

УДК 678.746.778.547

DOI: 10.15372/ChUR2024532

EDN: CULXFC

Композиционные материалы на основе эластомера, соолигомера и битума

А. А. МАМЕДОВА, Т. М. НАИБОВА, А. А. АЛИЕВА

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку (Азербайджан)**E-mail: aytenmamedova975@gmail.com*

(Поступила 20.07.2022; после доработки 17.07.2023)

Аннотация

С целью значительного улучшения свойств и расширения областей применения фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) проведена химическая модификация ФФО и разработаны композиции на основе эластомера, соолигомера и битума. Фенолоформальдегидный олигомер модифицирован карбамидом методом сополиконденсации в щелочной среде. Изучены основные физико-химические, физико-механические и эксплуатационные показатели соолигомера. Полученный на первом этапе исследования соолигомер нового состава был использован в качестве связующего. На втором этапе исследования на основе эластомера, соолигомера и битума была разработана трехкомпонентная композиция, из которой получен композиционный материал. Показано, что он обладает хорошими защитными свойствами и может быть рекомендован для защиты от коррозии эксплуатируемого оборудования и установок в нефтегазодобывающей промышленности. Исследовано влияние количеств вводимых компонентов на основные характеристики полученной композиции. Показано, что введение в ФФО азотсодержащего модификатора (карбамида) снижает содержание свободного фенола и формальдегида, что важно как в экологическом аспекте, так и ввиду их вредного воздействия на организм человека.

Ключевые слова: эластомер, соолигомер, битум, модификация, композиция, антикоррозионные покрытия

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появилось много работ по модификации фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО), в частности, различными органическими соединениями, содержащими азот, хлор, бром, серу и другие элементы, с целью улучшения их свойств и расширения областей применения [1–8]. Модификация существующих олигомеров соединениями, содержащими функциональные группы, открывает широкие возможности получения из них композиционных материалов различного назначения.

Фенолоформальдегидные олигомеры являются продуктами поликонденсации фенолов с формальдегидом линейного и разветвленного

строения, которые при отверждении могут образовывать трехмерные структуры. Благодаря сравнительной доступности исходного сырья, а также ряду ценных свойств (относительно высокая термостойкость и химическая стойкость) эти олигомеры применяются в разных отраслях промышленности. Введение различных функциональных групп в состав олигомера позволяет варьировать его реакционную способность и физико-механические свойства, что имеет широкое целевое использование. По этой причине производство ФФО неуклонно растет. В настоящее время объем производства ФФО составляет около 5 % всей продукции промышленных пластмасс в мире. Причины быстрого роста производства и потребления ФФО связаны с впе-

чатляющими достижениями в химии этих материалов и с расширением области их применения. Наконец, резкому увеличению объема производства ФФО способствовали и значительные успехи в снижении токсичности этих материалов. Так, уже созданы ФФО с пониженным содержанием свободного фенола и формальдегида.

Модификация нефтяных остатков (битумов) соолигомерами позволяет получать композиции с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Характеристики добываемой в Азербайджанской Республике в море и на суше нефти значительно варьируются, в том числе и содержание в ней парафина. На Бакинском нефтеперерабатывающем заводе битум в основном вырабатывается из морской нефти, содержание парафина в которой иногда достигает 8 % против нормативных 2–3 %. В связи с этим качество вырабатываемого из этой нефти битума иногда не отвечает стандартным требованиям по ряду показателей (растяжимость, размягчение, хрупкость и др.). Для улучшения эксплуатационных свойств композита на основе битума и соолигомера используется, например, бутадиен-нитрильный эластомер.

Известно, что при получении коррозионно-стойкого покрытия функциональные группы, содержащиеся как в эластомере, так и в соолигомере, влияют на повышение эксплуатационных характеристик композита. Также на повышение физико-механических показателей (прочность и химическую стойкость покрытия) положительно влияет наполнитель – бокситовый шлам, состав которого включает оксиды металлов [9, 10]. Введение в композиции наполнителя ускоряет процесс отверждения покрытий на основе эластомера, соолигомера и битума, а также придает покрытиям стойкость [11–15].

Цель работы: на первом этапе – проведение химической модификации ФФО для улучшения его характеристик, на втором этапе – разработка трехкомпонентной композиции на основе эластомера, модифицированного соолигомера и битума и создание композитного материала на ее основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для разработки композиций служили эластомер (СКН-40), соолигомер (модифицированный ФФО), битум (марки 85/25), наполнитель (бокситный шлам) и растворитель (ацетон).

Особенностью эластомера СКН-40 является наличие полярных нитрильных групп, которые придают ему специфические свойства.

Модифицированный карбамидом фенолоформальдегидный олигомер (КФФО) представляет собой вещество жидко-вязкой консистенции светло-желтого цвета, хорошо растворим в ацетоне, этаноле, диоксане и тетрагидрофуране.

Содержание свободного фенола и формальдегида в составе КФФО ниже, чем в составе немодифицированного олигомера (ФФО). Это связано с тем, что при модификации карбамидом, содержащим активные амидные и гидроксильные группы, увеличивается степень сополиконденсации фенола, формальдегида и карбамида. Определены физико-химические и физико-механические свойства ФФО и КФФО [16, 17]. Физико-химические и физико-механические характеристики модифицированного карбамидом и немодифицированного ФФО приведены в табл. 1.

