

УДК 541.68

БИТУМНО-СМОЛЯНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

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

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, г. Томск

Разработаны модификаторы типа полифункционального ингибитора для битумов, представляющие собой продукты окисления и нитрования различных алифатических и ароматических нефтеполимерных смол. Полученные модифицированные смолы, используемые в качестве компонентов битумно-полимерной композиции, позволяют улучшить набор технических характеристик покрытий на основе композиций.

Ключевые слова: *нефтеполимерные смолы, нитрование, окисление, надуксусная кислота, битумно-смоляные композиции.*

DOI: 10.26456/vtchem11

В настоящее время коррозия трубопроводных коммуникаций в нефтяной отрасли является одной из важнейших экономических и экологических проблем. В России большинство промышленных трубопроводов эксплуатируется в агрессивных средах и различных климатических условиях, поэтому легко подвергаются коррозии. Согласно статистическим данным [1], коррозия трубопроводов является основной причиной 70 % отказов и аварий в нефтегазовой промышленности, главной причиной загрязнения целевых нефтяных продуктов и экологических сред, снижения надежности оборудования, уменьшения мощности производства.

Поставленная проблема стимулирует исследователей разрабатывать эффективные способы защиты трубопроводов от коррозии, в том числе с использованием полимерных композиционных материалов. Одним из наиболее экономичных и эффективных вариантов предотвращения коррозионного повреждения трубопроводов является использование изоляционных покрытий на основе битума и битумно-полимерных покрытий, что связано с простотой технологии их изготовления и дешевизной материалов.

Битумы, относящиеся к традиционным изоляционным материалам, являются основными компонентами в защитных лакокрасочных материалах для сельскохозяйственной техники. Также, в зависимости от состава и характеристик, они применяются и в других промышленных отраслях: в строительстве для получения кровельных материалов, в дорожном строительстве как вяжущие вещества, в технике для изготовления защитных покрытий. В большинстве случаев битумы используют или в чистом виде, или в качестве компонентов

композиций с другими материалами. Самые простые композиты на основе битумов, предназначенные для антикоррозионной, гидроизоляционной защиты трубопроводов, представляют собой битумно-бензинные лаки, известные как лак БТ-566, лак БТ-5100, лак БТ-5101. Их получают растворением нефтяного битума в органическом растворителе (уайт-спирт, бензин, сольвент), при нанесении лака окунанием или поливом на поверхности изделия образуется защитная глянцевая пленка [2]. К основным недостаткам таких битумных лаков относятся недостаточная адгезия, высокая хрупкость, недолговечность покрытия и небольшой температурный интервал эксплуатации.

Для улучшения технических характеристик изоляционных битумных покрытий получают битумно-полимерные композиции. Например, в работе [3] описана мастика для противокоррозионной защиты нефтегазопроводов, включающая нефтяной битум, дивинилстирольный термоэластопласт и бутадиеновый каучук. Для повышения адгезии и защитного эффекта битумно-полимерного покрытия в нефтяной битум вводят этиленпропиленовый каучук и азотсодержащий ингибитор коррозии [4]. Повышения качества антикоррозионной защиты трубопроводов за счет улучшения адгезии и прочности при ударе достигают при прогреве мастики на основе нефтяного битума и бутадиен-стирольного термоэластопласта до температуры 130 °С в течение 20–30 мин [5]. Однако область применения битумно-полимерных мастик ограничена из-за низкой пластичности и малой морозостойкости.

Одним из наиболее эффективных методов улучшения антикоррозионных свойств битумных лаков является введение в их состав веществ, снижающих развитие коррозии. К таким веществам относятся маслорастворимые ингибиторы коррозии, которые представляют собой соединения разветвленного строения, содержащие в структуре кислород-, азот-содержащие функциональные группы, такие как нитросоединения, полученные на основе олефинов, амиды нефтяных кислот и др. [6]. Механизм защиты таких ингибиторов в углеводородных средах заключается в действии хемосорбционного (донорного или акцепторного) или экранирующего типа. Функциональные группы, такие, как NO_2 , $\text{C}=\text{O}$, NH , OH , способны передавать электроны металлу или принимать избыток электронной плотности с поверхности металла, в результате чего образуется контактная разность потенциалов, обеспечивающая защиту металла от коррозии. Кроме того, разветвленное строение ингибиторов не только способствует быстрому вытеснению воды с поверхности металлов, но и обеспечивает полную совместимость компонентов в нефтяных средах [7].

