

А.М. Рипка, Я.А. Середницький, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх, Т.О. Ворончак

МОДИФІКАЦІЯ НАФТОБІТУМНИХ МАСТИКОВИХ ПОКРИТТІВ НАФТОПОЛІМЕРНИМИ СМОЛАМИ

Національний університет “Львівська політехніка”

Державне підприємство інженерний центр „Техно-ресурс” Національної Академії наук України

Метою роботи є вивчення можливості модифікації нафтових бітумів нафтополімерними смолами (НПС), одержаними каталітичною олігомеризацією олефіновісних фракцій.

Вступ

На думку фахівців [1], для антикорозійного захисту магістральних трубопроводів, діаметром до 820 мм, ефективними в найближчому майбутньому залишаться нафтобітумні мастикові покриття (ПК) гарячого нанесення. Їх переваги полягають: у дешевизні сировини; простоті виготовлення і нанесення; достатньо надійному захисті від дії корозійних середовищ впродовж тривалого періоду експлуатації.

Недоліки нафтобітумних ПК — недостатня теплостійкість, атмосферостійкість, біостійкість і водостійкість, — найчастіше усуваються введенням мінеральних і полімерних наповнювачів, пластифікаторів і спеціальних модифікаторів, серед яких науково-практичний інтерес становлять нафтополімерні смоли (НПС), продукти термічної чи каталітичної олігомеризації ненасичених сполук, що містяться у побічних продуктах піролізу вуглеводневої сировини.

Зокрема, слід очікувати, що введена в нафтобітумну матрицю НПС буде сприяти підвищенню температури розм'якшення та покращенню фізико-хімічних властивостей. Відомо, що низька температура розм'якшення нафтобітумних ПК обмежує верхню температурну межу експлуатації заізолюваного трубопроводу.

Зокрема, з метою покращення ізоляційних, механічних і в'язко-еластичних властивостей бітумних смол, їх застосовують сумісно з поліолефінами, переважно у кількості до 10 мас.%. З поліолефінів найчастіше використовують поліетилен, поліпропілен, а також їх кополімери. Бітумно-поліолефінові композиції у суміші з натуральними наповнювачами та іншими додатками використовують як [2]: покриття доріг; покрівельні мастикові та рулонні матеріали; будівельні мастики; ізоляційні покриття трубопроводів. При виготовленні ПК для доріг доцільно використовувати нафтові бітуми у формі полімербітумних композицій. Як полімерні модифікатори найчастіше використо-

вують синтетичні каучуки, термопласти, полімерні воски, а також НПС [3].

З врахуванням фізико-хімічних показників НПС, описаних в роботах [4,5], можна зробити висновок, що НПС можуть використовуватись як ефективні добавки до нафтових бітумів. Так як одним з ціноутворюючих факторів виробництва нафтобітумних покриттів є вартість полімерних модифікаторів, тому використання НПС є вигідним, оскільки остання відноситься до найдешевших продуктів. Використання НПС, синтезованих каталітичною олігомеризацією мономерів є перспективним, так як технологія одержання таких смол передбачає використання дешевих і доступних каталізаторів, температура процесу 273–343 К, тривалість — 0,45–3,0 год; гнучкість технології, зокрема температуру розм'якшення можна регулювати зміною умов ведення процесу; для синтезу НПС можна використовувати легкі (C_4 – C_5) і середні (C_8 – C_9) фракції РПП; в процесі виробництва відсутня стадія відмивання каталізатора.

Вихідні матеріали

Як сировину використовували бітум нафтовий будівельний марки БН 70/30 (ГОСТ 6617-76) з наступними характеристиками:

Глибина проникнення голки при 298 К 0,1 мм	25
Температура розм'якшення, К	344
Розтяг при 298 К, см	6,15
Розчинність, %	99,65
Зміна маси після прогрівання, %	0,32
Температура спалаху, К	551
Масова частка води, %	Відсутня

Як модифікатор була вибрана НПС, одержана каталітичною коолігомеризацією фракцій C_5 і C_9 з такими показниками: густина коолігомеризату 957 кг/м³; вихід смоли — 42,46 мас.%; бромне число — 28,87 гBr₂/100 г; молекулярна

маса – 857; колір – 100 мг J₂/100 см³; температура розм'якшення – 340 К. Вибір цієї НПС зумовлений тим, що вона у вуглеводневому ланцюзі містить як аліфатичні, так і ароматичні фрагменти.

