

29. Teslja, O. P. ICh-spektrioskopichni doslidzhennja vzajemodii' kompozycji' ekonat z kolagenom hromovanoi' dermy [Text] / O. P. Teslja, O. R. Mokrousova, O. V. Kovtunenکو, V. J. Buhars'kyj // Visnyk Kyi'vs'kogo nacional'nogo universytetu tehnologij ta dyzajnu. – 2009. – Vol. 6. – P. 95–99.
30. Tarasovich, Ju. I. Adsorbicija na glinistyh mineralah [Text] / Ju. I. Tarasovich, F. D. Ovcharenko. – Kyiv: Naukova dumka, 1975. – 351 p.
31. Danylkovych, A. G. Praktikum z himii' i tehnologii' shkiry ta hutra [Text] / A. G. Danylkovych. – Kyiv: Feniks, 2006. – 340 p.
32. Gouldstejn, Dzh. Rastrovaja jelektronnaja mikroskopija i rentgenovskij mikroanaliz [Text] / Dzh. Gouldstejn, D. N'juberi, P. Jechlin, D. Dzhoj, Ch. Fiori, Je. Lifshin; per. s angl. R. S. Gvozdovery, L. F. Komolovoj. – Moscow: Mir, 1984. – Vol. 1. – 343 p.; Vol. 2. – 351 p.
33. Danylkovych, A. G. Vlastyvosti nitroceljuloznych plivok modyfikovanyh alkilkarboksjetanolaminom [Text] / A. G. Danylkovych, N. V. Omel'chenko, A. S. Brai'lko // Problemi legkoj u tekstyl'noj promishlennosti Ukraini. – 2010. – Vol. 1. – P. 12–15.
34. Stirtz, T. Treatise of Collagen [Text] / T. Stirtz // Leder und Hautemarkt. – 1975. – Vol. 26, Issue 9. – P. 155–168.
35. Mihajlov, A. N. Himija i fizika kollagena kozhnogo pokrova [Text] / A. N. Mihajlov. – Moscow: Legkaja ind., 1980. – 232 p.

**Опрацьовано основні закономірності модифікації бітумних композитів нафтополімерними смолами (НПС). Встановлено, що введення НПС до ізоляційного нафтового бітуму покращує протикорозійні характеристики захисного покриття для підземних трубопроводів. Досліджено адгезійну міцність нафтобітумних покриттів. Показано, що створені на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3 композиції, модифіковані коолігомерними темними НПС, володіють підвищеними протикорозійними характеристиками та проявляють біостійкість до дії корозійно небезпечних ґрунтових сульфатвідновних бактерій роду *Desulfovibrio desulfuricans***

**Ключові слова:** нафтополімерні смоли, модифікація, нафтобітумні композити, захисні покриття, адгезія, інгібувальні властивості, ґрунтові бактерії

**Установлены основные закономерности модификации битумных композитов нефтеполимерными смолами (НПС). Установлено, что введение НПС в состав изоляционного нефтяного битума улучшает антикоррозионные свойства защитного покрытия для подземных трубопроводов. Исследована адгезионная прочность нефтебитумных покрытий. Показано, что созданные на основе битума изоляционного БНИ-IV-3 композиции, модифицированные соолигомерными темными НПС, обладают повышенными противокоррозионными характеристиками и проявляют биостойкость к действию коррозионно опасных грунтовых сульфатвосстанавливающих бактерий рода *Desulfovibrio desulfuricans***

**Ключевые слова:** нефтеполимерные смолы, модификация, нефтебитумные композиты, покрытия, адгезия, ингибиторные свойства, почвенные бактерии

УДК 678.747+ 678.76+678.67.08:544.478

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.65483

## ДОСЛІДЖЕННЯ БІОСТІЙКОСТІ ЗАХИСНИХ ІЗОЛЯЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ, МОДИФІКОВАНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИМИ СМОЛАМИ

І. Є. Никулишин

Доктор технічних наук, доцент\*

E-mail: nk\_iren@ukr.net

З. Г. Піх

Доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри\*

E-mail: pikh@polynet.lviv.ua

С. О. Гнатуш

Кандидат біологічних наук,  
професор, завідувач кафедри

Кафедра мікробіології

Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Михайла Грушевського, 4, м. Львів, Україна, 79005

E-mail: gnatuk88@ukr.net

З. Я. Гнатів

Кандидат технічних наук, асистент  
Кафедра хімічної інженерії\*\*

E-mail: zorchyk@gmail.com

Р. Т. Чайківська

Кафедра технології органічних речовин\*\*

E-mail: ruslana.chaikivska.xt2013@lpnu.ua

\*Кафедра технології органічних продуктів\*\*

\*\*Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

### 1. Вступ

З метою покращення ізоляційних, механічних і в'язкоеластичних властивостей бітумів, їх застосову-

ють сумісно з поліолефінами (поліетиленом, поліпропіленом) у кількості до 10 % мас. З міркувань здешевлення бітумних композицій спостерігається тенденція використання відходів олефінів [1–6].

Водночас, проблема захисту металів від корозії потребує постійної уваги вчених і промисловців, адже корозійні втрати металофонду складають від 10 до 20 % річного виробництва сталі. Особливе значення має розроблення інгібіторів корозії, ефективних в агресивних середовищах, у тому числі з бактеріальною сульфатредукцією, у складі лакофарбових та полімерно-бітумних покриттів [7].

У зв'язку із збільшенням техногенного навантаження на підземні комунікації набуло актуальності з'ясування участі бактерій у процесі корозії теплотехнічних та комунікацій [8–10]. Основними збудниками корозії сталевих трубопроводів є сульфатвідновлювальні бактерії, які можуть брати безпосередню участь у електрохімічному процесі. В агресивних ґрунтах ці мікроорганізми проявляють високу корозійну активність, як до металу, так і до покриттів [11–18].

Актуальність роботи у вказаному напрямі є науковою та прикладною проблемою, вирішення якої вимагає створення нових високоефективних композицій для захисту сталі. Напрямок для її вирішення – це моделювання заданих властивостей покриттів шляхом комбінування структурних компонентів сировини.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для того, щоб захисні покриття ефективно виконували свої функції, вони повинні відповідати основним вимогам: стійкість до дії ґрунтових мікроорганізмів і хімічних реагентів, високий електроопір, механічна та адгезійна міцність, довговічність, стійкість до ультрафіолетового та теплового старіння, легкість нанесення тощо [18, 19].

