N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES
ISSN 2224-5278
Volume 5, Number 425 (2017), 270 – 276

Zh. U. Myrkhalykov[1], T. S. Bazhirov[1], A. F. Kemalov[2], R. A. Kemalov[2], K. K. Syrmanova[1], Ye. T. Botashev[1]

[1]M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,
[2]Kazan Federal University, Kazan, Russian.
E-mail: tynlybek.bazhirov@gmail.com

ASSESSMENT OF INHIBITIVE PROPERTY OF SULFUR AS A FILLER OF POLYMER MATERIALS WITH A VIEW TO REDUCE TECHNOGENIC IMPACT ON ECOLOGY

Abstract. According to modern representations bitumen polymer compositions are dispersions of polymers with bitumens. The important stage of creation of durable insulating materials is their inhibition in consequence of oxidation processes in conditions of their application. In this connection the most acceptable substance is sulfur-containing compounds, which effectively perform this role. Currently sulfur production is sharply marked from the number of other extractive industries that from the ecological point of view the most important problem is not achievement of sustained development condition by the sulfur production, but solution of problems of safe storage or even disposal of extracted sulfur. As against other extractive industries, which main efforts are focused on the search of more effective methods of production of required component against its decreasing world reserves, leading companies in sulfur industries worried first of all by the search of new ways for safe management by extracted by them resource.

Keywords: oil dispersed systems, film-forming substances, petrochemistry, thermoplastic resins, sulfur, pigments, physical-mechanical, insulating properties of coatings.

УДК 543.422.25

Ж. У. Мырхалыков[1], Т. С. Бажиров[1], А. Ф. Кемалов[2], Р. А. Кемалов[2], К. К. Сырманова[1], Е. Т. Боташев[1]

[1]Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
[2]Казанский федеральный университет, Казань, Российская Федерация

ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СЕРЫ В РОЛИ НАПОЛНИТЕЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЬЮ УМЕНЬШЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ НА ЭКОЛОГИЮ

Аннотация. Согласно современным представлениям битум полимерные композиции (БПК) – дисперсии полимеров с битумами. Важным этапом создания долговечных изоляционных материалов является их ингибирование в следствие протекающих окислительных процессов в условиях их применения. В этой вязи наиболее приемлемым веществом является серосодержащие соединения, которые эффективно выполняют эту роль. В настоящее время производство серы резко выделяется из числа других добывающих отраслей тем, что с экологической точки зрения более важной проблемой является не достижение серной промышленностью состояния устойчивого развития, а решение вопросов безопасного хранения или даже захоронения добываемой серы. В отличие от других отраслей добывающей промышленности, где основные усилия направлены на поиск более эффективных методов получения требуемого компонента на фоне сокращающихся его мировых запасов, ведущие компании серной отрасли озабочены, прежде всего поиском новых путей безопасного обращения с добытым ими ресурсом.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы (НДС), пленкообразующие вещества, нефтехимия, термопластичные смолы (ТПС), сера, пигменты, физико-механические, изолирующие характеристики покрытий.

Введение. Согласно современным представлениям БПК – раствор полимера в битуме. Исходя из этого крупные, разветвленные молекулы полимера, равномерно распределяясь по всей массе битума, как бы армируют его, сообщая битуму, эластичность и упругость, а также термостойкость, которые проявляются только при каком-то оптимальном количестве полимерных молекул, по-видимому, когда их концентрация такова, что они образуют непрерывную сетчатую структуру.

Получение пленкообразователя [1-3], т.е. совмещение спецбитума с компонентами проводилось двумя этапами: а) приготовление полимерного раствора, состоящего из образца термополимерной смолы (ТПС), полимерного пластификатора и ароматического растворителя (о-ксилола); б) совмещение полимерного раствора с образцом спецбитума.