Методики експерименту

Модифікацію нафтобітуму здійснювали в металічному реакторі з перемішуючим пристроєм ємністю 0,3–1,5 л (залежно від завантаження вихідних компонентів). Реактор поміщали у термостатовану баню з термостабільним носієм (силіконовим мастилом). Наважку будівельного бітуму (БН-70/30) розплавляли при температурі 373–393 К, перемішували впродовж 10–15 хв і вводили модифікуючий компонент (НПС). Гомогенізація реакційної суміші відбувалася при постійному перемішуванні і температурі 393–443 К впродовж 1,5–2,0 год. Модифікатор, коолігомерну НПС, вводили у кількості 2–10 мас.% бітуму БН70/30. По закінченні модифікації визначали дуктильність, пенетрацію, температуру розм'якшення, бромне число (визначали за методикою, описаною в літературі [6]), вміст гель-фракції (екстракцію попередньо подрібнених плівок ацетоном в апараті Сокслета впродовж 0,5 год [7,8]), водопоглинання та стійкість у корозійних середовищах – в 10% розчині NaOH, 10% розчині CH₃COOH і 10% розчині H₂SO₄ (зміни маси плівок після їх витримання протягом певного часу в дистильованій воді та корозійних середовищах [7–9]).

Експериментальні результати та їх обговорення

Результати визначення основних характеристик нафтобітумних матеріалів показали (таблиця), що введення НПС сприяє підвищенню розтягу від 6,15 до 9,6 см і пенетрації від 25 до 32 од. Максимальна пенетрація (32 од.) характерна для композицій IV і V, в яких вміст коолігомерних НПС становить 6,0 і 8,0 мас.%, відповідно. При модифікації нафтобітуму БН 70/30 НПС спостерігалось збільшення температури розм'якшення композиції від 344 К до 353 К, ненасиченість нафтобітумних композицій при цьому змінюється незначно (від 32,6 до 26,48 гBr₂/100 г). Відомо, що одним з найважливіших процесів є зшивання полімерів. При цьому змінюються властивості високомолекулярних сполук, головним чином, фізичні [10].

Оскільки модифікація нафтобітумних покриттів призводить до збільшення температури розм'якшення, то, очевидно, що при сплавленні двох компонентів має місце зшивання (структурування) кінцевого продукту (композиції). Показником, що підтверджує сумісне структурування БН 70/30 з НПС є вміст гель-фракції.

Порівнюючи немодифікований нафтобітум БН 70/30 з нафтобітумними композиціями, що містять від 2 до 10 мас.% НПС, бачимо (див. табл.), що введення НПС значно підвищує вміст гель-фракції. Для БН 70/30 вміст нерозчинних речовин становить 50,76 мас.%, для нафтобітумної композиції з вмістом НПС 2–71,64 мас.%

Згідно з літературними даними [10], у даному випадку відбувається структурування за механізмом гетерозшивання. Максимальний вміст гель-фракції (97,3 мас.%) характерний для композиції VI, що містить 10 мас.% НПС. Тобто, ми спостерігаємо високий ступінь структурування, що свідчить про утворення нового композиційного матеріалу.

Захисні покриття підземних трубопроводів експлуатують при постійній дії ґрунтових вод. Тому, водостійкість покриттів значною мірою визначає термін їх стійкості. Результати вивчення кінетики водопоглинання бітумних композицій надані на рис. 1.

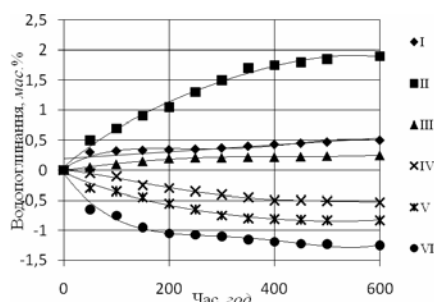


Рис. 1. Кінетика зміни маси нафтобітумних композицій у дистильованій воді

В інтервалі часу 0–320 год зростання маси зразків проходить через максимум, надалі коливання маси зменшувались і стабілізувались. Найменше водопоглинання характерне для композиції III, де вміст НПС становить 4 мас.%

Для зразків нафтобітумних композитів IV, V, VI спостерігалась втрата маси зразків. Це яви-

Характеристики нафтобітуму модифікованого коолігомерною НПС

Характеристики	Вміст НПС у нафтобітумній композиції, мас.%					
	0	2	4	6	8	10
Композиція	I	II	III	IV	V	VI
Дуктильність	6,15	6,25	7,85	8,10	9,60	9,10
Пенетрація	25,00	30,14	30,33	32,00	32,00	29,00
Температура розм'якшення, К	344	341	342	348	351	353
Бромне число, гBr ₂ /100 г	0,50	32,60	32,29	31,75	30,37	26,48
Вміст гель-фракції, мас.%	50,76	71,64	78,60	86,03	93,70	97,53

ще можна пояснити, виходячи з молекулярної будови нафтового бітуму, який є складною колоїдною системою і має коагулярну структуру. Молекули олігомерів НПС суміщені з бітумом, частково можуть розчиняти в собі мастила, утворюючи зовнішній шар міцел. При цьому порушується рівновага колоїдної системи, зменшується її гідрофобність, що призводить до зменшення міцності бітумної матриці. Внаслідок цього відбувається вимивання компонентів системи.

