

УДК 541.68

КОМПОЗИЦИИ НИТРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ С НЕФТЯНЫМИ БИТУМАМИ

Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, Нгуен Ван Тхань, Ю.Р. Попова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Изучена модификация алифатических и ароматических нефтеполимерных смол нитрованием азотной кислотой. На основе полученных нитрованных смол разработаны гидроизоляционные и антикоррозионные материалы, которые могут быть использованы для защиты металлических конструкций и магистральных трубопроводов.

Ключевые слова: модификация, нефтеполимерные смолы, битумно-смоляные композиции, адгезия, ингибиторы коррозии.

В настоящее время изношенность трубопроводного транспорта достигает 60–70 %, что требует постоянной замены существующих и строительства новых трубопроводных коммуникаций. Несмотря на широкое использование полимеров в промышленности, присущие им недостатки не позволяют в значительной степени заменить металлические конструкционные материалы. Поэтому ингибирование коррозии металлических трубопроводов и металлоконструкций является традиционно актуальной задачей. Защита от коррозии может осуществляться путем полной изоляции поверхности трубопровода от внешних факторов (влаги, кислорода воздуха, природных кислот и оснований) созданием сплошного покрытия с возможной последующей дополнительной изоляцией полимерными материалами.

Одним из основных материалов для создания сплошного покрытия является битум, модифицированный различными ингибиторами для повышения эффективности. В качестве ингибиторов, как правило, используют органические вещества, имеющие в своем составе гетероатомные кислород-, серо-, азот- и фосфорсодержащие группировки, обладающие поверхностной активностью, и неполярные углеводородные фрагменты, которые совмещаются с битумной матрицей. Это могут быть алифатические соединения линейного и разветвленного строения, ароматические и алкилароматические структуры. Широкое применение нашли ингибиторы коррозии на основе азотсодержащих соединений. Так, в качестве ингибиторов предложены производные имидазолов и имидазолинов [1, с. 861; 2, с. 168], рассмотрены ингибиторы на основе замещенных бензофуранов

[3, с. 488] и сделан вывод об увеличении их эффективности с повышением концентрации рабочего вещества и электронодонорных свойств заместителей. Широкое распространение получили смесевые ингибиторы коррозии, включающие амиды нефтяных кислот. Например, в работе [4, с. 27] исследованы ингибиторы коррозии на основе нитрованных олигомеров этилена и амидов нефтяных кислот, полученных конденсацией кислот с моноэтаноламином. В развитие этого направления в качестве ингибирующих систем использованы композиции на основе нитропроизводных α -олефинов C_{12} – C_{18} и аминокамидов, синтезированных из технических нефтяных кислот и полиэтиленполиамины [5, с.50; 6, с.21]. Близкий вариант предложен в работе [7, с. 142], в которой в качестве ингибиторов коррозии в консервационных составах представлены продукты нитрования высших α -олефинов и амиды или аминокэфиры, полученные из нефтяных кислот и ди- и триэтаноламинов. Таким образом, в большинстве работ предлагается совместное применение компонентов, содержащих нитро- и amino (амидо)-функциональные группы. Авторы работ [8, с. 132; 9, с. 32] рассматривают возможности использования в качестве консервационных композиций нитрованных минеральных масел с кальциевыми солями стеариновой кислоты [8, с. 132] и сульфонатом кальция [9, с. 32]. Такие составы можно наносить на влажную поверхность, они обладают эффектом последействия и высокой эффективностью.

Все достижения, полученные для консистентных смазок, вероятно, могут быть перенесены на отверждаемые гидроизоляционные покрытия. Нитросоединения, эффективно применяемые в качестве компонентов консистентных смазок, будут в определенной мере эффективны и в лакокрасочных покрытиях. После полного высыхания подвижной композиции, нанесенной на металлическое изделие, нитро- и другие полярные функциональные группы ориентируются к поверхности, вытесняя воду и образуя молекулярные комплексы и ковалентно связанные соединения. Ввиду того, что к материалам, используемым для антикоррозионной и гидроизоляционной защиты, не предъявляется особых требований по цвету, нами в работе были использованы композиции на основе битумов. Различные битумные композиции являются традиционно используемыми ввиду доступности связующего, широкого разнообразия химических свойств и физико-механических характеристик. В качестве модификаторов для битумов могут быть предложены так называемые нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые из побочных продуктов нефтехимических производств – жидких продуктов пиролизных производств низших олефинов. Жидкие продукты пиролиза образуются в количестве до 20–

