

УДК 627.257

**ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
АНТИКОРРОЗИОННОЙ МАСТИЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ МАК НА
ОСНОВЕ АСМОЛА**

**VISCOSITY-TEMPERATURE CHARACTERISTIC
OF ANTI-CORROSION MASTIC COMPOSITION MAC BASED
ON ASMOL**

Гладких И.Ф., Даниленко Ю.В., Пестриков С.В.

**ООО «Научно-исследовательский центр «Поиск»,
г. Уфа, Российская Федерация**

I.F. Gladkikh, Iu.V. Danilenko, S.V. Pestrikov

LLC Research Center “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru

Аннотация. Исследована вязкостно-температурная характеристика антикоррозионной мастичной композиции МАК на основе асфальто-смолистого олигомера «асмол», входящая в конструкцию ленты «ЛИАМ», применяемой для защиты газопроводов от подземной коррозии. Вязкостно-температурная характеристика мастичной композиции МАК, необходимая для условий ее производства и изготовления ленты «ЛИАМ», к настоящему времени не изучена.

Измерение вязкости расплава мастики МАК проводили на вискозиметре Брукфильда в диапазоне температур 100–180 °С для трех промышленных образцов с температурами размягчения 73, 80 и 90 °С. Для каждой из температур расплава установлена линейная зависимость между скоростью и напряжением сдвига, причем прямые линии выходят из начала координат. Таким образом, расплавы мастики МАК независимо от

температуры размягчения образцов являются ньютоновскими жидкостями и не имеют аномалии вязкости.

Поскольку теоретическое уравнение Френкеля-Эйринга для описания температурной зависимости вязкости для большинства продуктов переработки нефти неприменимо, а многочисленные эмпирические уравнения практически не основаны на истинном соотношении между вязкостью и температурой, полученные данные по вязкости расплава мастики МАК от температуры обработаны в соответствии с двухпараметрическим уравнением Рамайя.

Сравнительный анализ уравнений Френкеля-Эйринга и Рамайя свидетельствуют об их близости, что делает уравнение Рамайя более предпочтительным, чем любые другие эмпирические соотношения.

Установлено, что зависимость $\sqrt{\ln\eta}$, где η – вязкость, сП, от обратного значения абсолютной температуры $\frac{1}{T}$ является линейной, что позволяет вычислить эмпирические коэффициенты А и В, характерные для каждого образца мастики. Коэффициент В, связанный с энергией активации вязкого течения, оказался одинаковым для трех изученных образцов, а коэффициенты А и температуры размягчения образцов связаны линейной зависимостью.

Полученные результаты открывают возможность расчета вязкости расплава мастики при разных температурах для любого значения ее температуры размягчения, а также позволяют рассчитывать температуру размягчения мастики по вязкости расплава, измеренной при любой заданной температуре.

Abstract. The viscosity-temperature characteristic of anticorrosive mastic composition of MAC based on asphaltic oligomer "asmol", included in the construction of the tape "LIAM", applied to protection of gas pipelines against underground corrosion is investigated. The viscosity-temperature characteristic

of mastic composition of MAC necessary for conditions of its production and production of the tape "LIAM", so far isn't studied.

Measurement of viscosity of melt of mastic of MAC was taken on Brukfeld's viscometer in the range of temperatures of 100 - 180 °C for three industrial samples with temperatures of softening of 73, 80 and 90 °C. For each of temperatures of melt linear dependence between the shear stress is established, and straight lines come from the coordinates. Thus, melts of mastic of MAC irrespective of temperature of a softening of samples are the Newtonian fluids and have no anomaly of viscosity.

As the theoretical equation of Frenkel-Eyring for the description of temperature dependence of viscosity for most products of oil refining is not applicable, and the numerous empirical equations are almost not based on a true relation between viscosity and temperature, the obtained data on viscosity of melt of mastic of MAC from temperature are processed in accordance with the two-parametrical equation of Ramaya.

The comparative analysis of the equations of Frenkel - Eyring and Ramaya indicate their proximity that does the equation of Ramaya more preferable, than any other empirical relations.