В составе битумных лаков в качестве модификаторов, пластификаторов широко применяются нефтеполимерные смолы

(НПС). НПС, полученные полимеризацией жидких продуктов пиролиза, имеют уникальные физико-химические свойства и хорошую совместимость (без ограничения) с битумом. Введение НПС в битумы способствует образованию вязущего с пространственной структурой, что повышает когезионную прочность вязущего материала [8]. При добавлении 1–3 % НПС в нефтяной битум увеличивается растяжимость, пластичность, адгезионная и когезионная прочность битумно-смоляного покрытия [9]. Однако защитный эффект битумно-смоляных лаков ограничивается из-за отсутствия в их структуре функциональных групп, необходимых для образования прочных комплексов с поверхностью металла.

В настоящей работе для получения битумно-полимерных покрытий предложено использовать модифицированные алифатические и ароматические нефтеполимерные смолы, функционализация которых осуществлялась окислением или нитрованием. В связи с этим целью работы являлось исследование технических характеристик битумно-смоляных покрытий, включающих модифицированные нефтеполимерные смолы.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного сырья для получения модифицированных НПС использовали ароматическую смолу НПС_{C9} и алифатическую смолу НПС_{C5}, полученные полимеризацией фракции C₉ или фракции C₅ под действием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₃. Модификацию нефтеполимерных смол проводили нитрованием азотной кислотой в растворе [10] и окислением надуксусной кислотой, полученной *in situ*, по реакции Прилежаева.

В качестве второго компонента битумно-смоляной композиции использовали нефтяной дорожный битум БН 90/10 (ГОСТ 22245-90, производитель – ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», г. Кстово).

Физико-химические свойства – бромное число (БЧ), кислотное число (КЧ), эпоксидное число (ЭЧ) – исходных и модифицированных смол определяли по стандартным методикам [11].

Битумно-смоляную композицию получали тщательным смешением с помощью перемешивающего устройства в течение 10 мин. 40 % раствора модифицированной нефтеполимерной смолы в сольвенте и 40 % раствора нефтяного битума БН 90/10 в сольвенте в количественном соотношении 0,99:0,01; 0,97:0,03; 0,93:0,07; 0,90:0,10; 0,85:0,15; соответственно.

Битумно-смоляные покрытия (БСП) наносили из раствора битумно-смоляной композиции на металлическую пластину поливом. До нанесения композиции металлические пластины зачищали от

ржавчины наждачной бумагой, обезжиривали бензином и ацетоном, затем сушили в течение 10 мин.

Технические характеристики покрытий определяли спустя трое суток: адгезионную прочность покрытия – методом отрыва по ГОСТ 32299-2013; прочность при ударе покрытия – по ГОСТ 4765-73 с помощью прибора «ИПУ/Удар-Тестер»; температуру размягчения ($T_{разм}$) покрытий – методом кольца и шара (КиШ) по ГОСТ 11506-73, температуру хрупкости ($T_{хр}$) – методом Фрааса по ГОСТ 11507-78.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Физико-химические свойства исходных, нитрованных и окисленных НПС представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

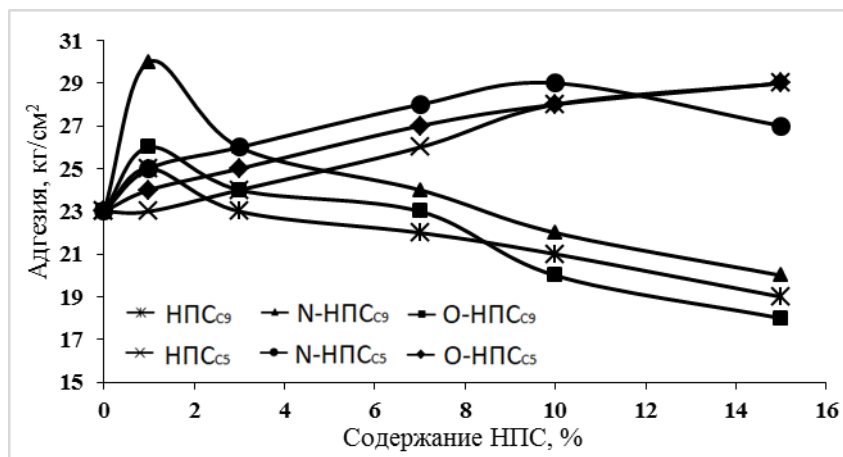
Физико-химические свойства исходных и модифицированных смол

