

Комплексная технология ингибирования битумных изоляционных материалов с целью уменьшения техногенного воздействия на экологию

А.Ф. Кемалов

д.т.н., ведущий научный сотрудник,
профессор, заведующий кафедрой¹
kemalov@mail.ru

Р.А. Кемалов

к.т.н., старший научный сотрудник, доцент¹
kemalov.ruslan@gmail.com

¹Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

Изучено влияние элементной серы как пластификатора на процессе ингибирования битум-полимерного пленкообразователя.

Материалы и методы

Физико-механические свойства битумных изоляционных материалов, катализ, экологический мониторинг, изоляционные материалы, ингибирование.

Ключевые слова

нефтяные дисперсные системы, пленкообразующие вещества, нефтехимия, термопластичные смолы, сера, пигменты, физико-механические и изолирующие характеристики покрытий

Согласно современным представлениям, полимер-битумная композиция (ПБК) — дисперсия полимеров с битумом. Получение пленкообразователей [1, 2, 3], т. е. совмещение битума 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 битума.

Для оценки защитных свойств полимеров: дивинил-стирольного термоэластопласта (ДСТ), низкомолекулярного СЭВа (НМС), полициклопентадиена (ПЦПД), атактического полипропилена (АПП), были приготовлены образцы битумных изоляционных материалов (БИМ) [4].

Данные таб. 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 при 5 и 7 час. воздействия в растворе электролита, когда протекает пассивация поверхности подложки, изолированной БИМ. Вместе с этим необходимо проведение пластификации БИМ и исключения, таким образом, окислительной деструкции. Вводимые пластификаторы в состав БИМ ослабляют энергии межмолекулярных взаимодействий в макроассоциатах битума, значительная часть которых разрушается и включается по принципу внутримицеллярной или надмицеллярной сольubilизации в мицеллярную структуру ингибитора. Механизм действия пластификаторов заключается в повышении подвижности отдельных молекул или сегментов макромолекул полимеров, находящихся в устойчивом статическом состоянии, за счет ослабления их молекулярных взаимодействий, либо в повышении подвижности ассоциатов (пачек) макромолекул за счет ослабления межфазовых взаимодействий или понижения степени кристалличности.

Вышеперечисленными свойствами и предъявляемым требованиям обладает элементная сера, которая 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. В первом случае, очевидно, это должно быть

связано с тем, что ингибитор не сможет распространиться в дисперсионной среде БИМ, и будет играть роль «шарниров при сдвиге». Согласно исследованиям [4], показано, что для исключения окислительной деструкции ПБК вводятся серосодержащие соединения, способные разлагать гидроперекиси, что приводит в дальнейшем к пластификации ПБК. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено увеличение межплоскостного расстояния в асфальтосмолистых веществах, которое фундаментально характеризует понятие «плотность упаковки конденсированных ароматических структур», таким образом, применение элементной серы как пластифицирующего агента БИМ существенно расширяет возможности их использования в различных условиях. Склонность битумных материалов к химическим превращениям зависит от их состава и, прежде всего, от наличия легкоокисляющихся групп и связей в молекулах. 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 «вырожденно разветвленному механизму». Подтверждением ингибирующего действия элементной серы является исследование полученных значений йодных чисел, которые свидетельствуют о характерном влиянии элементной серы в растворах полимеров. Установлено, что элементная сера взаимодействует с двойными связями полимеров, а также со свободными связями и радикалами, содержащимися в битуме. Для оценки защитных свойств, которые придает элементная сера при ее совмещении с БИМ, были приготовлены покрытия. Следует отметить, что сера вводилась в количестве до 3% мас. После распределения ее в полимерном растворе наносили на подложки, после чего на 5 суток проводили электрохимические исследования, результаты которых приведены в таб. 2.

Руководствуясь проведенными комплексными исследованиями, наиболее оптимальная концентрация элементной серы в составе пленкообразователей — 2,5% мас. Известно, что введение 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 покрытий, уменьшению внутренних

напряжений, увеличению модуля упругости, а также усилению адгезионно-прочностных свойств БИМ. Эффективным наполнителем, обладающим противокоррозионными характеристиками, может служить отработанный хром-алюминиевый катализатор ИМ-2201, выпускаемый по ТУ 38.103544-89. Количество пигмента и пленкообразователя рассчитывалось по методике [6].