Враховуючи загальне зростання обсягів трубопроводів, прокладених в обводнених, засолених, мікробіологічно активних, а також техногенно забруднених ґрунтах України, до сучасних нафтобітумних мастикових матеріалів висувані підвищені вимоги щодо ізоляційних і протикорозійних властивостей [19–21]. Практика протикорозійного захисту підземних магістральних газонафтопроводів в Україні показала переважне застосування композиційних покриттів, отриманих при модифікації нафтобітумних матриць з отриманням бітумно-полімерних в'язучих із покращеними теплостійкістю та пружно-деформаційними властивостями [9, 20, 21].

З метою запобігання руйнування елементів конструкцій під дією механічних деформацій, експлуатаційних навантажень, корозійноактивних середовищ використовують зміцнювані покриття, захисні властивості яких залежать, насамперед, від адгезійної міцності [22].

До недоліків композицій, використаних для виробництва ізоляції мереж, належать: низька тепло-, атмосферо-, біостійкість, незадовільна адгезія покриттів [23]. Як показано у працях [1, 9, 20, 21, 24], підвищення вимог до якості бітумів вимагають детальнішого та всебічного вивчення їх властивостей і особливо складу нафтобітумних композитів.

Відомо, що ізоляційні покриття підземних споруд піддаються мікробіологічній або біокорозії, спричиненій ґрунтовими мікроорганізмами та корозійною активністю ґрунтів. Мікробіологічна корозія є однією

з причин утворення піттинів під продуктами корозії в ґрунтах підвищеної корозійної активності (солончаки, болотні, замулені ґрунти, ділянки перспективного зрощування) [17, 19]. Встановлено, що основним чинником біопшкоджень в умовах підземного середовища є асоціати денітрифікувальних, вуглеводне-окиснювальних, сульфатредукуючих бактерій та плісневих грибів роду *Aspergillus* [25–28]. Основною причиною корозії підземних магістральних трубопроводів і металоконструкцій є дифузійне проникнення ґрунтових вод з розчиненими у них корозійно активними іонами та мікробіологічно активними складовими (бактеріями та плісневими грибами) на поверхню сталей з недостатньо ефективними покриттями. В результаті мікробної деструкції захисного ізоляційного покриття відбуваються зміни фізико-механічних властивостей матеріалів, зменшується їх міцність, погіршуються адгезійні характеристики, внаслідок чого втрачається основна функція покриттів – захист металу від корозії [18, 22, 24].

Тому проблема біодеградації захисних ізоляційних покриттів – це важлива еколого-технологічна проблема, яка на сьогодні залишається актуальною і вимагає проведення додаткових наукових досліджень. Згідно із сучасними уявленнями процес мікробіологічної корозії локалізується у місці контакту бактерій та металу, тобто у біоплівці, утвореній на його поверхні. Він є накопиченням клітин бактерій і продуктів їх метаболізму [13–17, 27]. Біоплівка – це угруповання мікроорганізмів, здатних прикріплюватись, метаболізувати й утворювати асоціативні колонії з іншими організмами. Вона розглядається як високопорядкована, здатна до самоорганізації біологічна структура, діяльність якої спрямована на оптимізацію своїх життєвих функцій. Клітини мікроколоній зростають у екзополімерному матриці, пов'язаному з поверхнею, у товщині якого накопичуються продукти взаємодії бактерій з металами у вигляді біомінералів [27]. Отже, необхідно вживати спеціальні заходи з усунення причин локалізації корозії та контролювати біокорозійні чинники. Відтак, корозію металу у ґрунті слід розглядати не лише як електрохімічний, а й як біоелектрохімічний процес, враховуючи біологічний фактор.

Аналіз [7, 28] показав невирішені дослідницькі завдання: відсутність системного підходу до створення антикорозійних покриттів із заданим комплексом показників; недостатню кількість інгібіторів для захисту від мікробної та кислотної корозії; зниження ефективності протикорозійного захисту мереж внаслідок адаптації корозійно небезпечних мікроорганізмів до дії інгібіторів.

У зв'язку з цим, значний інтерес становить подальше вирішення проблем, пов'язаних із створенням композицій ізоляційних біостійких покриттів для захисту підземних трубопроводів, які б володіли підвищеними протикорозійними характеристиками та проявляли біостійкість до дії мікроорганізмів в ґрунтах різної корозійної активності. Вищезазначене визначає доцільність досліджень, необхідних для передбачення заходів щодо запобігання негативного впливу сульфатвідновлювальних бактерій на комунікації та розробки ефективних методів протикорозійного захисту.

Водночас, недоліками бітумних ізоляційних покриттів є їх висока вартість, зменшити яку можливо

за рахунок використання модифікаторів – нафтополімерних смол (НПС) – продуктів каталітичної коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у побічних продуктах піролізу вуглеводневої сировини.

#### Мета та задачі досліджень

Метою роботи є дослідження антикорозійних характеристик та біостійкості захисних ізоляційних покриттів, модифікованих нафтополімерними смолами.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- провести системні комплексні дослідження фізико-хімічних, електроізоляційних, протикорозійних характеристик захисних покриттів на основі бітуму ізоляційного;

- визначити адгезійну міцність нафтобітумних покриттів;

- встановити вплив структури модифікатора на властивості композитів;

- дослідити мікробіологічну стійкість композицій до дії ґрунтових мікроорганізмів.

#### 4. Матеріали та методи досліджень адгезійних властивостей та мікробіологічної стійкості нафтобітумних ізоляційних композицій

Одержання модифікованих нафтобітумних композицій здійснено відповідно до [29]. По завершенні модифікації визначали температуру розм'якшення композицій ( $T_{розм.}$ ), їхнє водопоглинання та стійкість до агресивних середовищ, penetрацію та дуктильність відповідно до описаного у працях [3, 29, 30]. Композитні покриття формували на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3 з наступними характеристиками: температура розм'якшення – 338 К; penetрація – 35 (0,1) мм; дуктильність – 4,0 см; водонасичення за 24 год. – 0,1 % мас.

Корозійні дослідження проведено волюмометричним та електрохімічним методами [18].

Міцність адгезійного з'єднання (адгезію до заґрунтованої сталі), адгезійну міцність склеювання полімерних стрічок  $\sigma_{анс}$  до металевої поверхні пластини з нанесеним шаром нафтобітумного композиту (адгезію стрічки до мастики), визначену за методом відшарування, та адгезійну міцність клейового з'єднання  $\sigma_{апл}$  при зсуві металевих пластин, вкритих шаром нафтобітумного композиту (адгезія нафтобітумного композиту до заґрунтованого металу), визначено та розраховано відповідно до [29].

