

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИТУМА

Получены композиционные пленки на основе битум+каучук с добавками ингибиторов для защиты металлической поверхности от коррозии. На основании теоретических источников и ИК-,ПМР- спектроскопических анализов был сделан вывод о том, что полученные композиционные пленки это физические смеси, где адгезия компонентов смеси происходит за счет водородной связи.

В настоящее время внимание исследователей в области создания новых конструкционных материалов сконцентрировано на смесях полимеров, практическая значимость которых очевидна [1].

Смешение полимеров – основной способ получения композиционных материалов, который позволяет сочетать различные химические структуры и во многом аналогичен сополимеризации. Достижение цели при смешении компонентов системы происходит физическим путем, а не химическим в отличие от сополимеризации [2]. Причем этот способ позволяет наряду с возможностью варьировать составом композиции и тем самым влиять на морфологию композиционных

материалов, модифицировать стеклообразные полимеры каучуками [3].

Этот прием был использован нами для получения защитной пленки металлических изделий от коррозии, на основе природного битума с пластифицирующими добавками и в том числе натуральным каучуком [4].

В работе был использован строительный битум марки БД 90/130.

Полимерные растворы использовались 10-20 % концентрации в бензине или толуоле.

Композиционные материалы получены введением в расплавленный битум растворов полимеров. Композиции наносились на металлическую подложку, затем их высушивали в течение

Таблица 1. Физико-химические свойства композиций на основе битума

Модифицирующая добавка, мас.%	Адгезия к стальной поверхности, баллы	Адгезия на разрыв, гс/см ²	Твердость по Шору, ус.ед.	Устойчивость к 0,1н H ₂ SO ₄	Устойчивость к 0,1н NaOH
Поливинилхлорид	1	1,0	45	-	-
Полистирол	2	0,8	50	-	+
Резиновая кропка	2	1,0	40	-	+
Отходы пенополистирола	3	0,6	60	+	+
Отходы полиэтилена	2	1,0	50	+	+
Натуральный каучук	1	1,2	45	+	+
Эпоксидная смола	2	0,8	55	+	+
Бутадиен нитрильный	1	1,0	50	-	+
Фенолформальдегидная смола	1	0,8	65	-	+

Таблица 2. Адгезия модифицированных композиций битум + 2 % каучук

Добавка	Содержание, мас.%	Время высыхания, ч.	Степень высыхания, ч	Адгезия, усл.ед.	Отслаивание, кг/см ²
N,N-диэтиламин	0,2	25	3	1	3
	0,5	24	3	1	
	1,0	24	3	1	
N,N-диметиламин	0,2	24	3	1	2,5
	0,5	24	3	1	
	1,0	24	2	2	
	2,0	24	2	2	
K ₂ HPO ₄	1,5	48	1	1	2,5
KH ₂ PO ₄	2,0	48	1	1	
Хромат калия	1,5	24	1	3	
	3,0	24	2	4	
	5,0	24	3	4	
	2,0	48	1	3	
	3,0	48	1	4	
Нитрат натрия	2,0	48	1	3	
	3,0	48	1	4	
Трилон-Б	1,5	48	1	2	
Трилон-Б + N,N-диметиламин	0,5+0,7	48	1	2	
N,N-диметиламин + K ₂ HPO ₄	0,7+1,0	48	2	2	
Водный раствор ПЭГА	0,3	40 мин	3	2	
	1,0	20 мин	3	2	
	1,0	30 мин	3	2	
Пентаетиленгексамин	0,3	20 мин	3	2	2
	1,0	20 мин	3	2	
	2,0	20 мин	3	1	3
Кубовый остаток ПЭ, ПА, ПЭГА	0,3	30 мин	3	2	
	1,0	20 мин	3	2	
	2,0	20 мин	3	1	3
Хромат калия	1,0	6	3	3	3
	2,0	6	3	3	4
Триполифосфат натрия	1,0	2	3	1	
	2,0	1	3	1	2,5
Водный раствор триполифосфата натрия	1,0	3	3	1	2,5
	2,0	1	3	1	
Бензоат натрия	0,5	36	3	2	
	1,0	48	3	3	
	0,3 + 0,5	48	2	1	2,5
	1,0 + 0,5	48	1	2	
ПЭГА + K ₂ HPO ₄	1,0 + 2,0	3	4	2	3
	1,0 + 2,0	3	3	2	2
Триполифосфат натрия + K ₂ HPO ₄	1,0 + 2,0	3	3	2	3

нескольких часов при комнатной температуре. Высушенную пленку подвергали действию агрессивных сред.