Показатели	НПС _{C9}	N-НПС _{C9}	O-НПС _{C9}	НПС _{C5}	N-НПС _{C5}	O-НПС _{C5}
БЧ, г Br ₂ / 100 г	49	15	31	58	11	39
КЧ, мг КОН / 1 г	8	17	40	4	8	10
ЭЧ, %	1,4	-	2,6	2,3	-	3,4
$T_{разм}$ (по КиШ), °С	76	120	119	75	125	117
Цвет 40 % раствора, мг I ₂ / 100 см ³ KI	700	1800	500	1800	>2000	700

Из представленных данных в таблице 1 следует, что проведенная модификация (окисление и нитрование) приводит к значительному увеличению температуры размягчения смол. Более высокие значения этих показателей характерны для нитрованных нефтеполимерных смол N-НПС_{C9} (120 °С) и N-НПС_{C5} (125 °С). Цвет раствора нитрованных НПС ухудшается по сравнению с исходными смолами, в то время как при окислении образуются более светлые смолы: цвет раствора окисленных смол снижается до 500-700 мг I₂/ 100 см³ KI. Увеличение значения кислотного числа нитрованных смол указывает на то, что одновременно с нитрованием протекают процессы окисления. Наиболее склонной к окислению является смола, полученная каталитической полимеризацией фракции C₉ (O-НПС_{C9}), при этом кислотное число увеличивается с 8 до 40 мг КОН / 1 г. Снижение бромного числа объясняется процессом модификации нефтеполимерных смол, происходящим по месту двойных связей углеводорода.

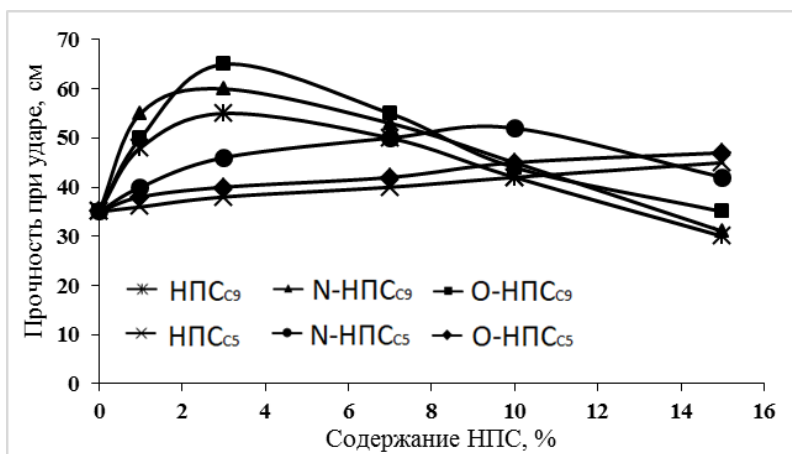
Использование модифицированных смол в составе БСП приводит к увеличению показателя адгезионной прочности (рис. 1) по

сравнению с свойствами БСП на основе исходных смол. Этот эффект становится заметным при введении в битум 2–3 % модифицированных ароматических смол, полученных на основе фракции C₉ (N-НПС_{C9}, O-НПС_{C9}), или 9–10 % модифицированных алифатических смол на основе фракции C₅ (N-НПС_{C5}, O-НПС_{C5}). Далее с увеличением содержания ароматических смол в БСП свыше 3 % происходит снижение адгезионных характеристик БСП. Вероятно, это связано с уменьшением растворимости смол в битуме и высокой хрупкостью ароматических смол. Более высокий показатель адгезионной прочности при отрыве отмечается при добавлении в битум 3 % N-НПС_{C9}.