Присутствие пигментов и наполнителей в органических покрытиях вызывает значительное изменение всех деформационно-прочностных свойств. Как правило, при введении пигментов увеличиваются внутренние напряжения, модуль упругости, прочность при растяжении, изгибе, ударе, истирании, твердость Пк. Это обусловлено возрастанием жесткости и ориентацией молекул пленкообразователя вблизи поверхности пигментных частиц при физико-химическом или химическом взаимодействии пигмента с пленкообразователем, а также эффектом армирования относительно мягких пленкообразователей более твердыми и жесткими частицами неорганических пигментов, образующих в Пк армирующую сетку. В большинстве случаев введение пигментов в пленкообразователи приводит к повышению изолирующей способности БИМ. Это обусловлено следующими причинами: 1. Увеличивается длина пути диффундирующих через Пк молекул агрессивных газов и жидкостей. 2. Происходит связывание коррозионно-активных газов (H₂S, SO₂, SO₃, Cl₂) и жидкостей за счет физико-химического или химического взаимодействия с пигментами. 3. Замедляется диффузия коррозионно-активных агентов вследствие уплотнения и ориентации пленкообразователя вблизи поверхности пигментных частиц при их взаимодействии с пленкообразователем.

В большинстве случаев взаимодействие пигментных частиц с молекулами пленкообразователя изменяет химические процессы, что приводит к ограничению подвижности молекул пленкообразователя вблизи поверхности пигментных частиц, уменьшению сегментарной подвижности макромолекул, увеличению их жесткости и повышению температуры стеклования пленкообразователя в этой области. Считается, что пигмент оказывает катализирующее влияние на пространственное превращение пленкообразователей. Такие эффекты имеют место в пленкообразователях при их наполнении оксидами металлов переменной валентности. В отдельных случаях взаимодействие между пигментом и пленкообразователем носит химический характер. Это имеет место при сочетании пигментов основного характера с пленкообразователями, содержащими карбоксильные группы, пигментов, генерирующих в Пк окисляющие или комплексообразующие ионы. Учитывая все перечисленные физико-химические факторы, оказывающие влияние на армирование органодисперсной структуры БИМ, в качестве пленкообразующей основы выбраны битумы, модифицированные с помощью ДСТ и НМС. Вместе с этим в процессе проведения исследований было обнаружено, что растворители ароматического основания для БИМ, выкипающие при температурах 150–160°C, влияют на адсорбцию, блокируя активные центры. Так ароматические УВ, кетоны, простые и сложные эфиры, имеющие основной характер, адсорбируются

Наименование полимеров/ концентрация, % мас.		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
	8	-333	-173	-131	-124	-124
	10	-268	-178	-139	-213	-198

Таб. 1 — 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

Таб. 2 — Изменение потенциала металла по отношению к стандартному водородному электроду от времени

ОСП/ Выдержка, сутки	Твердость ГОСТ 5233-89 (ISO 1522- 73), усл. ед.		Изгиб ГОСТ Р 50500-93, баллы		Твердость ISO 15184, баллы		Адгезия ГОСТ 31149- 2014, баллы		Адгезия ISO 4624, кгс/см ²	
	3	7	3	7	3	7	3	7	3	7
Пигментированные БИМ, модифицированные ДСТ										
0,69	0,2626	0,3050	1	2	0	0	1	1	1	2
0,56	0,2953	0,3125	1	1	1	1	1	1	2	3
0,4	0,3209	0,3546	1	1	2	2	1	1	3	5
0,24	0,3256	0,3121	1	1	2	2	1	1	5	7
0,12	0,3674	0,3807	1	1	2,5	2,5	1	1	7	9
Пигментированные БИМ, модифицированные НМС										
0,69	0,3659	0,3533	3	2	0	0	1	1	1	2
0,59	0,5193	0,5176	2	1	1	1	1	1	2	4
0,46	0,5080	0,4588	1	1	2	2,5	1	1	3	7
0,31	0,4625	0,3529	1	1	2	2,5	1	1	5	8
0,2	0,2920	0,2945	1	1	2,5	3	1	1	7	10

Таб. 3 — Анализ физико-механических свойств БИМ

на кислотных центрах. В качестве пигментов наполнителя исследовался порошок отработанного катализатора ИМ-2201, обладающий сферической структурой зерна. Выбор данного пигмента — наполнителя, обуславливается рядом причин:

1. наличие металлов переменной валентности, выполняющих роль активаторов процесса отверждения;
2. агрегативная устойчивость частиц, способствующая высокой механической прочности Пк;
3. придание БИМ декоративных свойств.

Анализ физико-механических свойств пигментированных БИМ представлен в таб. 3.

Итоги

По проведенным физико-механическим и электрохимическим исследованиям пигментированных БИМ модифицированных полимерами и ингибированных элементарной серой установлено, что полимеры являются важной составляющей битумного пленкообразователя, т.к. значительно повышаются

твердость и адгезия покрытий.

Выводы

В данной работе установлены закономерности изменения физико-механических и изоляционных свойств БИМ при совмещении с пигментами и наполнителями. Проведены расширенные лабораторные испытания по оценке качественных характеристик, наполненных БИМ с положительными результатами. Проведенными исследованиями осуществлена оценка ингибирующей способности элементарной серы в роли наполнителя полимерных материалов с целью уменьшения техногенного влияния на экологию.