Антикоррозионные и физико-химические свойства определяли по методике [5,6]. В табл. 1 представлены результаты исследований антикоррозионных пленок, из которых следует, что наилучшей адгезией к металлу обладают образцы битума, модифицированного поливинилхлоридом, натуральным каучуком, бутадиен нитрильным полимером и фенолформальдегидной смолой. Удовлетворительную адгезию показали композиции с резиновой крошкой и эпоксидной смолой. Однако все они, кроме образцов, модифицированных натуральным каучуком и эпоксидной смолой, проявляют недостаточную устойчивость к действию серной кислоты.

Поэтому битумные композиции в присутствии каучука можно считать наиболее перспективной матричной основой для создания антикоррозионных пленок при покрытии металлической поверхности. Кроме того, введение каучука повышает текучесть непрерывной фазы битумного материала, что способствует увеличению упругой деформации образца и снижению хрупкости материала в целом. Исследования показали, что оптимальное содержание каучука в смеси составляет 2-4 мас.%. Композиции этого состава быстро высыхают и проявляют хорошую адгезию к стальной поверхности.

Для увеличения антикоррозионных свойств битум + каучуковые смеси вводили эффективные ингибиторы ржавчины. В таблице 2 представлены наряду с полимерными ингибиторами, для сравнения, низкомолекулярные добавки по их физико-химическим характеристикам и, главное, их адгезионные свойства к поверхности металла.

Низкомолекулярные добавки в качестве ингибиторов коррозии металлов не улучшают адгезионные свойства смеси битум + 2 % каучук и способствуют хрупкости пленки. Высокомолекулярные соединения, используемые в качестве добавки в смесь битум + 2 % каучук увеличивают адгезию композиционной пленки к металлу, при этом пленка сохраняет прочность и не отслаивается в течение длительного времени.

Стальные пластинки, покрытые антикоррозионными пленками, были испытаны на устойчивость к агрессивным средам. Они выдерживались в воде в течение 40 сут, время экспози-

ции для кислот составляло 11 сут, для щелочи и соли соответственно 15 сут (табл.3). Наибольшую ингибирующую способность коррозии металла проявили добавки с функциональной активностью. Даже через 2-3 дня после частичного отслоения пленки с поверхности металлической подложки, при воздействии азотной кислоты, в местах, где пленка сохранила целостность, коррозии металла не отмечалось. Из этого следует, что ингибирующие добавки с функциональной активностью способствуют не только целостности композиционной пленки, но и проявляют высокую адгезию к металлу, которая сохраняет её от агрессивного воздействия.

Ранее в работах [7,8] методами ИК- и ПМР-спектроскопии подробно изучена структура композиционных битум + каучуковых пленок с добавками ингибиторов. Исходная битум + каучуковая смесь представляет собой асфальтеновые части, а именно полициклическую конденсированную сложную систему, преимущественно ароматическую, продукт конденсации двух-трех и более олигомерных молекул, изредка связанных гетероциклическими и карбоциклическими связями [9]. В периферийной части конденсированной полициклической системы часть водорода заменена на метильные группы и относительно короткие ($C_2 - C_4$) алифатические цепочки. В этой битумной системе равномерно распределяется каучук, обладающий высокоэластическим свойством (способность к развитию больших обратимых деформаций). Из литературы известно, что межфазная адгезия каучука с полимерами определяется сегментальным взаимодействием компонентов смеси [10].

Адгезия или связь между приведенными в контакт различных поверхностей высокомолекулярных соединений осуществляется: 1) механическим путем в результате затекания вещества, находящегося в высокоэластичном состоянии в свободные пространства субстрата, имеющий более жесткую упаковку; 2) молекулярным путем связь обусловлена действием ван-дер-ваальсовских сил, сил взаимодействия между постоянным и наведенным диполями, взаимодействием ион-диполь или образованием водородных связей; 3) электрическим путем, где теория о положении связи между адгезивом и субстратом отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте

Таблица 3. Степень коррозии композиционных пленок на основе битума

Добавка	Содержание	Коррозионная среда			
		10% HNO ₃	0,1н KOH	0,1н H ₂ SO ₄	3% KCl
N,N-диэтиламин	0,2	2	5	2	4
	0,5	2	5	2	5
	1,0	2	5	2	5
N,N-диметиламин	0,2	2	5	2	4
	0,5	2	5	2	4
	1,0	2	5	2	5
	2,0	2	5	2	5
K ₂ HPO ₄	1,5	1	4	1	2
KH ₂ PO ₄	2,0	1	4	2	4
Нитрат натрия	2,0	1	4	3	4
	3,0				
Хромат калия	1,5	1	3	2	3
	3,0	1			
	(%)	1	3		
Трилон-Б	1,5	2	5	2	3
Трилон-Б+N,N-диметиламин	0,5+0,7	2	5	2	5
N,N-диметиламин+K ₂ HPO ₄	0,7+1,0	1	5	2	4
Водный раствор ПЭГА	0,3	2	5		5
	1,0	2		3	5
	2,0	2		3	4
Триполифосфат натрия	1,0	1	4	2	4
	2,0	2		3	
	3,0				
Кубовый остаток	0,3	2	5	2	5
	1,0	2		3	5
	2,0	2		3	5
ПЭГА	0,3	1	5	3	5
	1,0			3	5
	2,0	2		3	5
Водный раствор триполифосфата натрия	1,0	2	5	3	5
	2,0	2		3	5
	3,0				
PЭГА+KH ₂ PO ₄	0,3+0,5	1	4	3	4
Бензоат натрия	0,5	2	3	4	4
	1,0	2		4	4
	2,0				
Триполифосфат натрия+KH ₂ PO ₄	1,0+1,5	2	4	3	4
Без добавки	1	1	1	2	

двух разнородных поверхностей с обкладками конденсатора; 4) за счет диффузии цепных молекул или сегментов, которые обеспечивают максимальное взаимопроникновение макромолекул, что способствует увеличению молекулярного контакта; 5) адгезия, обусловленная химическим путем, химическая связь между полимерами возникает при смешении полимеров в расплаве, а также в результате *in situ* полимеризационных процессов [10].

Однако, именно химического взаимодействия между битумом и каучуком методом ИК-спектроскопии обнаружено не было, хотя в молекулах каучука имеются двойные связи, обуславливающие в определенных условиях их химическую активность.

При изучении ИК- и ПМР-спектроскопии смесей битум + каучук с различными добавками в качестве ингибиторов коррозии (полистирола, пентазиленгексамина, полифосфата, диэтиламина) было установлено, что при небольших количествах ингибиторов с функциональной активностью до 2 мас.% в смеси битум + каучук + ингибитор образуются ассоциаты как внутри, так и межмолекулярные за счет водородной связи, вследствие чего прилипание композиционных пленок на основе битума к металлу не значительны. Однако, при увеличении концентрации ингибитора до 10 мас.% в образце антикоррозионные свойства значительно улучшаются. По-видимому, при больших концентрациях ингибиторов с функциональной активностью, возникает конку-

рирующее взаимодействие с металлической поверхностью, которая разрушает внутри и межмолекулярные ассоциаты в ингибирующих составляющих. Образование связи с поверхностью металла происходит физическим путем, т.к. визуально металлическая поверхность при нанесении композиционной пленки не претерпевает никаких изменений.

Таким образом, композиционные пленки битум + каучук + ингибитор – это физические смеси. Для достижения химического взаимодействия, которое обуславливает прочность связи между компонентами системы, необходимы другие подходы для создания композиционных материалов. Хотя полученные пленочные материалы удовлетворяют всем требованиям, необходимым для анткоррозионных покрытий металлической поверхности, в конкретном случае для нефтяных трубопроводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С., Фабулеck Ф.Г., Овчинникова Г.П. Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1974. 80 с.
2. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 99 с.

3. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 31 с.
4. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. М.: Химия, 1990. 256 с.
5. Путилова И.И., Балезин С.А., Баранин В.П. Ингибиторы коррозии металлов. Москва.: Госхимиздат, 1958. 87 с.
6. Козлов А.А. Использование материалов на основе битума в качестве коррозионного покрытия в химической промышленности. Москва.: НИТЭХИМ, 1985. 55с.
7. Надиров Н.К., Сареева Р.Б. и др. //Нефть и газ. 2003. №2. С.81- 88.
8. Надиров Н.К., Сареева Р.Б. и др. // Вестник инженерной академии РК. 2005. №2. С. 67-75.
9. Битумные материалы. Асфальтены, смолы, пеки/ Под ред. А. Дж. Хайберга. М.: Химия, 1974. 276 с.
10. Пол Д, Ньюмен С. Полимерные смеси, Москва.: Мир. 1981. Т 1,2. 315 с., 412 с.

Резюме

Металданған беткі қабаттарын коррозиядан қорғау үшін ингибитор қоспаларымен битум+каучук негізінде композициялық жұқа қабықшалар алынды. Теориялық бастама негізінде және ИК-, ПМР- спектрлік саралтамаларда алынған композициялық жұқа қабықшалардың физикалық қоспалары яғни компоненттердің қоспалары адгезияға сутектік байланыс арқылы ұшырайды деп қорытынды жасадық.

*Институт химических наук им.А.Б. Бектурова
Лаб. синтеза полимеров* *Поступила 30.10.2008 г.*