Р и с. 1. Зависимость адгезионной прочности при отрыве БСП на основе исходных и модифицированных смол от их содержания

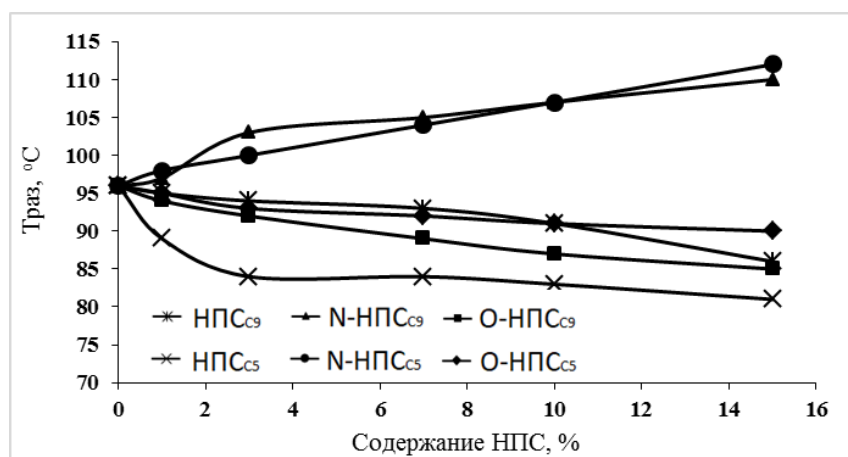
Зависимости, представленные на рис. 2, показывают, что битумно-смоляные покрытия на основе нитрованных смол имеют более высокие значения прочности при ударе по сравнению с БСП на основе немодифицированных смол. Но при введении модифицированных смол в битум более 10 % отмечается снижение прочности при ударе покрытий по сравнению с характеристиками покрытий на основе исходных смол, что, вероятно, также вызвано снижением растворимости смол в битуме. Максимальные значения прочности при ударе (65 см) отмечаются при введении в битум 2–3 % ароматической окисленной смолы O-НПС_{C9}, что почти в два раза превышает значение для покрытий на основе исходного битума (35 см).



Р и с. 2. Зависимость прочности при ударе БСП на основе исходных и модифицированных смол от их содержания

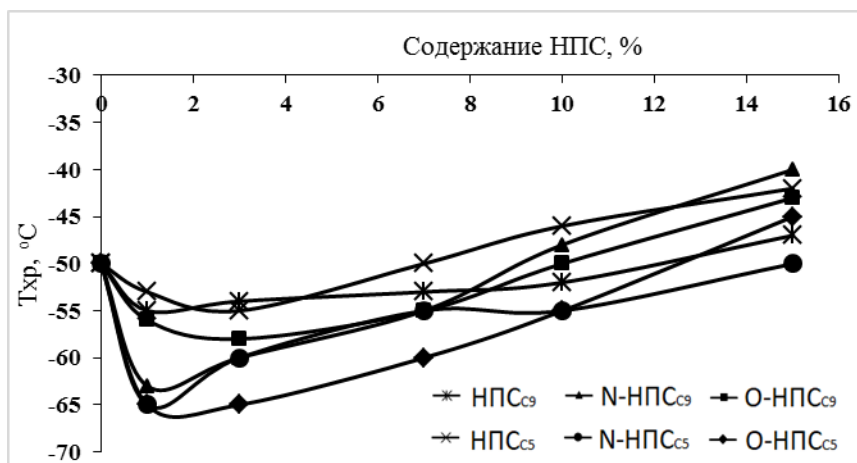
Температура размягчения (рис. 3) и хрупкости (рис. 4) характеризуют трещиностойкость битумно-смоляных покрытий. Эти температуры являются важнейшими характеристиками при решении вопроса о применении БСП в различных регионах России.

Замечено (рис. 3), что битумно-смоляные покрытия на основе модифицированных смол имеют более высокую температуру размягчения, чем БСП на основе исходных смол. При увеличении содержания смол в композиции отмечается возрастание температуры размягчения покрытий, включающих нитрованные смолы, тогда как температура размягчения покрытий на основе исходных и окисленных смол снижается. Более высокие значения температуры размягчения зафиксированы при введении в битум N-НПС_{C9} или N-НПС_{C5}, при этом температура размягчения покрытий достигает 115–116 °С.



Р и с. 3. Зависимость температуры размягчения битумно-смоляных композиций от содержания смол

Наблюдаются изменения и в значениях температуры хрупкости при введении исходных и модифицированных нефтеполимерных смол в состав битумно-смоляных композиций (рис. 4).