Методы исследований. Для оценки защитных свойств полимеров (ДСТ, НМС, ПЦПД, АПП), были приготовлены БИМ [4]. Следует отметить, что полимеры вводились в количестве от 2 до 6 %масс., после распределения их в растворителе наносились на подложки и на 5 сутки проводились электрохимические исследования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение потенциала металла по отношению к стандартному водородному электроду от времени

Наименование полимеров / массовая концентрация		0 точка	1 час	3 час	5 час	7 час
ДСТ	2%	-325	-252	-178	-273	-169
	4%	-178	-153	-50	-148	-150
НМС	2%	-358	-283	-78	-103	-68
	4%	-313	-188	-62	-88	-158
ПЦПД	2%	-130	-138	-53	-118	-91
	4%	-178	-205	-120	-161	-148
АПП	2%	-220	-194	-155	-168	-161
	4%	-228	-228	-168	-253	-252
ТПС	2%	-214	-188	-133	-146	-129
ТПС	4%	-225	-158	-160	-178	-158
	6%	-338	-183	-146	-123	-119

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что наиболее эффективными ингибирующими характеристиками обладают полимеры НМС и ДСТ с критической концентрацией структурообразования (ККС) 2 и 2–2,5 мас. % соответственно, а также следует особо обратить внимание на защитный барьер, возникающий при введении 8 мас. % ТПС, а именно при 5 и 7 часовом воздействия в растворе электролита, когда происходит пассивация поверхности подложки, изолированной битум-полимерным пленкообразователем.

Результаты исследований

Влияние элементной серы как пластификатора на процессе ингибирования битум-полимерного пленкообразователя. При изучении физико-механических свойств битумных изоляционных материалов (БИМ), а именно их адгезионно-прочностных свойств можно заключить о необходимости их физико-химического модифицирования с целью пластификации и исключения, таким образом, окислительной деструкции, то есть преждевременного старения. Вводимые пластификаторы в состав БИМ ослабляют энергии межмолекулярных взаимодействий в макроассоциатах битума, значительная часть которых разрушается и включается по принципу внутримицеллярной или надмицеллярной солюбилизации в мицелярную структуру ингибитора. Введение пластификатора в состав БИМ, как правило, несколько уменьшает прочность и твердость пленки, но значительно улучшает однородность и эластичность пленки, увеличивает ее удлинение при разрыве, повышает ее морозостойкость, то есть уменьшает хрупкость при низких температурах, но

главное улучшает изоляционные свойства Пк. Механизм действия пластификаторов заключается в повышении подвижности отдельных молекул или сегментов макромолекул полимеров, находящихся в устойчивом состоянии статического, полусвернутого клубка, за счет ослабления их молекулярных взаимодействий, либо в повышении подвижности ассоциатов (пачек) макромолекул за счет ослабления межфазовых взаимодействий или понижения степени кристалличности.

При выборе модифицирующего компонента БИМ исходили из того, что агент должен обладать как пластифицирующим действием, так и должен противостоять термоокислительной деструкции, то есть выполнять функции ингибитора-антистарителя в процессе эксплуатации битумного материала, наполненного пигментом. Вышеперечисленными свойствами и предъявляемым требованиям обладает элементная сера, свойства которой соответствуют ГОСТ 126-79.

Сера при определенном ее содержании может образовывать за счет формирования сложных структурных единиц (ССЕ) сопряженные с имеющимися частицами дисперсной фазы пространственные структуры [5]. При этом свойства БИМ будут определяться этой новой пространственной сопряженной структурой. Уже при малых концентрациях эта добавка может оказывать структурирующий эффект, а при больших – пластифицирующий и наоборот; при малых концентрациях эффект будет пластифицирующий, а при больших – структурирующий. В первом случае, очевидно, это должно быть связано с тем, что при содержании выше определенного, добавка не сможет распределиться в дисперсионной среде, и будет играть роль шарниров при сдвиге. Во втором случае при определенном содержании ее окажется достаточно для того, чтобы образовать самостоятельную или сопряженную с частицами дисперсной фазы данной системы пространственную структуру.