It is established that dependence $\sqrt{\ln\eta}$ where η – viscosity, CP, from the inverse of absolute temperature $1/T$ is linear, that allows to calculate empirical coefficients A and B, are typical of each sample mastics. The coefficient B connected with energy of activation of a viscous flow was identical to three studied samples, and coefficients A and temperature of a softening of samples are connected by linear dependence.

The received results open possibility of calculation of viscosity of melt of mastic at different temperatures for any value of its temperature of a softening, and also allow to count mastic softening temperature on the viscosity of melt, measured at any given temperature.

Ключевые слова: асмол, вязкостно-температурные характеристики, мастичная композиция МАК, температура размягчения.

Key words: asmol, viscosity – temperature characteristics, mastic composition of the MAC, temperature of softening.

В настоящее время для защиты от подземной коррозии трубопроводов различного назначения и диаметра широко используется лента «ЛИАМ» (лента антикоррозионная полимерно-асмольная) [1]. Изоляционные покрытия на основе ленты «ЛИАМ» имеют высокие защитные свойства (сплошность, высокую адгезию к поверхности трубы и в нахлесте, отсутствие «шатрового» эффекта в зоне сварных швов) и обеспечивают защиту от коррозии при длительной эксплуатации.

Противокоррозионная защита трубопроводов обеспечивается мастичным слоем композиции МАК (композиция мастичная асмольная клеящая), входящим в конструкцию ленты «ЛИАМ» [2]. Научные основы разработки асфальто-смолистого олигомера «асмол» и мастики МАК приведены в работах [3–5].

Вязкостно-температурная характеристика мастичной композиции МАК, необходимая для условий ее производства, и изготовления ленты «ЛИАМ» к настоящему времени не изучена.

Измерение вязкости расплава мастики МАК проводили на вискозиметре Брукфильда в диапазоне температур 100 – 180 °С для трех промышленных образцов мастики с температурами размягчения по методу КиШ (метод кольца и шара) 73, 80 и 90 °С.

Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для исследованных продуктов приведена на рисунке 1.