Для встановлення впливу вмісту НПС на хімічну стійкість нафтобітумних композицій, досліджували зразки покриттів у лужному та кислому середовищах, результати досліджень надані на рис. 2–4.

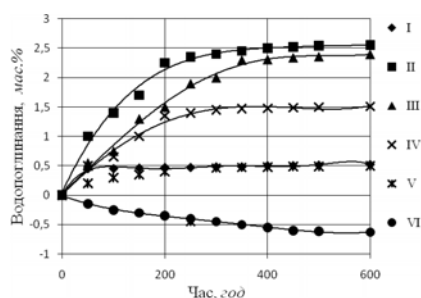


Рис. 2. Кінетика зміни маси нафтобітумних композицій у 10%-ному розчині NaOH

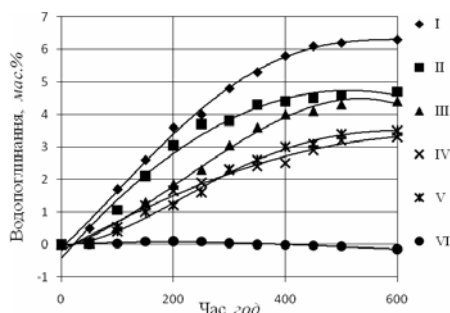


Рис. 3. Кінетика зміни маси нафтобітумних композицій у 10%-ному розчині CH₃COOH

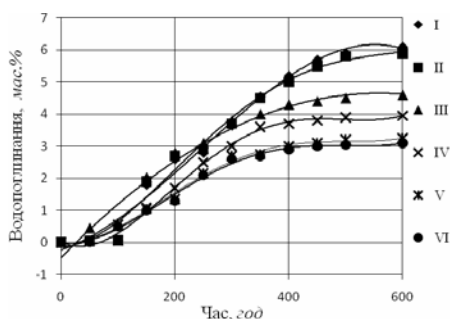


Рис. 4. Кінетика зміни маси нафтобітумних композицій у 10%-ному розчині H₂SO₄

Як видно з рис. 2, найбільший показник водопоглинання у лужному середовищі характерний для композицій II та III (2,6 і 2,4 мас.%)

НПС). Найменша зміна маси зразка спостерігається для композиції V і становить 0,5 мас.%. При вмісті 10 мас.%. НПС у нафтобітумній мастиці (композиція VI) спостерігається вимивання зразка.

Вплив кислотного середовища на бітумні композиційні покриття немодифіковані та модифіковані – значний. Проте, як видно з рис. 3, 4 водопоглинання при збільшенні вмісту модифікатора зменшується (6,3–6,1 для немодифікованого бітуму і (3,1)–(–0,1) для модифікованого). Найкращі показники стійкості у розчинах оцтової та сірчаної кислот є у композицій V і VI.

З вищезазначеного можна констатувати, що при модифікації нафтобітумних композицій НПС спостерігається покращення експлуатаційних властивостей композицій, зокрема стійкості у водному, лужному та кислих середовищах.

Висновок

Таким чином на основі здійснених досліджень можна констатувати: введення у бітум модифікатора – НПС, – призводить до утворення композиційного матеріалу з покращеними фізико-механічними та фізико-хімічними показниками.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ярослав Середницький. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті. – Львів, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, 1999. – 239 с.
2. Le gume impermeabilizzazione con polimeri termoplastici associati al bitumen / S. Piazza, A. Ascozzi, F. Balestrazzi, Migliozi // Poliplast e plast. zinfazz. – 1979. – Vol.27. – № 257. – P.91-102.
3. Novophalt: a modification of bituminous binder by polyolefins // Highways+Public. Zinfozz. – 1982. – Vol.50. – № 1866. – P.9-11.
4. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутев Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
5. Slezynghier W. Anwendung einiger Abfalldymere und gummi vulcanisate in asphalt – und teermischungen // Plaste und kaustchek. – 1982. – Vol.29. – № 9. – P.539-542.
6. Одобашян Г.В., Швець В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии органического нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 239 с.
7. Практикум по химии и физике полимеров / Авакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В. Куренков В.Ф. // Ред. Куренкова В.Ф. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
8. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Ред. Кабанова В.Ф. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
9. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
10. Братичак М.М., Сікорський Р.Т. Основи синтезу і реакційної здатності високомолекулярних сполук: навч. посібник. – Львів: В-во НУ "Львівська політехніка", 2003. – 340 с.

Надійшла до редакції 30.01.2012