40 % от пропущенного сырья, в результате чего сырьевая база для производства НПС практически не ограничена. Фракционирование жидких продуктов пиролиза обеспечивает получение разнообразных фракций, содержащих алифатические, ароматические, циклоалифатические непредельные соединения, сополимеризация которых приводит к образованию широкого спектра углеводородных смол, имеющих непредельность в широком интервале бромных чисел [10, с. 140]. Кроме того, все типы НПС совмещаются с битумами без ограничений. Однако нефтеполимерные смолы любого типа не содержат в своем составе полярных групп, необходимых для вытеснения сорбированной воды с поверхности металла и создания специфических прочных поверхностных комплексов. В настоящей работе в качестве способа функционализации НПС было выбрано нитрование. Нитропроизводные НПС (N-НПС) мало представлены в литературе самостоятельно и в композициях с битумом, поэтому данная работа посвящена исследованию физико-химических характеристик N-НПС и битумных композиций на их основе в качестве лакокрасочных покрытий.

Методика и техника эксперимента

Модификацию смол проводили нитрованием с использованием следующей методики: в 30–50 % раствор НПС в хлороформе медленно (по каплям) добавляли 60 %-ную азотную кислоту в количестве 30 % от массы смолы при энергичном перемешивании и температуре 25 °С. После завершения подачи кислоты повышали температуру в колбе до 60 °С и поддерживали ее в течение 3 часов. По окончании синтеза реакционный раствор промывали водой до нейтральной среды, отгоняли растворитель и сушили смолу до постоянной массы.

В данном исследовании использовали нефтеполимерные смолы, полученные радикальной полимеризацией фракции С₉: инициированной – НПС_{С₉_ин} и термической НПС_{С₉_т} (производитель ООО «Омск-полимер», г. Омск) и ионной полимеризацией с использованием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₃ фракции С₅ – НПС_{С₅} и фракции С₅₋₉ – НПС_{С₅₋₉} (производитель – ООО «Олефинь», г. Томск), и нефтяной дорожный битум 90/10 ГОСТ 22245-90 (производитель – ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», г. Кстово). Физико-химические свойства исходных и модифицированных смол определяли по стандартным методикам [11, с. 57].

Битумно-смоляную композицию готовили смешением 50 %-х растворов битума и смолы в сольвенте при тщательном перемешивании. Содержание смолы в композиции варьировали от 0 до 15 %. Битумно-смоляную композицию наносили стержневым аппликатором для

нанесения жидких лакокрасочных материалов на очищенные и обезжиренные бензином, высушенные на воздухе в течение 10 минут и дополнительно обезжиренные ацетоном металлические пластины размером $9 \times 16 \times 0,1$ см. Толщину жидкого лакокрасочного материала контролировали прибором «Измерительная гребенка», толщину сухого лакокрасочного материала – прибором «Толщиномер-карандаш Константа М1». Покрытие сушили на воздухе в течение 3 суток, затем определяли прочностные характеристики. Толщина покрытий на испытание адгезионной прочности и водопоглощения составляла 170 мкм. Адгезионную прочность покрытия измеряли с помощью прибора «Адгезиметор ОР» методом отрыва по ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва». Прочность при изгибе покрытий, характеризующую их эластичность, определяли по ГОСТ Р 52740-2007 (ИСО 1519-2002) «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня». Измерение водопоглощения покрытия проводили по ГОСТ 21513-76 «Материалы лакокрасочные. Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой».