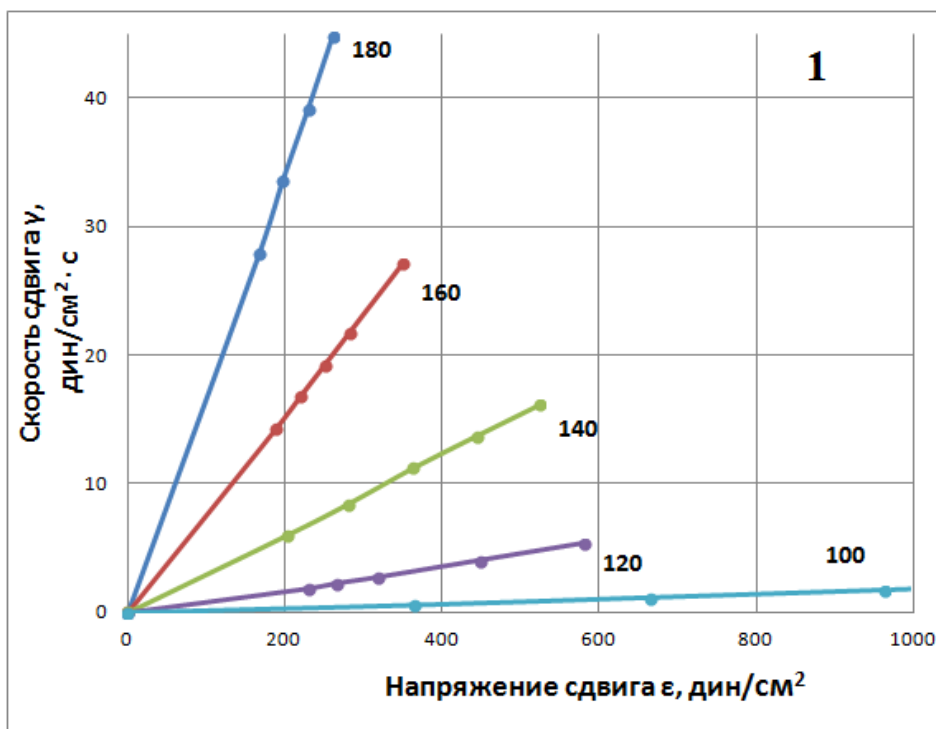
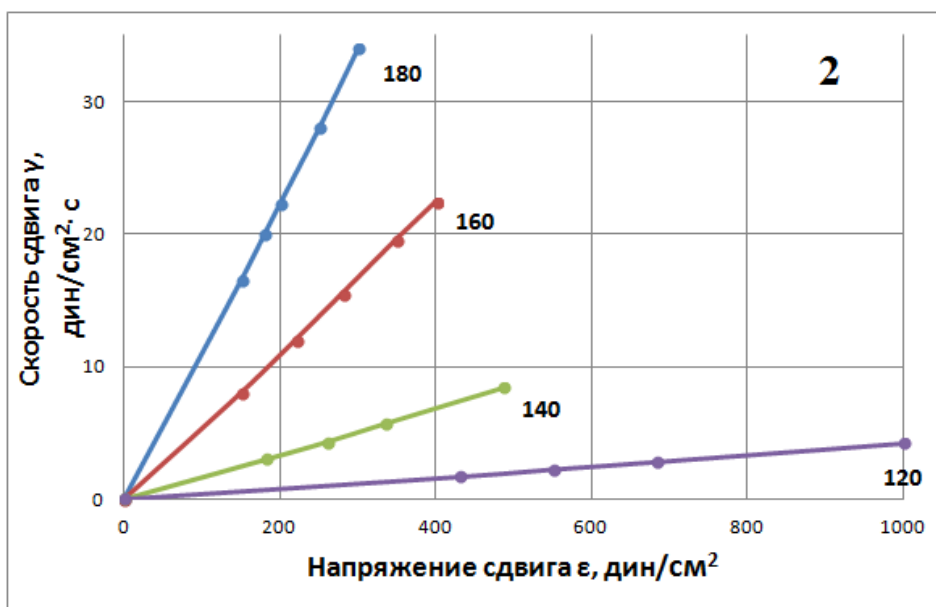
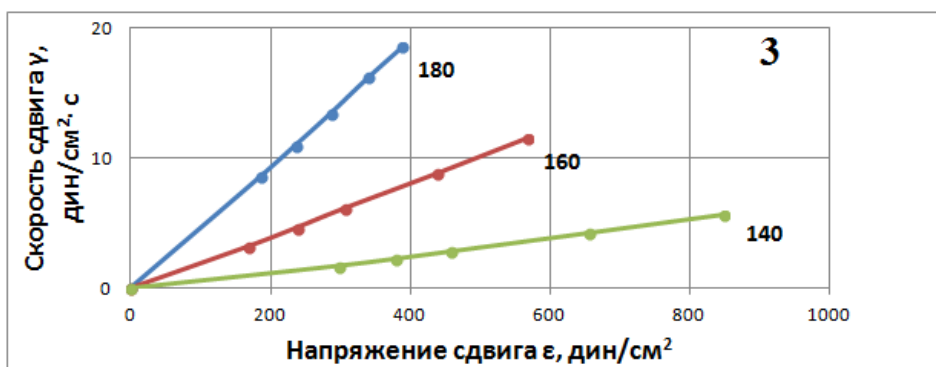


Рисунок 1. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для расплава мастики МАК с температурой размягчения, °С: 1 – 73, 2 – 80, 3 – 90; числа на прямых – температура расплава, °С

Как следует из представленных данных эта зависимость линейная, причем все линии выходят из начала координат. Таким образом, мастика МАК независимо от температуры размягчения и температуры расплава является ньютоновской жидкостью и не имеет аномалии вязкости. В связи с этим данные по вязкости расплава мастики МАК при заданной температуре усреднялись независимо от значений напряжения сдвига. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость вязкости образцов мастики МАК от температуры расплава и температуры размягчения t_p .