Согласно исследованиям [4] показано, что для исключения окислительной деструкции битум-полимерных композиций (БПК) вводятся серосодержащие соединения, способные разлагать гидроперекиси. Это приводит к пластификации БПК. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено увеличение межплоскостного расстояния, характеризуемая плотностью упаковки конденсированных ароматических структур. Таким образом, применение серы как пластифицирующего агента битум-полимерных БИМ, существенно расширяет возможности их использования в различных условиях. Хорошо известно, что в смесях ароматических и парафино-нафтеновых УВ гораздо быстрее окисляются ароматические компоненты. Термоокислительные превращения остатков сернистых нефтей идут в режиме ингибированного окисления. Роль ингибитора окисления ароматических УВ выполняют сернистые соединения сульфидного типа, которые разрушают промежуточные продукты окисления – гидропероксиды, и процесс окисления идет по вырождено разветвленному механизму. Подтверждением ингибирующего действия элементной серы является исследование йодных чисел таблица 2.

Следует отметить, что йодным числом называется количество граммов йода, присоединяющегося к 100 граммам продукта. Методика определения йодного числа приведена.

Таблица 2 – Показатели йодных чисел растворов полимеров

Состав растворов полимеров		Йодное число, мл/г
1	НПС - 8%, АПП - 2% НПС - 8%, АПП - 2% + Сера 1,5%	19,05 2,8713
2	НПС - 8%, ДСТ - 2% НПС - 8%, ДСТ - 2% + Сера 2%	19,177 5,9266
3	НПС - 8%, НМС - 2% НПС - 8%, НМС - 2% + Сера 2,5%	20,701 2,8575
4	НПС - 8%, НМС - 4% НПС - 8%, НМС - 4% + Сера 2 %	17,5683 2,7214
5	НПС - 8%, ПЦПД - 2% НПС - 8%, ПЦПД - 2% + Сера 2 %	18,542 1,1641
6	НПС - 8%, ПЦПД - 2% НПС - 8%, ПЦПД - 2% + Сера 1%	18,542 2,6554

Анализ таблицы 2 показывает влияние элементной серы на показатели йодных чисел в растворах полимеров. Таким образом, сера взаимодействует с двойными связями полимеров, а также будет взаимодействовать со свободными связями и радикалами, содержащихся в битуме и образующихся при тепловом и солнечном облучении, при химическом и механическом воздействии.

Для оценки защитных свойств, которые придает сера при ее совмещении с БИМ, были приготовлены покрытия. Следует отметить, что сера вводилась в количестве от 0,5 до 3 %масс. После распределения ее в полимерном растворе наносили на подложки после чего на 5 сутки проводили электрохимические исследования, результаты которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение потенциала металла по отношению к стандартному водородному электроду от времени

Наименование		0 точка	1 час	3 час	5 час	7 час
ДСТ	S-0,5%	-208	-167	-43	-18	-58
	S-1%	-124	-265	-103	-58	-25
	S-1,5%	-213	-103	-93	-10	-71
	S-2%	-288	-128	-83	-18	-48
	S-2,5%	-204	-175	-88	-78	-95
	S-3%	-148	-98	-98	-53	-93
АПП	S-0,5%	-155	-68	-158	-115	-126
	S-1%	-138	-53	-63	-118	-162
	S-1,5%	-171	-143	-88	-158	-165
	S-2%	-198	-148	-188	-195	-176
	S-2,5%	-224	-118	-118	-142	-133
	S-3%	-170	-185	-148	-110	-105
НМС	S-0,5%	-313	-178	-53	-87	-88
	S-1%	-223	-158	-163	-153	-150
	S-1,5%	-108	-228	-203	-193	-191
	S-2%	-268	-157	-101	-163	-146
	S-2,5%	-228	-68	-138	-128	-133
	S-3%	-123	-63	-168	-168	-167
ПЦПД	S-0,5%	-338	-168	-158	-147	-131
	S-1%	-243	-128	-168	-158	-143
	S-1,5%	-308	-163	-158	-126	-145
	S-2%	-288	-152	-126	-126	-188
	S-2,5%	-218	-133	-108	-156	-103
	S-3%	-215	-151	-198	-174	-160

Руководствуясь проведенными комплексными исследованиями наиболее оптимальная концентрация элементной серы в составе пленкообразователей – 2,5 мас.%.