Результаты исследования и их обсуждение

Компонентный состав фракции жидких продуктов пиролиза оказывает существенное влияние на строение и свойства нефтеполимерных смол. Как следствие этого, различны и свойства модифицированных (нитрованных) смол. Физико-химические свойства исходных и нитрованных нефтеполимерных смол представлены в табл. 1. Проведенная модификация приводит к увеличению температуры размягчения смол и плотности их растворов. Более высокие значения этих показателей характерны для ароматических смол (N-НПС_{C9_ин}, N-НПС_{C9_т}). Увеличение значений кислотного числа указывает на то, что одновременно с нитрованием протекают процессы окисления. Наиболее склонной к окислению является смола, полученная инициированной полимеризацией фракции C₉ (НПС_{C9_ин}). Снижение бромного числа объясняется процессом окисления нефтеполимерных смол, происходящим по месту двойных связей углеводорода. Доказательством проведенного нитрования смол являются результаты спектрального исследования образцов модифицированных смол. В ИК-спектрах нитрованных смол (рис. 1, 2) появляются полосы поглощения средней интенсивности в областях 1620–1630 и 1285–1260 см⁻¹, характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний алкилнитратной группы –O–NO₂. С углублением процесса нитрования в ИК-спектрах усиливается

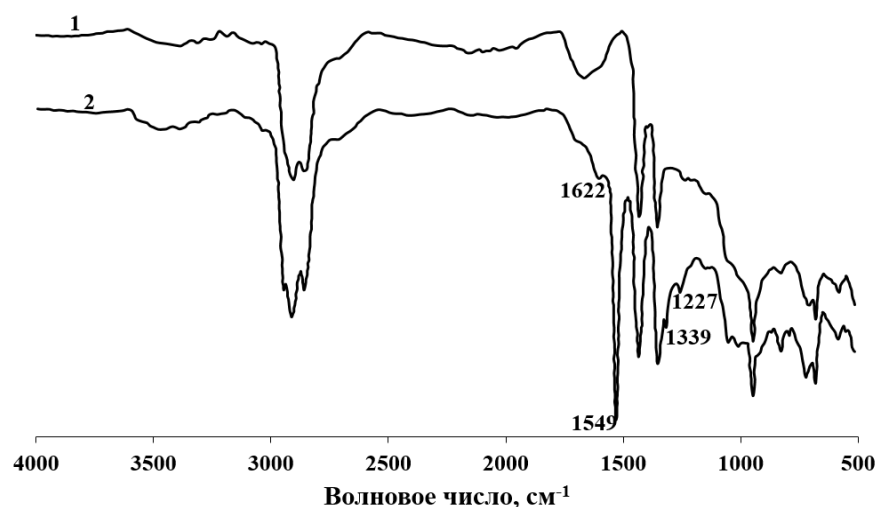
поглощение в областях 1518–1560 и 1330–1350 см⁻¹, свойственное асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы –С–NO₂ и свидетельствующее об образовании алкил- и арил-нитросоединений (нитрованных нефтеполимерных смол). Аналогичные изменения отмечаются в ИК-спектрах модифицированных смол, полученных полимеризацией непредельных соединений фракций С_{9-Т} и С₅₋₉.