Температура расплава, °С	$t_p = 73 \text{ }^\circ\text{C}$			$t_p = 80 \text{ }^\circ\text{C}$			$t_p = 90 \text{ }^\circ\text{C}$		
	Вязкость сП	Отклонение от среднего значения		Вязкость сП	Отклонение от среднего значения		Вязкость сП	Отклонение от среднего значения	
		сП	%		сП	%		сП	%
100	59390	±2800	±4,7	-	-	-	-	-	-
110	23770	±1550	±6,5	-	-	-	-	-	-
120	11590	±940	±8,1	24350	±480	±2,0	-	-	-
130	5970	±370	±6,2	11800	±420	±3,6	32030	±1100	±3,4
140	3300	±150	±4,4	6020	±260	±4,2	16340	±770	±4,7
150	-	-	-	3460	±110	±3,2	9530	±490	±5,2
160	1290	±30	±2,4	2130	±50	±2,4	5480	±280	±5,1
170	-	-	-	-	-	-	3290	±120	±3,6
180	580	±25	±4,2	890	±40	±4,8	2070	±70	±3,2
Среднее значение			±5,2	Среднее значение		±3,7	Среднее значение		±4,2

Расчеты показали, что отклонение полученных значений вязкости от средних значений находится в основном на уровне 4 – 5%.

На рисунке 2 представлена зависимость натурального логарифма вязкости расплава мастики МАК от температуры.

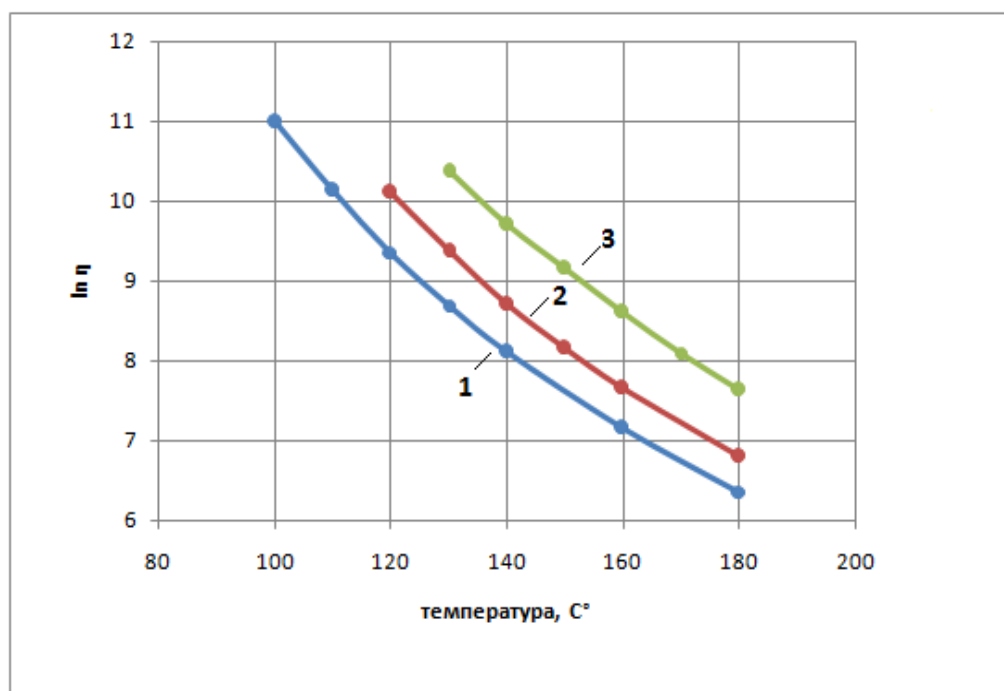


Рисунок 2. Зависимость натурального логарифма вязкости расплава мастики МАК от температуры. Температура размягчения образцов по методу КиШ (°C): 1 – 73, 2 – 80, 3 – 90

Из полученных данных следует, что эта зависимость не является линейной, что затрудняет использование полученных данных.

Температурная зависимость вязкости η теоретически должна выражаться уравнением Френкеля-Эйринга [6]

$$\eta = A \cdot e^{\Delta G/RT} \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный член;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К;

ΔG – свободная энергия активации вязкого течения;

e – основание натуральных логарифмов.

Однако это уравнение применимо только к простым неассоциированным жидкостям, а также к растворам и расплавам неполярных полимеров. Для большинства продуктов переработки нефти практическое значение уравнения (1) ограничено. Для описания вязкости

нефтепродуктов от температуры применяют главным образом эмпирические уравнения, обзор которых приведен в работах [7 – 9].