Р и с. 4. Зависимость температуры хрупкости битумно-смоляных композиций от содержания смол

Из представленных результатов (рис. 4) следует, что введение в битум 2–4 % модифицированных смол приводит к значительному снижению температуры хрупкости, но далее с увеличением содержания смолы в БСП температура хрупкости увеличивается. Снижение температуры хрупкости менее выражено при использовании исходных смол. Минимальные значения T_{xp} достигнуты при добавлении в битум 2 % модифицированных нефтеполимерных смол, при этом температура хрупкости битумно-смоляных покрытий достигает минус 55–68 °С.

ВЫВОДЫ

Использование нитрованных и окисленных нефтеполимерных смол в качестве модификатора битума приводит к улучшению ряда технических свойств битумно-смоляных покрытий, таких, как адгезия при отрыве, прочность при ударе, температуры размягчения и хрупкости.

Для получения битумно-смоляных покрытий с оптимальным набором технических характеристик наиболее целесообразно вводить в битум 1–3 % ароматических смол и 7–10 % алифатических модифицированных смол.

При содержании нефтеполимерных смол в композиции выше 10 % наблюдается ухудшение эластичности, адгезии и прочности при

ударе, что вызвано снижением растворимости смол в битуме и высокой хрупкостью модифицированных смол.

Наилучший набор технических показателей покрытий отмечается при использовании в составе композиции 1–3 % нитрованных ароматических смол N-НПС_{с9}.

Список литературы

1. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Кузинова Т.М. Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти / под ред. А.И. Алцыбеевой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. 336 с.
2. Лившиц М.Л., Пшилялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: справочное пособие. М.: Химия, 1982. 360 с.
3. Мастика битумно-полимерная «ТРАНСКОР» для труб: пат. 2192578 Рос. Федерация. № 2001129120/06; заявл. 30.10.2001; опубл. 10.11.2002. Бюл. № 31. 5 с.
4. Мастика битумно-полимерная композиция для антикоррозионных покрытий и способ ее получения: пат. 2439422 Рос. Федерация. № 2010139956/06; заявл. 29.09.2010; опубл. 10.01.2012. 5 с.
5. Мастика битумно-полимерная композиция для защиты металлических поверхностей от коррозии: патент 2313721 Рос. Федерация. № 2006130556/04; заявл. 24.08.2016; опубл. 27.12.2007. 6 с.
6. Расулов С.Р., Махмудова Л.А. // Тр. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2012. № 2. С. 140–148.
7. Гайдар С.М. // Международ. науч. журн. 2009. № 5. С. 60–64.
8. Думский Ю.В., Беляков М.Е., Чередникова Г.Ф., Гринько Л.Б. // Тр. Всесоюз. конф. Казань, 1992. С. 246–247.
9. Федоров В.В., Сыроежко А.М., Бегак О.Ю., Проскуряков В.А., Боровиков Г.И. // Журн. прикладной химии. 2002. Т. 75. №. 6. С. 1031–1037.
10. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Нгуен Ван Тхань, Попова Ю.Р. // Вестн. ТвГУ. Сер. «Химия». 2017. № 1. С. 134–144.
11. Одабашьян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1980. 240 с.

BITUMINO-RESINOUS COMPOSITIONS BASIC ON MODIFIED PETROLEUM RESIN

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

National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk

Modifiers of the polyfunctional inhibitor type for bitumen are developed, which are the products of oxidation and nitration of various aliphatic and aromatic petroleum resins. The obtained modified resins, used as components of the bitumen-polymer composition, allow improving a set of technical characteristics of the coatings based on the compositions.

Keywords: *petroleum resins, nitration, oxidation, peracetic acid, bitumen-resinous compositions.*

Об авторах:

БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич, доктор тех. наук, профессор каф. технологии органических веществ и полимерных материалов, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondaletovVG@mail.ru;

БОНДАЛЕТОВА Людмила Ивановна, канд. хим. наук, доцент каф. технологии органических веществ и полимерных материалов, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, bondli@tpu.ru;

НГУЕН Ван Тхань, аспирант каф. технологии органических веществ и полимерных материалов, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, nguyenvanh2503@gmail.com;

ХАЯЛИЕВА Л.Р., магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов, Инженерная школа природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, liliya.khayalieva@mail.ru.

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года