Разработка физико-химической технологии пигментирования битум-полимерных материалов. Присутствие пигментов и наполнителей в органических Пк вызывает значительное изменение деформационно-прочностных свойств. Так пигментирование БИМ наряду с повышением оптических свойств Пк, приводит к увеличению изолирующей способности, внутренних напряжений, модуля упругости, а также адгезионно-прочностных свойств. Таким образом, готовим, состав пигментированного БИМ модифицированного ДСТ в которые входят расчетное количество отработанного хромсодержащего пигмента ИМ - 2201 и пленкообразователя.

Количество пигмента и пленкообразователя рассчитываем по методике [6].

Приготовленные суспензии пигментируем в диспергаторе, достигая значения дисперсности 30 мкм.

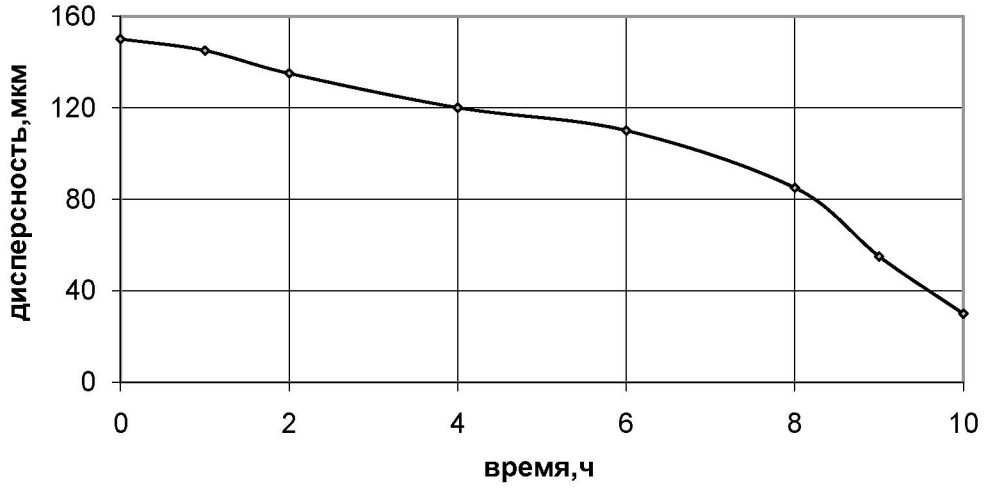

Рисунок 1 – График зависимости дисперсности от времени (суспензия 2)

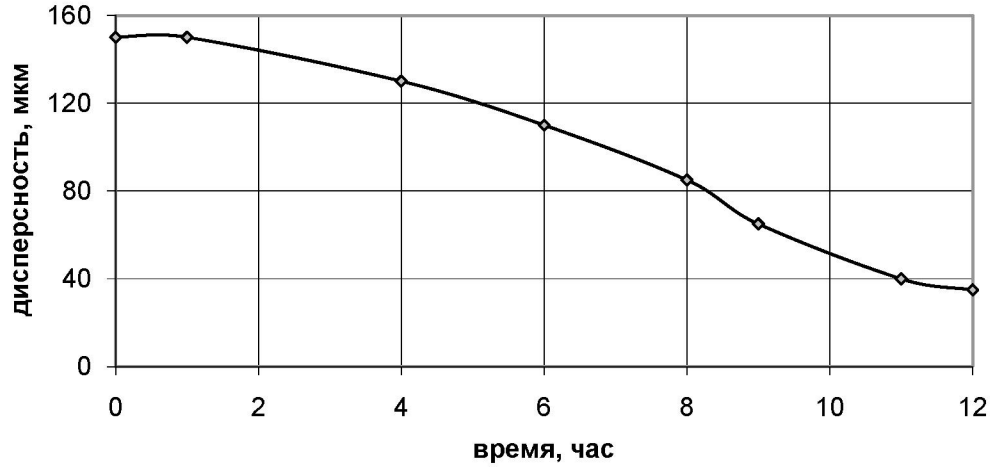

Рисунок 2 – График зависимости дисперсности от времени (суспензия 3)

Анализ физико-механических свойств, пигментированных БИМ представлен в таблицах 4–6.