Випробування нафтобітумних мастик на мікробіологічну стабільність здійснювали згідно методики [13–17]. Для вивчення антикорозійних властивостей нафтобітумних композицій за умов мікробної корозії використано чисту культуру бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6, як поживне середовище – водно-сольове нейтральне середовище Постгейта В, що є оптимальним для розвитку сульфатвідновлюючих бактерій.

*Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6 виділені та ідентифіковані на кафедрі мікробіології Львівського національного університету імені Івана Франка (Україна).

Культура депонована і зберігається у Депозитарії Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України.

Представники роду *Desulfovibrio* беруть участь у процесах біомінералізації та біокорозії металів [31–34]. Для роботи відібрані бактерії з максимальною корозійною активністю (високоагресивні). Мікроскопування колоній здійснювали за допомогою растрового скануючого електронного мікроскопу (CLSM 510 Carl Zeiss).

Для порівняння, за аналогічних умов, контролем було середовище Постгейта В без засівання мікроорганізмами. Усі досліджувані зразки витримувалися у повітряному термостаті при температурі 28–30 °С, за аеробних умов, впродовж трьох місяців. Після витримання у середовищі мікроорганізмів для зразків було визначено адгезію нафтобітумних композицій до сталі та адгезію клейового з'єднання при зсуві сталевих пластин.

#### 5. Результати досліджень протикорозійних характеристик та мікробіологічної стійкості нафтобітумних композицій

##### 5. 1. Дослідження біостійкості захисних ізоляційних покриттів

Актуальність проведених досліджень щодо створення нових композиційних матеріалів на основі попередньо синтезованих коолігомерних продуктів [35–37] обумовлена важливістю підвищення довговічності гідроізоляції трубопроводів та інших споруд за рахунок застосування надійного та технологічного матеріалу, здатного забезпечити їх тривалу експлуатацію.

Необхідність модифікації композицій, мастик та конструкційного зміцнення ізоляції в цілому пояснюється, насамперед, недоліками структури нафтобітумної матриці. Тип домінуючих в нафтобітумній матриці вуглеводних складових та їх молекулярну масу можна проілюструвати наступним чином [49]: парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні (молекулярна маса 300...2000 од.); смоли – 500...50 000 од.; асфальтени – 1000...100 000 од.

Доцільність використання НПС, синтезованих каталітичною коолігомеризацією мономерів, базується на перевагах вказаної технології [29], яка є найдешевшою за рахунок невисокої вартості каталізатора, економії теплоносіїв при температурах ведення процесів (343–373 К) та їхній тривалості (0,45...3,0 год.). Технологія каталітичної коолігомеризації вуглеводнів дає можливість варіювання у достатньо широких межах сировинної бази (використання легких ( $C_4$ – $C_5$ ), середніх ( $C_8$ – $C_9$ ) фракцій РПП, важкої смоли піролізу), параметрів процесу і, відповідно, властивостей отриманих смол, зокрема, температури розм'якшення, при цьому не використовуються дорогі та вибухонебезпечні ініціатори.

При використанні НПС як модифікатора нафтових бітумів стадії дезактивації каталізатора і видалення продуктів дезактивації не включають до технологічного процесу, так як: вміст каталізатора у реакційній суміші – невеликий (до 3,0 % мас., що становить 0,06...0,33 % мас. у нафтобітумній композиції) і прак-

тично не впливає на її експлуатаційні показники; використані каталізатори синтезу НПС одночасно можуть слугувати каталізаторами процесу окислення нафтового гудрону в процесі одержання композиції. Враховуючи вищезазначене, усунення стадії вилучення каталізатора істотно здешевлює і виробництво власне НПС, і модифікацію бітумів [29].

З метою підвищення адгезії ізоляційного покриття розроблено рецептури модифікованих нафтополімерними смолами бітумних композицій на основі ізоляційного нафтового бітуму БНІ-ІV-3: 0 – без модифікатора ( $T_{розм.} - 338\text{ K}$ ); I – на основі НПС, одержаної гомогенно-каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції  $C_9$  ( $T_{розм.} - 349\text{ K}$ ) [35]; II – на основі темної нафтополімерної смоли (ТНПС) на основі важкої смоли піролізу (ВСП) ( $T_{розм.} - 344\text{ K}$ ); III – коолігомерної темної (КТНПС) смоли, отриманої коолігомеризацією суміші компонентів ВСП із реакційноздатними ненасиченими вуглеводнями фракції  $C_9$  ( $T_{розм.} - 349\text{ K}$ ) [36]; IV – аліфатично-терпенової НПС ( $T_{розм.} - 345\text{ K}$ ) [37]. Оптична текстура нафтобітумних композицій II та III відображена на рис. 1. Оптимальна кількість введеного модифікатора (10 % мас.) встановлена на основі попередніх досліджень [30].

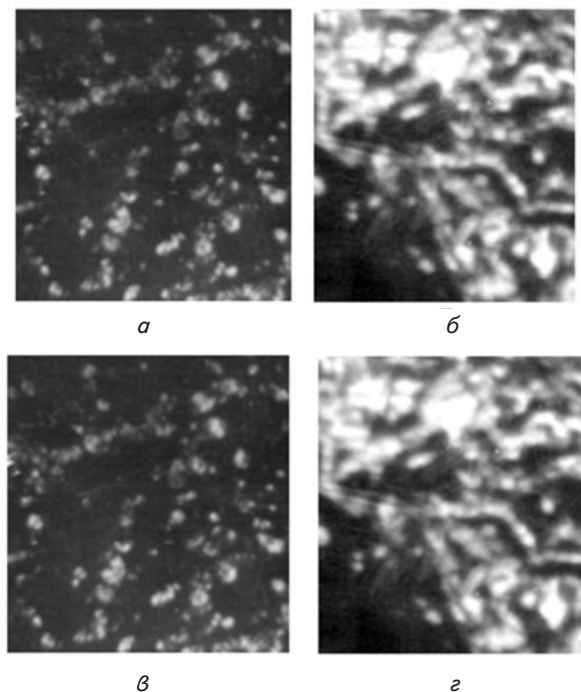


Рис. 1. Оптична текстура нафтобітумних композицій: а, в – II; б, з – III

Вибір модифікаторів ґрунтується на хімічному складі сировини для синтезу НПС: важка смола піролізу містить у своєму складі нафталін та його похідні (20,25 % мас.), поліциклічні та ароматичні вуглеводні (25,7 % мас., рис. 2).