С практической точки зрения наилучшей является та формула, которая при минимальном количестве эмпирических постоянных позволяет получить результаты, ближе всего подходящие к экспериментальным данным. Однако многие из эмпирических формул почти не имеют научного значения, так как не основаны на истинном соотношении между вязкостью и температурой [8]. Тем не менее, практическое значение формул, позволяющих по значению вязкости при какой-нибудь одной температуре вычислить вязкость при другой температуре, естественно очень велико.

К этому типу формул следует отнести формулу для вязкости битумов, имеющую вид [10]:

$$\lg \lg \eta_t = A - B \lg T \quad (2)$$

где А и В – константы.

Двойное логарифмирование вязкости позволяет получить прямые линии от $\lg T$, что обеспечивает построение простой номограммы для вычисления вязкости битумов, масел и других нефтепродуктов при различных температурах.

Однако с нашей точки зрения более целесообразно использовать эмпирическое уравнение Рамайя К.С. [8]

$$\eta = e^{(A+B/T)^2} \quad (3)$$

или в логарифмической форме

$$\sqrt{\ln \eta} = A + \frac{B}{T} \quad (4)$$

В соответствии с уравнением (4) в координатах $\sqrt{\ln \eta}$ и $\frac{1}{T}$ зависимость вязкости от температуры изображается прямой.

Логарифмируя уравнение (1) прямая зависимость вязкости от температуры имеет место в координатах $\ln\eta$ и $\frac{1}{T}$. Таким образом, в уравнении Рамайя константа В, в определенной степени, связана с энергией активации вязкого течения. В связи с этим, уравнение (4) следует считать более предпочтительным, чем эмпирическое соотношение (2).

На рисунке 3 приведена зависимость вязкости от температуры в координатах $\sqrt{\ln\eta} - \frac{1}{T}$.

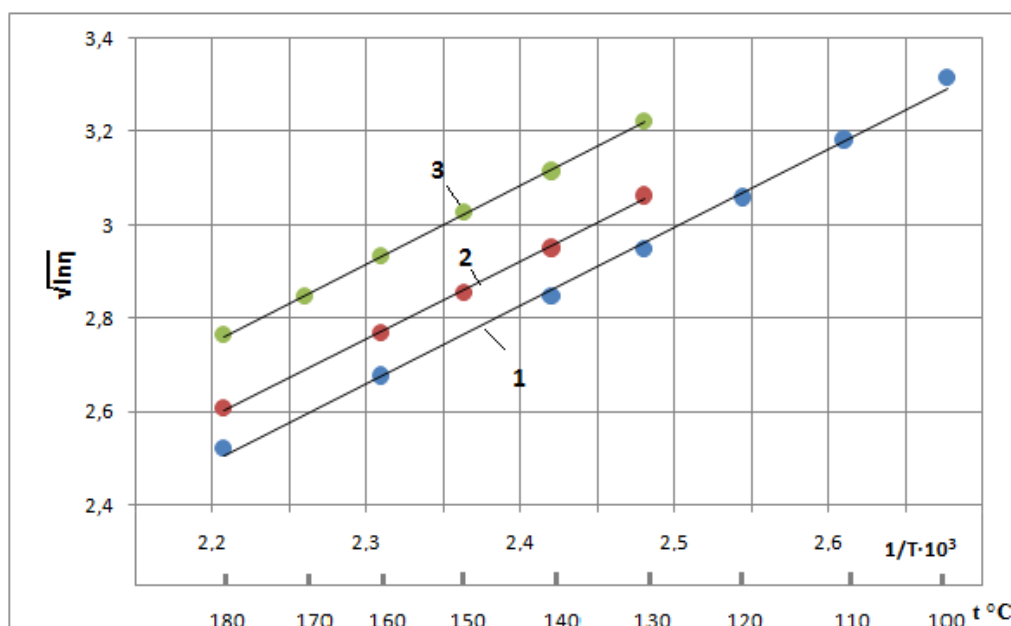


Рисунок 3. Зависимость квадратного корня натурального логарифма вязкости мастики МАК от обратного значения абсолютной температуры. Температура размягчения образцов: 1 – 73 °C, 2 – 80 °C, 3 – 90 °C