Таблица 1
Физико-химические свойства исходных и нитрованных нефтеполимерных смол

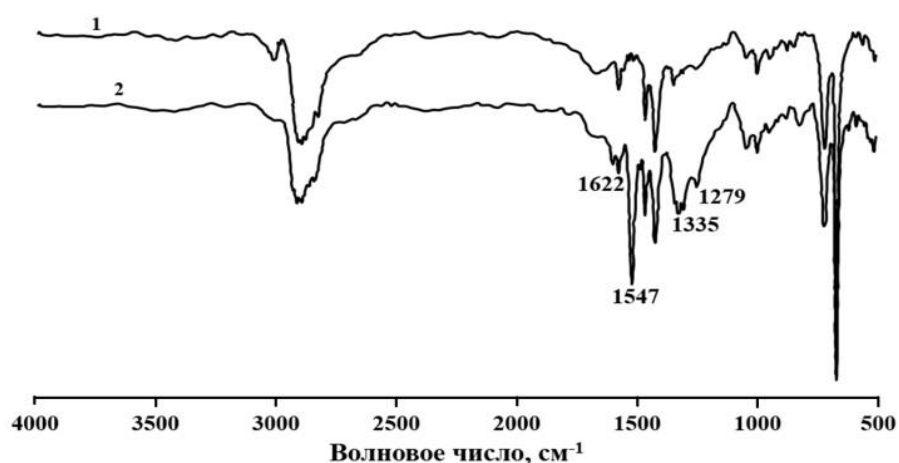
Показатели	НПС _{С9 ИН}	Н-НПС _{С9 ИН}	НПС _{С9 Т}	Н-НПС _{С9 Т}
Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	104	135	110	134
Бромное число, г Br ₂ /100 г	40	4	34	6
Кислотное число, мг КОН/1г	7	32	8	24
Плотность 40 %-го раствора в толуоле при 20 °С, г/см ³	0,9372	0,9848	0,9509	0,9908
Цвет, мг J ₂ /100 см ³	700	>2000	800	>2000
	НПС _{С5}	Н-НПС _{С5}	НПС _{С5-9}	Н-НПС _{С5-9}
Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	75	125	70	127
Бромное число, г Br ₂ /100 г	58	11	60	15
Кислотное число, мг КОН/1г	4	23	7	26
Плотность 40 %-го раствора в толуоле при 20 °С, г/см ³	0,9287	0,9650	0,9264	0,357
Цвет, мг J ₂ /100 см ³	1800	>2000	1800	>2000

Как уже было отмечено, нефтеполимерные смолы чаще всего применяют для получения различных композиций, при этом смолы выступают в роли модификаторов. В данной работе нитрованные смолы использовали для модификации свойств нефтяных битумов, т.е. для получения битумно-смоляных композиций для нанесения защитных покрытий. Важнейшими характеристиками гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий являются адгезионная прочность и эластичность покрытий [12, с. 42]. Немаловажное значения имеет и показатель «водопоглощение покрытий», т.к. водопроницаемость покрытия оказывает большое влияние на скорость протекания

электрохимических процессов на поверхности металлической конструкции.



Р и с . 1 . ИК спектры исходной НПС_{C5} (1) и нитрованной N-НПС_{C5} (2) смол



Р и с . 2 . ИК спектры исходной НПС_{C9_ин} (1) и нитрованной N-НПС_{C9_ин} (2) смол

В области производства строительных гидроизоляционных и антикоррозионных материалов для улучшения адгезионных свойств битумных композиций широко используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), в состав которых входит полярная электронодонорная или электроноакцепторная группа и неполярная углеводородная часть молекулы [13, с. 11]. Поверхностно-активные вещества, имея сродство к битуму, позволяют достичь хорошей адгезии защитных слоев к поверхности металла. Полученные нитрованные смолы аналогично

ПАВ имеют полярные нитрогруппы $-\text{NO}_2$ и $-\text{O}-\text{NO}_2$, способствующие улучшению адгезии битумной композиции к металлу, и углеводородную часть, обеспечивающую сродство к битуму, т.е. полное растворение нитрованной смолы в битуме. Значения адгезионной прочности по отрыву, водопоглощение и прочность при изгибе битумно-смоляных покрытий на основе различных смол представлены в табл. 2–4. Адгезионную прочность покрытий σ ($\text{кг}/\text{см}^2$), найденную методом отрыва, рассчитывали по формуле (ГОСТ 28574, ИСО 4624):

$$\sigma = \frac{4F}{\pi * d^2}$$

где F – сила отрыва от 1 до 100 кг; d – диаметр (см^2) основания цилиндра (грибка), приклеиваемого к покрытию. За результат принимали среднеарифметическое значение шести определений, округленное до целого числа (табл. 2).