Таблица 4 – Анализ физико-механических свойств, пигментированных БИМ модифицированных ДСТ (время выдержки 3 суток)

ОСП	Твердость по МЭ-3, усл. ед.	Изгиб, баллы	Твердость по ISO 15184, баллы	Адгезия, баллы
0,69	0,2626	2	0	1
0,56	0,2953	1	1	1
0,4	0,3209	1	2	1
0,24	0,3256	1	2	1
0,12	0,3674	1	2,5	1

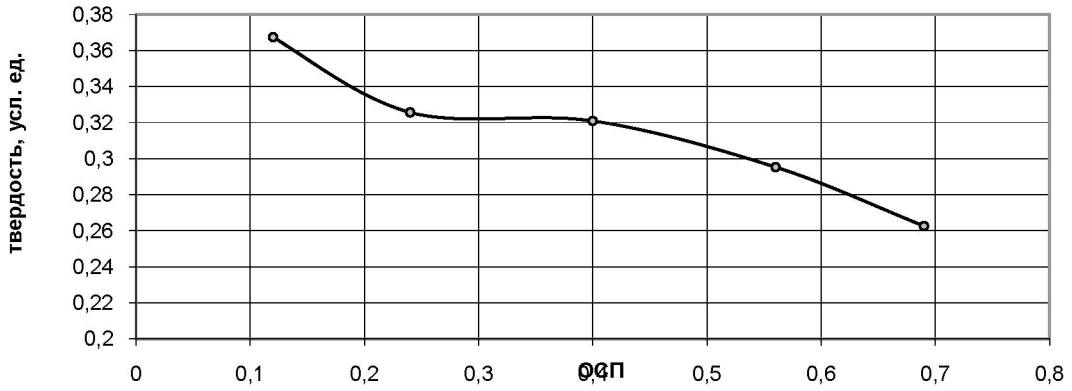

Рисунок 3 – Изменение твердости покрытия от содержания в нем пигмента

Таблица 5 – Анализ физико-механических свойств, пигментированных БИМ модифицированных ДСТ (время выдержки 7 суток)

ОСП	Твердость по МЭ-3, усл. ед.	Адгезия по ISO 4624, кгс/см^2	Твердость по ISO 15184, баллы	Адгезия, баллы
0,69	0,3050	2	0	1
0,56	0,3125	3	1	1
0,4	0,3546	5	2	1
0,24	0,3121	7	2	1
0,12	0,3807	9	2,5	1

Таблица 6 – Анализ физико-механических свойств, пигментированных БИМ модифицированных НМС (время выдержки 3 суток)

ОСП	Твердость по МЭ-3, усл. ед.	Изгиб, баллы	Твердость по ISO 15184, баллы	Адгезия, баллы
0,69	0,3659	3	0	1
0,59	0,5193	2	1	1
0,46	0,5080	1	2	1
0,31	0,4625	1	2	1
0,2	0,2920	1	3	1

Выводы. Отметим, что чем меньше пигмента, металлосодержащего порошка высокой агрегативной устойчивости к разрушению при диспергировании и, таким образом, меньше ОСП, тем ниже твердость и выше адгезионно-пластичные свойства Пк.

По проведенным физико-механическим исследованиям пигментированных БИМ модифицированных полимерами, видно, что полимеры являются важной составляющей битумного пленкообразователя, т.к. значительно повышаются твердость и адгезия покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кемалов Р.А. Пигментированные битумные изоляционные лакокрасочные материалы: состав, свойства, применение (статья) / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. // Экспозиция Нефть Газ. – 6/Н (80) ноябрь 2008 г.

[2] Кемалов А.Ф. Исследование дисперсного состояния полимерных систем с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов / Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. // Химия технология топлив и масел. – 2012. – № 5. – С. 3-7.

[3] Kemalov A.F. Relationship Between the Structural-Group Composition and Physicochemical Properties of Insulating Primers for the Protection of Oil and Gas Equipment / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov World Applied Sciences Journal 23 (7): 892-897. – 2013.

[4] Кемалов Р.А. Модифицированные специальные битумы и лакокрасочные материалы на их основе: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2003. – 20 с.

[5] Кемалов А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем: Учебное пособие / Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. – Казань: КГТУ, 2008. – 472 с.