Список используемой литературы

1. Кемалов, Р.А. Кемалов А.Ф. Пигментированные битумные изоляционные лакокрасочные материалы: состав, свойства, применение // Экспозиция Нефть Газ. 2009. №1. С. 14–16.

2. Кемалов А. Ф., Кемалов Р. А. Исследование дисперсного состояния полимерных систем с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов // Химия технология топлив и масел. 2012. №5. С. 3–7.
3. A.F. Kemalov, R.A. Kemalov Relationship Between the Structural-Group Composition and Physicochemical Properties of Insulating Primers for the Protection of Oil and Gas Equipment. World Applied Sciences Journal, 2013, issue 23 (7), pp. 892–897.
4. Кемалов Р.А. Модифицированные специальные битумы и лакокрасочные материалы на их основе. Казань. 2003. 20 с.
5. Кемалов, А.Ф. Кемалов А.Ф. Научно-практические основы физико-химической механики и статистического анализа дисперсных систем. Казань: КГТУ. 2008. 472 с.
6. Кемалов Р.А. Кемалов А.Ф. Защитные лакокрасочные покрытия на основе продуктов нефтехимического сырья. Казань: КГТУ. 2008. 178 с.

ENGLISH

ECOLOGY

UDC 504.06

Complex inhibition technology of bituminous insulating materials for the purpose of reduction of technogenic influence on ecology

Authors:

Ruslan A. Kemalov — candidate of technical sciences, senior research associate, associate professor¹; kemalov.ruslan@gmail.com

Alim F. Kemalov — doctor of engineering, leading researcher, professor, head of the department¹; kemalov@mail.ru

¹Department of high-viscosity oil and the natural bitumens, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Abstract

Influence of element sulfur as softener on process of inhibition bitumen polymeric filming agent is studied.

Materials and methods

Physic mechanical properties of bituminous insulating materials, catalysis, ecological monitoring, insulating materials, inhibition.

Results

On carried out physic mechanical and electrochemical researches of the

pigmented BIM modified by polymers and inhibited element sulfur it was established that polymers are an important component of bituminous filming agent since the hardness and adhesion of coverings considerably increasing.

Conclusions

In this work consistent patterns of change physicomechanical and the BIM insulating properties are determined at combination with pigments and fillers. Expanded laboratory researches according to the

qualitative characteristics filled with BIM with positive results are carried out. The assessment of the inhibiting ability of element sulfur as a filler of polymeric materials for the purpose of reduction of technogenic influence on ecology is carried out by the conducted researches

Keywords

oil dispersion systems, film-forming substances, petrochemistry, thermoplastic pitches, sulfur, pigments, physic mechanical and isolating characteristics of coverings

References

1. Kemalov, R.A. Kemalov A.F. *Pigmentirovannye bitumnye izolyatsionnye lakokrasochnye materialy: sostav, svoystva, primeneniye* [Pigmented bituminous insulating paints and varnishes: structure, properties, application]. Exposition Oil Gas, 2009, issue 1, pp. 14–16.
2. Kemalov A. F., Kemalov R. A. *Issledovanie dispersnogo sostoyaniya polimernykh sistem s tsel'yu polucheniya vysokokachestvennykh bitum-polimernykh materialov* [Research of a disperse condition of polymeric systems for the purpose of receiving high-quality bitumen - polymeric materials]. Chemistry technology of fuels and oils, 2012, issue 5, pp. 3–7.
3. A.F. Kemalov, R.A. Kemalov Relationship Between the Structural-Group Composition and Physicochemical Properties of Insulating Primers for the Protection of Oil and Gas Equipment. World Applied Sciences Journal, 2013, issue 23 (7), pp. 892–897.
4. Kemalov R.A. *Modifitsirovannye spetsial'nye bitумы i lakokrasochnye materialy na ikh osnove* [The modified special bitumens and paints and varnishes on their basis]. Kazan, 2003, 20 p.
5. Kemalov, A.F. Kemalov A.F. *Nauchno-prakticheskie osnovy fiziko-khimicheskoy mekhaniki i statisticheskogo analiza dispersnykh sistem* [Scientific and practical bases of physical and chemical mechanics and statistical analysis of disperse systems]. Kazan: Kazan State Technology University, 2008, 472 p.
6. Kemalov R.A. Kemalov A.F. *Zashchitnye lakokrasochnye pokrytiya na osnove produktov neftekhimicheskogo syr'ya* [Protective paint and varnish coverings on the basis of products of petrochemical raw materials]. Kazan: Kazan State Technology University, 2008, 178 p.