Таблица 2
Адгезионная прочность битумно-смоляных покрытий
на основе различных смол

Содержание смолы в композиции, %	Адгезионная прочность ($\text{кг}/\text{см}^2$) битумно-смоляных покрытий на основе смол			
	НПС _{С9_ин}	N-НПС _{С9_ин}	НПС _{С9_т}	N-НПС _{С9_т}
0	24	24	24	24
1	25	30	25	28
3	21	24	25	26
7	20	23	23	24
10	19	19	20	21
15	18	16	19	20
	НПС _{С5}	N-НПС _{С5}	НПС _{С5-9}	N-НПС _{С5-9}
0	24	24	24	24
1	19	22	19	22
3	20	22	20	22
7	22	23	17	21
10	25	26	16	21
15	32	30	15	19

Результаты исследований в ряде случаев подтверждают сделанное предположение о роли модифицированных смол в составе композиций: адгезионная прочность при отрыве битумно-смоляных покрытий, включающих нитрованные смолы несколько выше, чем адгезионная прочность покрытий, содержащих исходные смолы. Этот эффект становится заметным при содержании нитрованных смол в битумно-смоляных композициях равном 1%, но только при использовании ароматических смол (N-НПС_{С9_ин}, N-НПС_{С9_т}). Адгезионная прочность битумно-смоляных покрытий также превышает

прочность битумных покрытий. Снижение адгезионной прочности покрытий при увеличении в составе композиций ароматических модифицированных смол, вероятно, связано со снижением растворимости смол в битуме. Для достижения аналогичного эффекта: повышения адгезионной прочности покрытий на основе композиций по сравнению с адгезией битумных покрытий при использовании алифатических нефтеполимерных смол (N-НПС_{C5}) требуется более высокое содержание смолы в составе композиции – до 10–15 %. Применение нитрованной смолы на основе широкой фракции углеводородов (N-НПС_{C5-9}) в составе композиции также приводит к более высоким показателям адгезионной прочности по сравнению с использованием исходных смол, однако не позволяет достичь более высоких показателей адгезионной прочности в исследуемом диапазоне содержания смол в композиции по сравнению с битумными покрытиями. Результаты испытания водопоглощения покрытий после выдержки их в воде в течение 3 суток приведены в табл. 3.

Таблица 3

Водопоглощение битумно-смоляных покрытий на основе различных смол

Содержание смол в композиции, %	Водопоглощение битумно-смоляных покрытий на основе смол, %			
	НПС _{C9_ин}	N-НПС _{C9_ин}	НПС _{C9_т}	N-НПС _{C9_т}
0	0,241	0,241	0,241	0,241
1	0,083	0,044	0,055	0,531
3	0,052	0,019	0,041	0,001
7	0	0,035	0	0,201
10	0,095	0,049	0,121	0,219
15	0,135	0,140	0,152	0,219
	НПС _{C5}	N-НПС _{C5}	НПС _{C5-9}	N-НПС _{C5-9}
0	0,241	0,241	0,241	0,241
1	0,100	0,098	0,100	0,098
3	0,096	0,098	0,096	0,098
7	0,050	0	0,050	0
10	0,104	0	0,104	0
15	0,121	0	0,153	0

Водопоглощение (W_n) в процентах вычисляли по формуле (ГОСТ 21513-76):

$$W_n = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_1 - m_0)} * 100$$

где m_0 – масса чистой пластинки, г; m_1 – масса пластинки с покрытием до испытания, г; m_2 – масса пластинки с покрытием после испытания, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не превышало 10 %. По результатам табл. 3 можно отметить, что покрытия на основе битумно-смоляных композиций, включающих как исходные, так и нитрованные смолы разного типа, имеют водопоглощение ниже водопоглощения битумного покрытия, что позволяет обеспечить хорошую гидроизоляционную стойкость их в процессе эксплуатации. Высокая эластичность покрытий, оцениваемая показателем «прочность при изгибе», способствует повышению защитных свойств покрытий и срока их службы в процессе эксплуатации. Результаты измерения прочности при изгибе (ГОСТ Р 52740-2007, ИСО 1519-2002) представлены в табл. 4.