[6] Кемалов Р.А. Защитные лакокрасочные покрытия на основе продуктов нефтехимического сырья: учебное пособие / Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 178 с.

REFERENCES

[1] Kemalov R.A. Pigmentirovannyye bitumnyye izolyatsionnyye lakokrasochnyye materialy: sostav, svoystva, primeneniye (stat'ya) / Kemalov R.A., Kemalov A.F. Ekspozitsiya Neft' Gaz, 6/N (80) noyabr' 2008.

[2] Kemalov A.F. Issledovaniye dispersnogo sostoyaniya polimernykh sistem s tsel'yu polucheniya vysokokachestvennykh bitum-polimernykh materialov / Kemalov A.F., Kemalov R.A. // Khimiya tekhnologiya topliv i masel. 2012. N 5. P. 3-7.

[3] Kemalov A.F. Relationship Between the Structural-Group Composition and Physicochemical Properties of Insulating Primers for the Protection of Oil and Gas Equipment / A.F. Kemalov, R.A. Kemalov World Applied Sciences Journal 23 (7): 892-897. 2013.

[4] Kemalov, R.A. Modifitsirovannyye spetsial'nyye bitumy i lakokrasochnyye materialy na ikh osnove: Avtoref. dis. ... kand. tekh. nauk. Kazan, 2003. 20 ps.

[5] Kemalov A.F. Nauchno-prakticheskiye osnovy fiziko-khimicheskoy mekhaniki i statisticheskogo analiza dispersnykh sistem: Uchebnoye posobiye / Kemalov A.F., Kemalov R.A. Kazan: KGTU, 2008. 472 p.

[6] Kemalov R.A. Zashchitnyye lakokrasochnyye pokrytiya na osnove produktov neftekhimicheskogo syr'ya: Uchebnoye posobiye / Kemalov R.A., Kemalov A.F. Kazan: Izd-vo Kazan. gos. tekhnol. un-ta, 2008. 178 p.

Ж. У. Мырхалыков[1], Т. С. Бажиров[1], А. Ф. Кемалов[2], Р. А. Кемалов[2], К. К. Сырманова[1], Е. Т. Боташев[1]

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,
[2]Қазан федералдық университеті, Ресей

ЭКОЛОГИЯҒА ТЕХНОГЕНДІК ӘСЕРІН ТӨМЕНДЕТУ МАҚСАТЫНДА ПОЛИМЕРЛІ МАТЕРИАЛДАРДЫ ТОЛЫҚТЫРҒЫШ РӨЛІНДЕГІ КҮКІРТТІҢ БАЯУЛАТҚЫШ ҚАБІЛЕТТІЛІГІН БАҒАЛАУ

Аннотация. Замануи түсінікте битум полимерлі композиция (БПК) –полимерлердің битуммен дисперсиясы. Төзімді оқшаулау материалдарын жасаудағы маңызды кезең оларды қолдану жағдайында ағымдағы тотығу процестері салдарынан оларды баяулату болып табылады. Осыған байланысты жарамды зат болып табылатын бұл рөлді тиімді атқарушы, күкірт құрамды байланыстарды қолдану тиімді болып табылады. Қазіргі уақытта күкірт өндірісінің басқа кен игеру салаларынан, экологиялық көзқараста маңызды мәселе күкірт өндірісін тұрақты дамытуға қол жеткізу емес, өндірілетін күкіртті қауіпсіз сақтау немесе көміп тастау мәселелерін шешуде болып табылатыныменерекшеленеді. Дүниежүзілік қорлардың азаюы аясында негізгі күштерін қажет компоненттерді алудың тиімді әдістерін іздеуге бағытталған, басқа кен игеру салаларынан, күкірт өндіру саласындағы алдыңғы қатардағы компаниялар ең алдымен олармен алынған ресурстарды қауіпсіз қолданудың жаңа жолдарын іздеумен ерекшеленеді.

Түйін сөздер: мұнай дисперстік жүйелері (МДЖ), қабыршақ түзуші заттар, мұнай химиясы, термопластикалық шайырлар (ТПШ), күкірт, пигменттер, жабындардың физика-механикалық, оқшаулағыш қасиеттері.