Как видно эта зависимость практически линейна. Результаты расчетов коэффициентов А и В уравнения Рамайя представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость коэффициентов А и В в уравнении Рамайя от температуры размягчения мастики МАК

№ п/п	Температура размягчения, t _p °C	Коэффициенты	
		А	В
1	73	-1,183±0,010	1665
2	80	-1,087±0,008	1669
3	90	-0,926±0,006	1678
Среднее значение			1670±5

Из данных следует, что коэффициент В для всех трех образцов мастики одинаков и равен 1670 ± 5 , т.е. прямые линии на рисунке 3 параллельны.

С повышением температуры размягчения мастики коэффициент А в уравнении Рамайя увеличивается, причем, как следует из рисунка 4 эта зависимость линейна. Полученная закономерность открывает возможность расчета вязкости расплава при разных температурах для любого значения температуры размягчения мастики, а также позволяет провести расчет температуры размягчения мастики по вязкости расплава, измеренной при любой заданной температуре. В первом случае для известного значения t_p по графику на рисунке 4 определяется неизвестное значение коэффициента А и по формуле (4) при $B = 1670$ рассчитываются значения вязкости для любой заданной температуры. Во втором случае при известной температуре и измеренной вязкости производится расчет коэффициента А по уравнению:

$$A = \sqrt{\ln \eta} - \frac{1670}{T} \quad (5)$$

По рассчитанному значению коэффициента А определение t_p проводится в соответствии с рисунком 4.

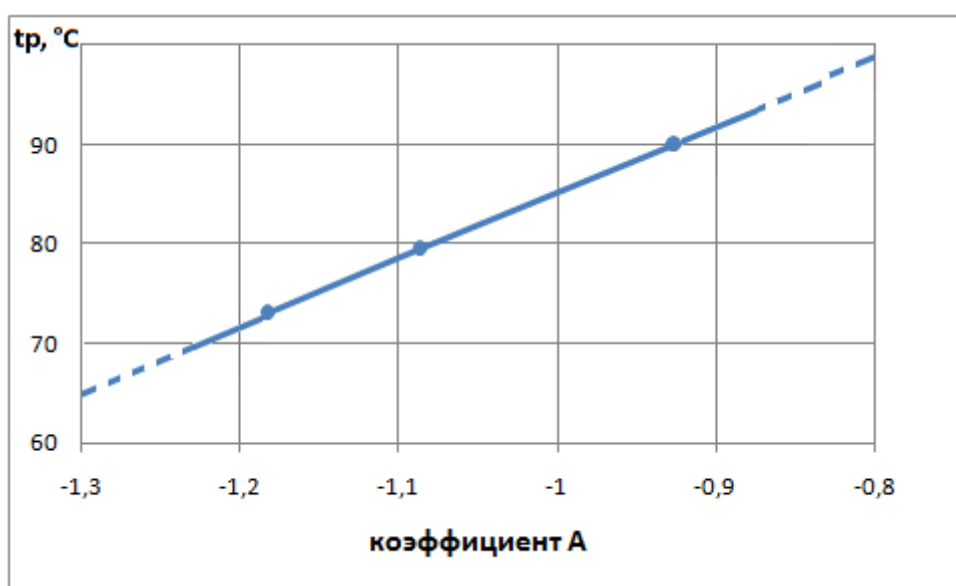


Рисунок 4. Зависимость коэффициента А уравнения Рамайя от температуры размягчения мастики МАК (t_p , °C)

Это уравнение как показано ранее [11] оказалось пригодным для анализа вязкостно-температурных кривых асмола. Наблюдаемые отличия в получаемых значениях констант А и В асмола и мастики МАК и их связи с температурами размягчения связаны с присутствием в рецептуре мастики МАК загущающих, пластифицирующих и термостабилизирующих компонентов.

Выводы

Показаны преимущества использования уравнения Рамайя для описания вязкостно-температурных кривых расплава мастики МАК. С использованием расчетных коэффициентов уравнения Рамайя показана возможность расчета вязкости расплава мастики при любой температуре по значению ее температуры размягчения, а также расчета температуры по вязкости расплава, измеренной при любой заданной температуре.