Таблица 4

Прочность при изгибе битумно-смоляных покрытий на основе различных смол

Содержание смолы в композиции, %	Прочность при изгибе битумно-смоляных покрытий на основе смол, мм			
	НПС _{С9_ин}	N-НПС _{С9_ин}	НПС _{С9_т}	N-НПС _{С9_т}
0	1	1	1	1
1	1	1	1	1
3	1	1	1	1
7	2	2	2	2
10	4	4	4	4
15	6	6	6	6
	НПС _{С5}	N-НПС _{С5}	НПС _{С5-9}	N-НПС _{С5-9}
0	1	1	1	1
1	1	1	1	1
3	1	1	1	1
7	1	1	1	1
10	1	2	1	1
15	1	4	1	2

Исследование (табл. 4) показало, что прочность при изгибе битумно-смоляных покрытий на основе ароматических смол ухудшается при введении выше 3 % ароматических нефтеполимерных смол и 10 % алифатических смол или смол на основе широкой фракции углеводородов С₅₋₉. Полученный результат объясняется снижением растворимости смол в битуме, высокой хрупкостью ароматических смол и коррелирует со значениями адгезионной прочности битумно-смоляных покрытий.

Модификация ароматических (НПС_{С9_ин}, НПС_{С9_т}), алифатических (НПС_{С5}) нефтеполимерных смол и смол на основе широкой фракции углеводородов (НПС_{С5-9}) азотной кислотой при температуре 60 °С в течение 3 часов приводит к получению

нитрованных смол, что подтверждают спектральные исследования. При введении в битум нитрованных смол улучшается адгезионная прочность покрытий на основе битумно-смоляных композиций по сравнению с использованием в составе композиции исходных смол. Адгезионная прочность битумно-смоляных покрытий выше прочности битумных покрытий при введении 1 % ароматических и 10 % алифатических нитрованных смол. Битумно-смоляные покрытия обладают низким водопоглощением и хорошей эластичностью, что делает возможным их применение для разработки гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий.

Список литературы

1. Shpan'ko S.P., Grigor'ev V.P., Anisimova V.A., Plekhanova E.V., Tolpygin I.E. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2013. V. 49, № 7. P. 859–864.
2. Фролов В.И. // Тр. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2009. Т. 263, № 2. С. 165–175.
3. Abdallah M., Asghar B.H., Zaafarany I., Sobhi M. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. V. 49, № 4. P. 485–491.
4. Аббасов В.М., Махмудова Л.А., Талыбов А.Г., Алиева Л.И. // Практика противокоррозионной защиты. 2007. № 4. С. 25–28.
5. Аббасов В.М., Агазаде Е.Дж., Абдуллаев Э.Ш., Гасанов Э.К., Агакишиева Х.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 48–51.
6. Аббасов В.М., Абдуллаев Э.Ш., Агазаде Е.Дж., Гасанов Э.К., Агакишиева Х.М., Мамедханова С.А. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. № 2. С. 20–22.
7. Расулов С.Р., Махмудова Л.А. // Труды РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2012. Т. 267, № 2. С.140–148.
8. Крэйн С.Э., Шехтер Ю.Н. Нитрованные масла: производство и применение. М.: Химия, 1999. 312 с.
9. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Радченко А.И., Карпова О.И. // Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 4. С. 31–38.
10. Бондалетов В.Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена: Дисс. ... д-ра. техн. наук. Казань, 2014. 327 с.
11. Одабашьян. Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1982. 240 с.
12. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. 68 с.
13. Худякова Т.С., Розенталь Д.А., Машкова И.А. Адгезионные свойства нефтяных битумов и способы их корректировки: Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 40 с.

COMPOSITIONS OF NITRATED PETROLEUM RESINS AND OIL BITUMENS

L.I. Bondaletova, V.G. Bondaletov, Nguyen Van Thanh, Yu.R. Popova

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

The modification of aliphatic and aromatic petroleum resins by nitration with nitric acid was studied. On the basis of obtained nitrated resins waterproofing and anticorrosive materials were developed, that can be used to protect metal structures and pipelines.

Keywords: *modification, petroleum resins, bitumen-resin compositions, adhesion, corrosion inhibitors.*

Об авторах:

БОНДАЛЕТОВА Людмила Ивановна – доцент, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: bondli@tpu.ru

БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич – доцент, профессор кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: bondaletovVG@mail.ru

НГУЕН Ван Тхань – аспирант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: nguyenvt@tpu.ru

ПОПОВА Юлия Руслановна – магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, e-mail: mikado@sibmail.com