Авторами праць [14, 15] показано, що нафталін і його похідні виявили токсичну дію відносно мікроорганізмів *Coptotermes formosanus* та *Candida pseudotropicalis*. Відомо також, що скипидар володіє

антисептичними властивостями. У роботі [12] показана наявність фунгіцидної активності скипидару відносно 14 видів міксоміцетів, які належать до родів *Aspergillus*, *Alternaria*, *Fusarium*, *Penicilium*, *Trichoderma*, *Chaetomium*, *Paecilomyces*.

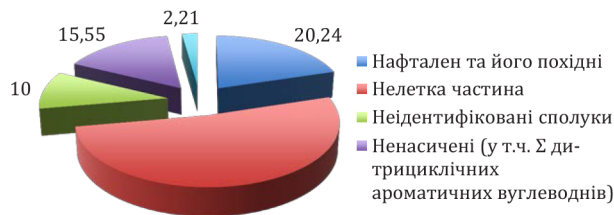


Рис. 2. Вуглеводневий склад важкої смоли піролізу, % мас.

Результати випробувань мікробіологічної стійкості та біоцидних характеристик (пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів) нафтобітумних композицій на основі бітуму ізоляційного БНІ-ІV-3 та коолігомерних нафтополімерних смол (КНПС) відображено у табл. 1. Після експонування зразків у середовищі бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6 та для контрольних проб (витримування без мікроорганізмів) було визначено адгезію нафтобітумних композицій до сталі та адгезію клейового з'єднання при зсуві сталевих пластин (табл. 1). Схема дослідів ґрунтується на порівнянні впливу середовища на досліджені зразки, а саме: нафтобітумні покриття витримувалися впродовж трьох місяців у середовищі Постгейта В без внесення бактерій та у їх присутності.

Електронно-мікроскопічні знімки клітин культур сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6 наведено на рис. 3.

За результатами досліджень встановлено, що при витримуванні зразків нафтобітумних композицій (0) без додавання модифікатора у стерильному середовищі Постгейта В їх адгезія до сталі зменшилася на 10,9 %. Величина адгезії нафтобітумного покриття до сталі композиції II не змінилася, а композиції IV знизилась на 2,4 %.

При витримуванні базового зразка нафтобітумного покриття (0) у стерильному середовищі Постгейта В з бактеріями *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6, його адгезія до сталі зменшилася на 26 %. За аналогічних умов, адгезійні властивості композиції III залишилися незмінними. Величина адгезії нафтобітумного покриття при зсуві металевих пластин (адгезія на розшарування) до та після витримування зразків у стерильному середовищі Постгейта В з бактеріями *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6 становить 0,99 МПа (табл. 1). А величина адгезії композиції (III) до заґрунтованої сталі навіть зросла на 0,38 %.

У присутності *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6 середовище Постгейта В змінює колір (чорніє) за рахунок утворення і нагромадження сульфідів заліза. Продуктування сірководню сульфатвідновлювальними бактеріями є свідченням їх корозійної агресивності. Біогенний сірководень, реагуючи з іонами заліза, утворює сульфід заліза, який може бути додатковим катодом, що підсилює перебіг електрохімічних процесів на металі [11].



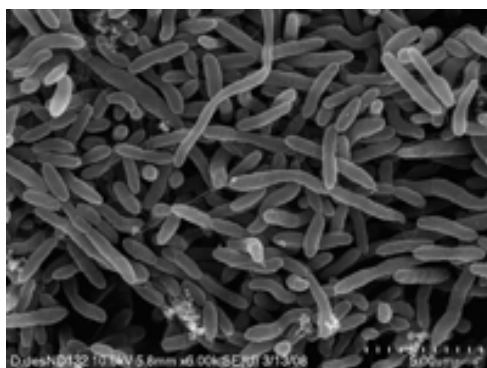


Рис. 3. Клітини сульфатвідновних бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* IMB K-6, електронно-мікроскопічні знімки

порушується рівновага взаємодії електростатично заряджених складових збалансованих систем.

Як показано в праці [38], колоїдна модель бітумів може бути представлена як колоїдна модель золь-бітум та гель-бітум (рис. 4):



- - асфальтени;
- - високомолекулярні вуглеводні;
- - ароматичні вуглеводні;
- - низькомолекулярні вуглеводні;
- - ароматичні вуглеводні;
- - ароматичні/нафтові;
- ^ - нафтові/аліфатичні;
- - насичені вуглеводні

Рис. 4. Колоїдна модель золь-бітум та гель-бітум

Таблиця 1

Адгезія нафтобітумних композицій до сталі ( $\sigma_{\text{агр}}$ ) та адгезія клейового з'єднання при зсуві заґрунтованих нафтобітумною композицією сталевих пластин ( $\sigma_{\text{апл}}$ )

№ п/п	Зразки, експоновані у середовищі без бактерій				Зразки, експоновані у середовищі з бактеріями <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> IMB K-6			
	Fa, Н	$\sigma_{\text{агр}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	Fa, Н	$\sigma_{\text{апл}}$ , МПа	Fa, Н	$\sigma_{\text{агр}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	Fa, Н	$\sigma_{\text{апл}}$ , МПа
0	480	1,06	780	0,56	396	0,88	756	0,55
II	1100	2,43	958	0,69	1095	2,42	959	0,69
III	1176	2,60	1369	0,99	1178	2,61	1373	0,99
IV	920	2,03	350	0,25	770	1,70	310	0,22

### 5. 2. Діелектричні та протикорозійні властивості покриттів, модифікованих нафтополімерними смолами

Отже, з результатів досліджень зрозуміло, що введення до складу нафтобітумних матеріалів модифікаторів веде до зміни їхніх діелектричних характеристик. Причини цього явища мають різну природу. Якщо модифікатор є пластифікатором, то спостерігається зміна частоти максимуму діелектричних втрат. При утворенні більш чи менш чітко вираженої границі розділу між складовими модифікованого композиту (внаслідок формування подвійного електричного шару Максвелла-Вагнера) виникають додаткові ємність (С) і провідність (G) [38].