Список используемых источников

- 1 ГОСТ Р 52602-2006. Лента антикоррозионная полимерно-асмольная «ЛИАМ», 8 с.
- 2 Технические условия ТУ ООО «НИЦ «Поиск» ТУ 0258-038-16802026-2011 с изм. №1. Композиция мастичная асмольная клеящая МАК, 19 с.
- 3 Асмол и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов / Черкасов Н.М. [и др.]. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2005. 205 с.
- 4 Изоляционное покрытие нового поколения «Асмол» и его модификация – лента «ЛИАМ»/ Асадуллин М.З. [и др.]: Обзор Инорм. Сер. Транспорт и подземное хранение газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2003. 46 с.
- 5 Неметаллические материалы и покрытия в противокоррозионной технике/ Кравцов В.В. [и др.]. Спб.: «Недра», 2008. 452 с.

- 6 Калинин Э.Л., Саковцева М.Н. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
- 7 Кусаков М.М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. М.Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. 743 с.
- 8 Фукс Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. М.Л.: Гостоптехиздат, 1951. 271 с.
- 9 Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 888 с.
- 10 Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
- 11 Гладких И.Ф., Филимонов В.А., Пестриков С.В. Вязкостно-температурная характеристика изоляционного материала «Асмол» // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2013. №4. С. 302 – 315.

References

- 1 GOST R 52602-2006. Lenta antikorrozionnaja polimerno-asmol'naja «LIAM».[in Russian].
- 2 Tehnicheskie uslovija TU ООО «NIC «Poisk» TU 0258-038-16802026-2011 s izm. №1. Kompozicija mastichnaja asmol'naja klejashhaja MAK. [in Russian].
- 3 Asmol i novye izoljacionnye materialy dlja podzemnyh truboprovodov/ Cherkasov N.M. [i dr.]. M. ООО «Nedra-Biznescentr», 2005. 205 s. [in Russian].
- 4 Izoljacionnoe pokrytie novogo pokolenija «Asmol» i ego modifikacija – lenta «LIAM»/ Asadullin M.Z.[i dr.] Obz. Inorm. Ser. Transport i podzemnoe hranenie gaza. M.: ООО «IRC Gazprom», 2003. 46 s. [in Russian].
- 5 Nemetallicheskie materialy i pokrytija v protivokorroziionnoj tehnike/ Kravcov V.V. [i dr.] Spb.: ООО «Nedra», 2008. 452 s. [in Russian].

- 6 Kalinchev Je.L., Sakovceva M.N. Svojstva i pererabotka termoplastov. L. Himija, 1983. 288 s. [in Russian].
- 7 Kusakov M.M. Metody opredelenija fiziko-himicheskikh harakteristik neftjanyh produktov M.L. ONTI NKTP SSSR. 1936. 743 s. [in Russian].
- 8 Fuks G.I. Vjazkost' i plastichnost' nefteproduktov. M.L. Gostoptehizdat, 1951. 271 s. [in Russian].
- 9 Rybak B.M. Analiz nefti i nefteproduktov. M.: Gostoptehizdat, 1962. 888 s. [in Russian].
- 10 Grudnikov I.B. Proizvodstvo neftjanyh bitumov. M.: Himija, 1983. 192 s. [in Russian].
- 11 Gladkih I.F., Filimonov V.A., Pestrikov S.V. Vjazkostno-temperaturnaja harakteristika izoljacionnogo materiala «Asmol» // Neftegazovoe delo: jelektron. Nauch. Zhurn. 2013. №4. S. 302 – 315. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Гладких И.Ф., д-р техн. наук, доцент, директор по технологии ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа, Российская Федерация

I.F. Gladkikh, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, the Director for Technology of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru

Даниленко Ю.В., инженер-технолог ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа, Российская Федерация

Iu.V. Danilenko, Process Engineer of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru

Пестриков С.В., д-р хим. наук, профессор, научный консультант
ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа, Российская Федерация

S.V. Pestrikov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific
Consultant of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru