...270 °С, наносят второй слой заданной толщины из псевдооживленного состава на основе термоэластопласта, включающего смесь полиамида-6 и термопласта и природный силикат, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- термопласт – 0,5...1,0;
- полиамид-6 – 1,0...3,0;
- природный силикат – 0,1...1,0;
- термоэластопласт – остальное (до 100).

Затем сформированное покрытие охлаждают на воздухе.

Для приготовления составов композиционных полимерных материалов для функциональных покрытий использовали компоненты, выпускаемые промышленностью. Порошкообразные неполярные по-

лимеры: полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ) являются промышленными продуктами, производимыми на предприятиях Беларуси и России, в том числе: ОАО «Полимир» (Беларусь), ОАО «Галоген» (Россия), ОАО «Каплен» (Россия). Дисперсность порошков составляла 80...120 мкм.

Порошки термоэластопластов – сополимера этилена и винилацетата (СЭВА), полиуретанового (ТПУ), дивинилстирольного (ДСТ), полиамидного (ПА) – использовали в состоянии поставки или получали криогенным измельчением гранул, охлажденных до температуры жидкого азота, с последующим сепарированием по размеру фракций. Аналогичным образом получали порошок полиамида-6. В качестве сырья в этом случае использовали гранулы продукта с торговой маркой «Гродномид», выпускаемого на ОАО «ГродноХимволокно».

В качестве природных силикатов использовали порошки слоистых или каркасных минералов, которые получены измельчением высушенного полуфабриката в шаровых мельницах или дисмембраторах. Каолинит, бентонит, монтмориллонит являются глинистыми минералами, которые добывают на месторождениях России и Беларуси. Трепел представляет собой природную смесь силикатов слоистого и каркасного строения, которую добывают на месторождении «Стальное» (Беларусь). Дисперсность порошков природных силикатов не превышала 50 мкм, при размере основной фракции 5...10 мкм.

Композиционные материалы получали механическим смешиванием порошкообразных компонентов, предварительно высушенных до содержания летучих продуктов не более 0,5 масс. %, в смесителе барабанного типа. Для достижения высокой гомогенности материала целесообразно использовать порошки одинаковых геометрических размеров и формы, а также легко испаряющиеся технологические добавки, например, этилового спирта, ацетона. После приготовления композиции технологические добавки испаряются и не оказывают дальнейшего влияния на свойства покрытий.

Покрытия по существующей технологии наносили на металлическую подложку методом псевдооживленного слоя окунанием металлического образца, нагретого до температуры 270...300 °С, в воздушную взвесь, выдерживали его в течение заданного времени для получения необходимой толщины покрытия с последующим охлаждением на воздухе до формирования твердого покрытия.

Составы и технологии нанесения покрытий приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исследуемые составы и технологии нанесения

Состав материала и технологическая операция	Аналог [1, 5]	Разработанные составы и способ, масс.%											
		1-й этап				2-й этап				Суммарный состав покрытия			
		I ₁	II ₁	III ₁	IV ₁	I ₂	II ₂	III ₂	IV ₂	I	II	III	IV
Полимерный компонент:													
- ПЭНД	–	1	–	–	–	0,5	–	–	–	0,75	–	–	–
- ПП	–	–	5	–	–	–	0,5	–	–	–	2,75	–	–
- ПТФЭ	1,0	–	–	10	20	–	–	1,0	1,0	–	–	5,5	10,5
- полиамид-11	10,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Термоэластопласт:													
- СЭВА	–	–	3	–	–	–	97	–	–	–	50	–	–
- ТПУ	–	1	–	–	–	98,4	–	–	–	49,7	–	–	–
- ДСТ	–	–	–	5	–	–	–	95	–	–	–	50	–
- полиамидный	–	–	–	–	5	–	–	–	95	–	–	–	50
Дисперсная добавка:													
- каолинит	–	0,1	–	–	–	0,1	–	–	–	0,1	–	–	–
- бентонит	–	–	0,5	–	–	–	0,5	–	–	–	0,5	–	–
- монтмориллонит	–	–	–	0,5	–	–	–	1,0	–	–	–	0,75	–
- трепел	–	–	–	–	1,0	–	–	–	1,0	–	–	–	1,0
- ультрадисперсный углерод	0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Полимерное связующее полиамид-6	88,95	97,9	91,5	84,5	74,0	1,0	2,0	3,0	3,0	49,45	46,75	43,75	38,5
Температура металлического образца, °С	240...280	270...300				240...270				240...300			
Толщина покрытия, наносимого за одну операцию, мкм, не менее	150	150				150				300			
Количество этапов	1	1				1				2			
Время нанесения	5...30	5...10				5...10				15...25			

покрытия, с				
-------------	--	--	--	--

По разработанной технологии покрытие наносили в два этапа, используя на каждом этапе определенный состав компонентов, обеспечивающий достижение заданных параметров служебных характеристик наносимого слоя. При этом на первом этапе наносили покрытие с повышенными прочностными и электроизоляционными характеристиками (составы I₁ – IV₁), а на втором – с повышенной деформативностью, водостойкостью и электроизоляционными характеристиками (составы I₂ – IV₂).

Технологический интервал между двумя этапами формирования покрытия, как правило, не превышал 2...3 секунды и обусловлен переносом изделия с нанесенным на первом этапе покрытием во вторую установку для нанесения второй части покрытия. Температура металлической подложки и ее теплоемкость достаточна для обеспечения расплавленного состояния первой части покрытия в течение необходимого технологического времени для осаждения второй части покрытия. Важным обстоятельством является осаждение композиционного материала, формирующего верхний (покровный) слой функционального покрытия, на расплавленную полимерную подложку. Это способствует формированию прочной адгезионной связи между различными слоями покрытия за счет теплового и механического взаимодействия и повышает термодинамическую совместимость компонентов.

Металлическую подложку (образец) перед нанесением покрытия очищали от оксидов и загрязнений абразивом и обезжиривали бензином. Для обеспечения стабильных характеристик поверхностного слоя металлический образец целесообразно обработать 5...10 масс. % водным раствором фосфорной кислоты или фосфорных солей железа и марганца при температуре 75...95 °С в течение 3...5 минут.

Адгезионную прочность покрытий оценивали методом отслаивания под углом 180°. Деформативность покрытия определяли по изменению величины зазора (толщины прослойки) между образцом с покрытием и без покрытия при статическом нагружении в диапазоне нагрузок 150...300 МПа. Нагружение осуществляли на гидравлическом прессе усилием прессования 50 т. Площадь образцов составляла 15 см².

Прочность покрытия к электрическому пробую определяли по соответствующему ГОСТу.

Влагопоглощение определяли на образцах, полученных путем отслоения сформированных покрытий, при экспозиции в дистиллированной воде при температуре 20 ± 5 °С. Морозостойкость оценивали по температуре разрушения охлажденного образца при его огибании вокруг металлического цилиндра определенного диаметра.

Результаты исследований и их обсуждение. Сравнительные характеристики разработанного состава полимерного материала для функциональных покрытий, сформированных по предлагаемой технологии и существующих аналогов, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительные характеристики разработанных составов и аналогов

Характеристика	Показатель для состава								
	Прототип [1, 5]	Заявляемые составы							
		I		II		III		IV	
		I ₁	I ₂	II ₁	II ₂	III ₁	III ₂	IV ₁	IV ₂
Адгезионная прочность, МПа, не менее:									
- исходная	2,5		2,5		2,6		2,6		2,5
- после кипячения в воде в течение 1 часа	1,3		1,8		1,7		1,8		1,5
Деформативность, мкм, не менее	10		40		45		50		55
Электрическая прочность электроизоляции, кВ, не менее	1,0		3,0		3,0		3,0		3,0
Влагопоглощение, %	10,0		5,2		5,1		4,8		3,2
Морозостойкость, °С, не менее	-30		-50		-50		-50		-50

Как следует из данных таблицы 2, разработанные составы композиционных материалов для функциональных покрытий, нанесенные по предлагаемой технологии, существенно превосходят аналог по показателям деформативности, стойкости и электрическому пробую, имеют более низкое влагопоглощение и большую морозостойкость. Важно отметить, что сочетание высокой деформативности и прочности, при достаточной адгезионной прочности и стойкости к электрическому пробую обеспечивается только при нанесении покрытия по разработанной технологии в два этапа.

При введении в состав полиамида-6 дисперсных частиц силиката, обладающего нескомпенсированным электрическим зарядом, образуется пространственная сетка физических связей, которая существенно упрочняет матрицу и снижает ее влагопоглощение из-за блокирования полярных амидных групп. Благодаря этому повышается стойкость полиамидного покрытия к электрическому пробую, т.е. его электроизоляционные характеристики. При добавлении в полиамидную матрицу частиц неполярных полимеров (ПТФЭ, ПЭНД, ПП) дополнительно повышается стойкость к электрическому пробую. Низко-размерные активные частицы природных силикатов уменьшают неблагоприятный эффект снижения прочностных характеристик композиционного материала благодаря образованию граничных слоев повышенной прочности. Механизм их действия аналогичен механизму действия нанодисперсного углерода детонационного синтеза УДАГ. Введение в полиамидную матрицу термоэластопласта (СЭВА, ТПУ, ДСТ, полиамид-11) снижает уровень остаточных напряжений в композиционном покрытии, повышает морозостойкость и электроизоляционные характеристики.

Нанесение покрытия в два этапа из составов, имеющих одинаковые компоненты в разных соотношениях, позволяет сформировать градиентный композиционный материал, внутренний слой которого, граничащий с металлической подложкой, состоящий из модифицированного полиамида-6, обеспечивает высокую адгезионную прочность и прочность при сжатии, а наружный слой, состоящий преимущественно из модифицированного термоэластопласта, – высокую деформативность и электроизоляционные характеристики. Наличие одинаковых компонентов в нижнем и верхнем слоях покрытия способствует термодинамической совместимости слоев и практически полному отсутствию границы раздела между слоями. В зависимости от условий эксплуатации изделия толщина слоев, составляющих покрытие, может изменяться в нужных пределах за счет изменения времени выдержки нагретой подложки в псевдооживленном слое композиционного материала соответствующего состава и температуры подложки.

Выводы. Разработанный состав композиционного полимерного материала для функционального покрытия и технология его нанесения обеспечивают синергическое сочетание высокой механической прочности, адгезионной прочности в соединениях с металлами, деформативности и стойкости к электрическому пробую покрытий, сформированных в два этапа.

Разработанный состав и технология нанесения прошли апробацию в технологическом процессе изготовления фланцев трубопроводов, предназначенных для транспортирования нефтепродуктов, на ОАО «Белтрансгаз» и рекомендованы к применению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы на основе дисперсных полимеров. – Мн.: Наука и техника, 1992. – 256 с.
2. Пат. РФ на изобретение № 2174637. Диэлектрическое фланцевое соединение трубопровода. F16L25/03, 2001.
3. Пат. РФ на изобретение № 2223304. Композиционный материал для узлов трения автомобильных агрегатов. С10М 169/04, С08L 77/00, 2002.
4. Пат. РФ на изобретение № 2219219. Композиционный материал для триботехнических покрытий. С09Д 177/02, 5/03, 2003.
5. Пат. РФ на изобретение № 2228347. Композиционный триботехнический материал. С09Д 177/00, С10М 161/00, 2002.