За результатами попередніх досліджень встановлено, що введення коолігомерної темної нафтополімерної смоли, отриманої каталітичною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції С<sub>9</sub> та важкої смоли піролізу, до бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 дає змогу отримати модифіковану композицію з підвищеними гідрофобними властивостями [30]. Це, в свою чергу, забезпечує покращення діелектричних (електроізоляційних) параметрів системи покриття нафтогазопроводів. В умовах модифікації нафтобітумів спостерігаються механічно-фізичні перегрупування колоїдних міцел «асфальтени-смоли-оливи» нафтобітумних матриць навколо макромолекул коолігомерних продуктів. При цьому

Введення полімерних модифікаторів до складу високомолекулярних речовин з системою стабілізованих спряжених зв'язків здатне впливати на характер взаємодії електростатично заряджених складових збалансованих систем [38]. Найчастіше такі процеси ведуть до зменшення напруженості електричного поля вихідної матриці та, відповідно, зниження дипольних моментів і провідності композиційних матеріалів. Нафтобітумна матриця, що складається із взаємозв'язаних у колоїдній системі спряжених високомолекулярних лінійних і ароматичних вуглеводневих структур [39–41], очевидно, теж здатна реагувати подібним чином на модифікацію.

Процеси, що проходять при тривалій дії води на бітумні матеріали (збільшення маси при сорбції води та її зменшення за рахунок міграції в розчин гідрофільних складових) значною мірою визначають специфічність діелектричних і протикорозійних властивостей покриттів. Тому кінетику зміни протикорозійних властивостей нафтобітумних композицій вивчали при тривалому – 2 880 год. (120 діб) – витримуванні у 3 %-ному водному розчині NaCl. Очевидно, що мінімальні значення ємності (табл. 2) забезпечують нафтобітумні покриття на основі композиції III. При вивченні протикорозійних властивостей встановлено, що зменшення величин ємності (С) і, відповідно, зростання протикорозійних властивостей відбувається в ряду композицій:

$$\text{БНИ-IV-3 (O)} > \text{БНИ-IV-3 (IV)} > \text{БНИ-IV-3 (I)} > \text{БНИ-IV-3 (II)} > \text{БНИ-IV-3 (III)}$$

Як показують результати дослідження (табл. 2), при тривалому (120 діб) витримуванні у 3 %-ному розчині NaCl для вказаних нафтобітумних покриттів на дослідженій частоті 0,5 кГц спостерігається тенденція до збільшення абсолютних величин ємності і зменшення опору сталевих електродів з полімербітумними покриттями.

Максимальну стабільність ємності і опору має покриття (композиція III) на основі низькоплавкого (338 К) бітуму БНИ-IV-3 та КТНПС. Порівняльне дослідження зміни ємності покриттів товщиною 0,1...0,2 мм на частоті 0,5 кГц показало, що до 7 діб

випробувань захисні властивості усіх покриттів достатньо стабільні. Проте, за 120 діб ємність електроду, захищеного бітумом нафтовим немодифікованим БНИ-IV-3 (композиція 0) досягає величини  $1499,6 \times 10^4$  пФ/м<sup>2</sup>. Тобто, порівняно з початковою величиною ( $25,0 \times 10^4$  пФ/м<sup>2</sup>), ємність зростає у 60 разів.

Таблиця 2

Величини ємності і опору сталевго електрода, ізолюваного нафтобітумними покриттями (3 %-ий водний розчин NaCl, частота 0,5 кГц)

Композиція	Тривалість випробування, діб	Ємність, $10^4$ пФ/м <sup>2</sup>	Опір, $10^4$ Ом·м
БНИ-IV-3 (O)	0	25,0	13448,7
	7	30,8	2360,0
	44	327,5	372,4
	120	1499,6	114,9
БНИ-IV-3 (IV)	0	18,9	5612,2
	7	28,9	145,3
	44	44,5	102,4
	120	1471,8	102,0
БНИ-IV-3 (I)	0	16,6	1502,3
	7	90,1	57,8
	44	202,4	47,0
	120	1375,1	33,9
БНИ-IV-3 (II)	0	15,7	1034,6
	7	68,7	59,9
	44	187,9	48,2
	120	1016,7	35,7
БНИ-IV-3 (III)	0	13,8	17765,0
	7	17,7	7709,0
	44	17,5	3108,1
	120	20,7	5973,2

При цьому також суттєво зменшується величина опору – від  $13448,7 \cdot 10^4$  Ом·м до  $114,9 \cdot 10^4$  Ом·м. Вказані залежності характерні також для композицій I, II та IV. Це свідчить про зниження захисних характеристик покриттів в процесі дифузії через них розчину NaCl. Найкращі захисні властивості виявляє композиція III. Узагальнюючи результати досліджень, з'ясовано, що ємність електроду, захищеного нафтобітумною композицією БНИ-IV-3 (III) на завершальному етапі випробувань (120 діб) зростає лише у 1,5 рази, при цьому величина опору зменшилася втричі.

**6. Обговорення результатів досліджень біостійкості та протикорозійних властивостей нафтобітумних композицій**

У ході досліджень встановлено, що синтезовані гомогенно-каталітичною коолігомеризацією фракцій продуктів піролізу нафтополімерні смоли у кількості 10 % мас. добре суміщаються з нафтовим бітумом БНИ-IV-3, утворюючи якісні покриття, що характеризуються, у порівнянні з бітумом нафтовим ізоляційним, підвищеною температурою розм'якшення та покращеними протикорозійними характеристиками.

За водостійкістю, провідністю одержані композиції мають кращі показники, у порівнянні до бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3. Доступність, а також технологічність роблять їх перспективними модифікаторами нафтобітумних і полімербітумних гідроізоляційних композицій. Встановлено, що за комплексом протикорозійних властивостей найефективнішою є система III, одержана у результаті модифікації бітуму ізоляційного БНИ-IV-3 коолігомерною нафтополімерною смолою, отриманою коолігомеризацією суміші компонентів ВСП із реакційноздатними ненасиченими вуглеводнями фракції C<sub>9</sub>.

Описана авторами [18] схема протикорозійного захисту показує, що інгібовані нафтобітумні праймери і мастикові покриття формують на поверхні очищеної сталі адсорбційний шар з поверхнево-активних речовин та різнопланових інгібіторів корозії (екранувального, донорного та акценторного типу). Враховуючи недостатні водостійкість та ізолювальні властивості немодифікованих нафтобітумів, тривала працездатність покриттів на їх основі суттєво залежить від наявності на поверхні сталі адсорбційних шарів інгібіторів, їх природи і структури, а також спорідненості з нафтобітумною основою праймера і мастики. Високі захисні параметри модифікованих полімерами покривів магістральних газонафтопроводів і металокопункцій обумовлено формуванням структури ізоляції високомолекулярних гідрофобних ароматичних вуглеводнів з конденсованими ядрами [18]. До них належать нафталін, антрацен, фенантрен та їх вищі похідні, присутні як у коолігомеризаційній сировині для синтезу модифікуючих додатків – важкій смолі піролізу, так і синтезованих НПС. Очевидно, протикорозійний захист поверхні сталей системою покриття “нафтобітумна матриця – нафтополімерні смоли” здійснюється за аналогічною схемою.

Зокрема, аналіз ІЧ-спектрів коолігомерних темних нафтополімерних смол свідчить про значний вміст нафталенових вуглеводнів та ароматичних фрагментів у даних зразках (рис. 5) і підтверджує входження обох компонентів сировини до складу продукту.

Для порівняння подані спектри зразка НПС, синтезованої із суміші фракції C<sub>9</sub> та ВСП термічним способом. Поглинання в області 3000–3100 см<sup>-1</sup> відповідають валентним коливанням С–Н зв'язків ароматичних сполук. При цьому поглинання при частоті 3020 см<sup>-1</sup> характеризують бензольні ядра, а при 3047 см<sup>-1</sup> – нафталінові та інші конденсовані ароматичні сполуки (рис. 5). Про вміст ароматичних фрагментів свідчать також смуги поглинання при частотах 1601 см<sup>-1</sup> та 1450 см<sup>-1</sup>, що відповідають коливанням ароматичного ядра.

Пік при 2866 см<sup>-1</sup> відповідає симетричним валентним коливанням метильних груп, приєднаних до бензольного ядра. Інтенсивні смуги в області 700–900 см<sup>-1</sup> також вказують на наявність замісників в ароматичних сполуках. Так, смуга при 746–748 см<sup>-1</sup> відповідає деформаційним коливанням С–Н зв'язків 1,2-дизаміщених бензольних кілець, а смуга при 700 см<sup>-1</sup> – 1,3-дизаміщених. Поглинання при 875–877 см<sup>-1</sup> вказує на наявність 1,2,4-тризаміщених ароматичних ядер у складі досліджуваних смол, джерелом яких є важка смола піролізу.

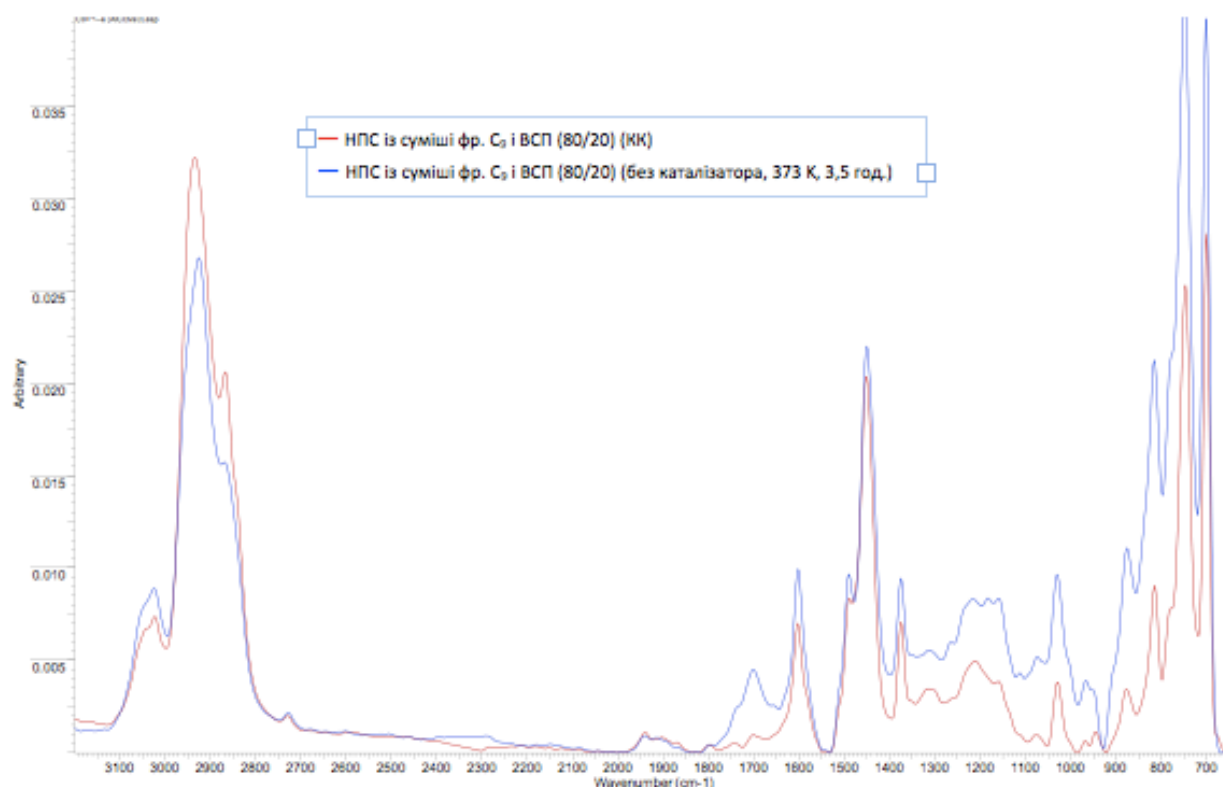


Рис. 5. ІЧ-спектри коолігомерних темних нафтополімерних смол – модифікаторів бітуму ізоляційного

Відтак, експериментально доведено, що створені на основі бітуму ізоляційного БНИ-IV-3 композиції, модифіковані КТНПС, володіють підвищеними протикорозійними характеристиками та проявляють біостійкість до дії особливо корозійно небезпечних для трубопровідних сталей ґрунтових сульфатвідновних бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що введення коолігомерної темної нафтополімерної смоли, отриманої каталітичною коолігомеризацією суміші ненасичених вуглеводнів фракції  $C_9$  та важкої смоли піролізу, до бітуму нафтового ізоляційного БНИ-IV-3 дає змогу отримати модифіковану композицію з підвищеними гідрофобними властивостями. Це, в свою чергу, забезпечує покращення діелектричних (електроізоляційних) параметрів системи покриття нафтогазопроводів.

## 7. Висновки

У результаті експериментальних досліджень встановлено:

1. Введення до ізоляційного нафтового бітуму модифікаторів (НПС) покращує фізико-механічні та фізико-хімічні показники композицій, що дає можливість використання їх як захисного покриття для підземних трубопроводів.

2. Експериментально підтверджено, що композиції на основі низькотемпературного нафтового ізоляційного бітуму БНИ-IV-3, модифікованого коолігомерними нафтополімерними смолами, одержаними каталітичною коолігомеризацією вуглеводнів фракції  $C_9$  та компонентів важкої смоли піролізу, за фі-

зико-механічними параметрами, водо- та хімічною стійкістю, електроізоляційними і протикорозійними характеристиками, мікробіологічною стабільністю відповідають вимогам до ізоляції підземних магістральних трубопроводів та можуть забезпечити надійний і тривалий захист газонафтопроводів в Україні.

3. У системах з нафтобітумом БНИ-IV-3 складові нафтополімерних смол – ненасичені вуглеводні – забезпечують плівкоутворювальні властивості, а компоненти важкої смоли піролізу – мікробіологічну стійкість композицій.

4. Встановлено, що вказані продукти здатні суттєво підвищувати інгібувальні властивості бітумної матриці та її стійкість до дії ґрунтових бактерій.

## Подяка

Автори висловлюють вдячність професору Андрію Піху (Рейнсько-Вестфальський технічний університет, м. Аахен, Німеччина) за сприяння у проведенні фізико-хімічних досліджень та доцентів кафедри мікробіології Львівського національного університету імені Івана Франка Тарасу Перетятку за консультації щодо культивування *Desulfovibrio desulfuricans* ІМВ К-6.

## Література

1. Грищенко, В. К. Модифікатори гумових сумішей на основі нафтополімерних смол піролізної фракції  $C_9$  нафтопродуктів [Текст] / В. К. Грищенко, А. В. Воронцова, Н. А. Бусько та ін. // Полімерний журнал. – 2006. – № 3. – С. 238–245.

2. Bratychak, M. Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Astakhova, O. Shyshchak, W. Waclawek // Ecological chemistry and engineering. – 2010. – Vol. 17, Issue 3. – P. 309–315.
3. Гринишин, О. Б. Основи технологій одержання модифікованих нафтополімерними смолами бітумів та захисних покриттів [Текст]: автореф. дис. ... д-р техн. наук / О. Б. Гринишин. – Львів, 2011. – 40 с.
4. Гринишин, О. Шляхи підвищення якості нафтових бітумів [Текст]: V наук.-техн. конф. / О. Гринишин // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості. – Львів, 2009. – С. 60–61.
5. Гриценко, Ю. Б. Вплив природи полімеру на властивості модифікованих бітумів [Текст] / Ю. Б. Гриценко, С. В. Пиш'єв, Ю. Я. Хлібишин, Г. М. Страп, Т. Коваль // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 2, № 11 (68). – С. 4–8. doi: 10.15587/1729-4061.2014.21862
6. Крижанівський, В. В. Модифікація нафтових бітумів нафтополімерними смолами [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. В. Крижанівський. – НУ «Львівська політехніка». – Львів, 2009. – 22 с.
7. Курмакова, І. М. Наноструктурні процеси при інгібуванні корозії сталі нітрогеновмісними конденсованими гетероциклами [Текст] / І. М. Курмакова, О. І. Сиза, О. О. Королев, Л. М. Капітанчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1058–1063.
8. Крижанівський, Є. І. Підвищення протикорозійних характеристик та надання біостійкості захисним ізоляційним покриттям на бітумно-полімерній основі [Текст] / Є. І. Крижанівський, Я. Т. Федорович, М. С. Полутренко та ін. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 3 (40). – С. 100–105.
9. Гринишин, О. Б. Використання полімерів для модифікування нафтових бітумів, одержаних з парафіністичних залишків [Текст] / О. Б. Гринишин, І. Ф. Фридер // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 6 (62). – С. 29–32. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/12270/10157>
10. Пуріш, Л. М. Характеристика сульфатвідновлювальних бактерій, виділених у теплових мережах [Текст] / Л. М. Пуріш, Л. Г. Асауленко, Д. Р. Абдуліна, Г. О. Іутинська // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – № 4. – С. 169–173.
11. Занина, В. В. Методи оцінки мікробної стійкості захисних покриттів [Текст] / В. В. Занина, Ж. П. Коптева, А. Е. Коптева, І. А. Козлова // Микробиол. журн. – 2003. – Т. 65, № 5. – С. 41–44.
12. Козлова, І. П. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти [Текст] / І. П. Козлова, О. С. Радченко, Л. Г. Степура та ін. – К: Наукова думка, 2008. – 527 с.
13. Крижанівський, Є. І. Підвищення ефективності антикорозійного захисту підземних нафтогазопроводів [Текст]: міжнар. наук.-техн. конф. / Є. І. Крижанівський, Я. Т. Федорович, М. С. Полутренко // Ресурсозберігаючі технології в нафтогазовій енергетиці. – Івано-Франківськ, ІФНТУНГ – 40, 2007.
14. Крижанівський, Є. І. Дослідження ізоляційних та антикорозійних характеристик модифікованих бітумно-полімерних покриттів [Текст] / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко, Ю. П. Гужов, В. В. Рудко // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2008. – № 1 (26). – С. 57–60.
15. Крижанівський, Є. І. Підвищення ефективності використання сучасних ізоляційних покриттів для захисту підземних споруд від корозії [Текст]: міжнар. наук.-техн. конф. / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко, Я. Т. Федорович // Нафто-газова енергетика – 2011. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 91.
16. Крижанівський, Є. І. Відновлення протикорозійного захисту підземних газонафтопроводів в сильно мінералізованих ґрунтах [Текст] / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко, Я. Т. Федорович та ін. // Нафтогазова енергетика. – 2011. – № 1 (41). – С. 34–38.
17. Крижанівський, Є. І. Підвищення ефективності пасивного захисту підземних споруд від корозії [Текст] / Є. І. Крижанівський, М. С. Полутренко // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2012. – № 1 (31). – С. 32–41.
18. Середницький, Я. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті (3-тя частина) [Текст] / Я. Середницький, Ю. Банахевич, А. Драгилев. – Львів – Київ, 2005. – 288 с.
19. Фитерер, Е. П. Получение гидроизоляционных мастик на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами [Текст] / Е. П. Фитерер, В. Г. Бондалетов, Л. А. Аниканова, М. А. Григорьева, О. И. Славгородская // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 1-2. – С. 85–89.
20. Grynshyn, O. Petroleum resins for bitumens modification [Text] / O. Grynshyn, M. Bratychak, V. Krynytskiy, V. Donchak. // Chemistry & Chemical Technology. – 2008. – Vol. 2, Issue 1. – P. 47–53.
21. Perez-Lepe, A. High temperature stability of different polymer - modified bitumens: a rheological evaluation [Text] / A. Perez-Lepe, F. J. Martinez-Boza, C. J. Gallegos // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 103, Issue 2. – P. 1166–1174. doi: 10.1002/app.25336
22. Букетов, А. Дослідження адгезійної міцності і залишкових напружень у модифікованих епоксидних композитах [Текст] / А. Букетов, П. Стухляк, В. Левицький // Вісник ТДТУ. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 31–40.
23. Woods, R. W. Assessing the aquatic hazard of commercial hydrocarbon resins [Text] / R. W. Woods, D. J. Letinski, E. J. Febbo, C. L. Dzamba, M. J. Connelly, T. F. Parkerton // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2007. – Vol. 66, Issue 2. – P. 159–168. doi: 10.1016/j.ecoenv.2005.11.004



24. Долгов, М. А. Використання методу математичного планування експерименту для оцінки адгезійної міцності захисних покриттів, модифікованих енергетичними полями [Текст] / М. А. Долгов, Н. А. Зубрецька, А. В. Букетов, П. Д. Стухляк // Проблеми прочності. – 2012. – № 1. – С. 111–118.
25. Zoorob, S. E. Investigating the Multiple Stress Creep Recovery bitumen characterization test [Text] / S. E. Zoorob, J. P. Castro-Gomes, L. A. Pereira Oliveira, J. O'Connell // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 30. – P. 734–745. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.060
26. Демченко, Н. Р. Сукцесія корозійного мікробного угруповання при формуванні біоплівки на сталевій поверхні за присутності органічних сполук [Текст] / Н. Р. Демченко, С. В. Приходько, І. М. Курмакова, О. П. Третяк // Мікробіологія і біотехнологія. – 2008. – № 3 (4). – С. 95–100.
27. Шмаров, В. М. Утворення антифрикційних мінеральних сірковмісних біопокриттів на конструкційних матеріалах [Текст] / В. М. Шмаров, В. Ф. Лабунець, Р. Я. Белевцев, І. О. Козлова, В. В. Присяжнюк // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2015. – № 1. – С. 162–167.
28. Курмакова, І. М. Наукові основи створення поліциклічних нітрогеновмісних поліфункціональних інгібіторів корозії сталі та механізм їх дії [Текст]: автореф. дис. ... д-р техн. наук / І. М. Курмакова. – Київ, 2014. – 40 с.
29. Никулишин, І. Є. Наукові основи і технологія каталітичної коолігомеризації побічних продуктів піролізу вуглеводнів [Текст]: автореф. дис. ... д-р техн. наук / І. Є. Никулишин. – Львів, 2015. – 40 с.
30. Рипка, Г. М. Модифікація нафтобітумних мастикових покриттів нафтополімерними смолами [Текст] / Г. М. Рипка, Я. А. Середницький, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх, Т. О. Ворончак // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 5. – С. 107–109.
31. Lopes, F. A. Interaction of *Desulfovibrio desulfuricans* biofilms with stainless steel surface and its impact on bacterial metabolism [Text] / F. A. Lopes, P. Morin, R. Oliveira, L. F. Melo // Journal of Applied Microbiology. – 2006. – Vol. 101, Issue 5. – P. 1087–1095. doi: 10.1111/j.1365-2672.2006.03001.x
32. Gilmour, C. C. Sulfate-Reducing Bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND 132 as a Model for Understanding Bacterial Mercury Methylation [Text] / C. C. Gilmour, D. A. Elias, A. M. Kucken, S. D. Brown, A. V. Palumbo, C. W. Schadt, J. D. Wall // Journal Applied and Environmental Microbiology. – 2011. – Vol. 77, Issue 12. – P. 3938–3951. doi: 10.1128/aem.02993-10
33. Brown, S. D. Genome sequence of the mercury-methylating strain *Desulfovibrio desulfuricans* ND 132 [Text] / S. D. Brown, C. C. Gilmour, A. M. Kucken, J. D. Wall, D. A. Elias, C. C. Brandt et. al. // Journal of Bacteriology. – 2011. – Vol. 193, Issue 8. – P. 2078–2079. doi: 10.1128/jb.00170-11
34. Traore, A. S. Microcalorimetric Studies of the Growth of Sulfate-Reducing Bacteria: Comparison of the Growth Parameters of Some *Desulfovibrio* Species [Text] / A. S. Traore, C. E. Hatchikian, J. Le Gall, J.-P. Belaich // Journal of Bacteriology. – 1982. – Vol. 149, Issue 2. – P. 606–611.
35. Nykułyszyn, I. Sposoby zagospodarowania odpadów przemysłu naftowego na Ukrainie [Text] / I. Nykułyszyn, Z. Pich, W. Urbaniaak // Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych. Praca zbiorowa pod redakcją prof. Grzegorza Maliny. – 2009. – Vol. 1 – P. 261–270.
36. Гнатів, З. Я. Одержання темних нафтополімерних смол каталітичною співполімеризацією важкої смоли піролізу з фракцією C<sub>9</sub> продуктів піролізу дизельного палива [Текст] / З. Я. Гнатів, І. Є. Никулишин, З. Г. Піх, А. М. Рипка, Т. О. Ворончак // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2012. – № 68 (974). – С. 176–179.
37. Gnativ, Z. Study of aromatic and terpenic hydrocarbons catalytic coooligomerization regularities [Text] / Z. Gnativ, I. Nykulyshyn, A. Rypka, T. Voronchak, Z. Pikh // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 4. – P. 401–410.
38. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification [Text] / D. Lesueur // Advances in Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 145, Issue 1-2. – P. 42–82. doi: 10.1016/j.cis.2008.08.011
39. Ibragimov, H. J. Synthesis of Petroleum Polymer Resin by Catalytic Polymerization of Pyrocondensate and Its Fractions [Text] / H. J. Ibragimov, K. M. Gasimova, Z. M. Ibragimova and G. F. Gasimova // American Chemical Science Journal. – 2014. – Vol. 4, Issue 1. – P. 82–96. doi: 10.9734/acsj/2014/6320
40. Bratychak, M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. Petroleum resins with hydroxyl groups [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Shyshchak, I. Romashko, W. Waclawek // Chemia i inżynieria ekologiczna. – 2007. – Vol. 14, Issue 2. – P. 225–234.
41. Bratychak, M. Petroleum resins with hydroxyl groups modified with styrene [Text] / M. Bratychak, O. Grynshyn, O. Astakhova, O. Shyshchak, W. Waclawek // Ecological chemistry and engineering. – 2008. – Vol. 15, Issue 3. – P. 387–396.