Содержание азота определяли методом Кьельдаля, содержание свободного фенола – методом Коппешаара (Koppeschaar method). Последний метод основан на превращении перегнанного с водяным паром фенола в трибромфенол с использованием 0.1 М раствора бромид-бромата калия в качестве бромлирующего агента. Избыток брома реагирует с иодидом калия, а выделившийся йод оттитровывается тиосульфатом натрия. Содержание свободного формальдегида определяется по ГОСТ 16704-2017, молекулярная масса – криоскопическим методом, вязкость 50%-го спиртового раствора – при помощи вискозиметра ВЗ-4 при температуре 20 °С согласно ГОСТ 8420-2022, температуру каплепадения образцов – с помощью прибора Уббелоде согласно ГОСТ 16388-2017, плотность образцов – по ГОСТ 18995.1-73, адгезионные свойства образцов – по ГОСТ 15140-78, степень отверждения – методом экстракции, а твердость по Бринеллю – по ГОСТ 4670-91. Пенетрацию (вдавливание) и растяжимость (дуктильность) битумов определяли по известным методикам согласно государственным стандартам. Термомеханические испытания образцов проводились с использованием прибора “ПТБ-1-2Ж”, с проникновением цилиндрическим индентором (площадь поперечного сечения индентора составляет 1 мм²).

Битумы (марки 85/25) представляют собой смолообразные вещества (природные и искусственные), состоящие из смесей асфальтитов, углеводородных смол, продуктов их окисления и полимеризации. Наибольшее применение для

ТАБЛИЦА 1

Физико- химические и физико-механические показатели немодифицированного и модифицированного карбамидом фенолоформальдегидного олигомера (ФФО и КФФО соответственно)

Показатель	ФФО	КФФО
Содержание азота, мас. %	–	8.6
Содержание свободного фенола, мас. %	13–15	0.5–2.0
Содержание свободного формальдегида, мас. %	8.2–9.7	3.4–4.6
Молекулярная масса (криоскопический метод)	400–450	760–820
Температура размягчения по Уббеллоде, °С	60–65	75–80
Вязкость 50%-го раствора по ВЗ-4, с	40–42	54–58
Плотность, кг/м ³	1120–1125	1250–1280
Степень отверждения при 140 °С, 5 ч, % (по результатам экстрагирования золь-фракции из образцов кипящим растворителем в течение 6 ч)	92–94	97.6–98.0
Адгезионная прочность, МПа	2.2–2.4	3.8–4.2
Твердость по Бринеллю, МПа	220–230	275–280

Примечание. ФФО и КФФО – немодифицированный и модифицированный карбамидом фенолоформальдегидные олигомеры соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Физико-механические показатели битума марки 85/25

Показатель	Единицы измерения	Значение
Пенетрация при 25 °С (за единицу пенетрации принята глубина проникания иглы на 0.1 мм) (ГОСТ 11501-78)	мм/10	20–30
Температура размягчения (кольцо/шар) (ГОСТ 11506-73)	°С	80–90
Растяжимость при 25 °С (ГОСТ 11505-75)	См	2.5
Температура вспышки (ГОСТ 4333-87)	°С	246

получения защитных покрытий нашли окисленные битумы, обладающие повышенной температурной размягчения и хорошей совместимостью с другими пленкообразующими покрытиями. К положительным свойствам битумов относятся относительно высокая температура размягчения, стойкость к воздействию климатических факторов, воды и химических реагентов. Основные показатели битума марки 85/25 приведены в табл. 2.

Модификация нефтяных остатков соолигомерами позволяет получить композиции с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Для улучшения свойств битума в качестве модификатора применен карбамид-фенолоформальдегидный соолигомер. Проведены испытания качества модифицированного битума согласно ГОСТ 12801-84.

В качестве наполнителя использовали бокситный шлам – высокотоннажный отход производства Гянджинского глиноземного завода. Поскольку глинозем (оксид алюминия) служит основным сырьем для производства алюминия, а

также широко используется в народном хозяйстве, то расширение способов применения бокситного шлама является важной задачей. Состав бокситного шлама, %: SiO₂ 4.98, Al₂O₃ 25.56, Fe₂O₃ 48.75, CaO 1.32, MgO 5.02, SO₃ 1.61, смесь Na₂O + K₂O 1.04, летучие соединения 11.72. Бокситный шлам представляет собой дисперсный порошок темно-красного цвета с плотностью 3700 кг/м³ [18].

В качестве растворителя использовали ацетон (ГОСТ 2768-84). При изготовлении трехкомпонентной композиции использовали битум (марка 85/25, ГОСТ 22245-90) 40–60 мас. %, бутадиен-нитрильный эластомер (СКН-40) 3–5 мас. %, КФФО (соолигомер) 5–25 мас. %, бокситный шлам 5–7 мас. %. Компоненты интенсивно перемешивали в лабораторном реакторе при 50–60 °С в течение 30 мин. Данные по составу компонентов и физико-химическим характеристикам полученных композиций представлены в табл. 3.

Использование КФФО позволило расширить сырьевую базу композиции и улучшить ее качественные показатели.

ТАБЛИЦА 3

Состав компонентов и физико-химические характеристики полученных композиций

Битум марки 85/25, мас. %	Соолигомер мас. %	Бутадиен-нитрильный, эластомер, мас. %	Наполнитель, мас. %	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	Пенетрация, 0.1 мм	Растяжимость, см
40	5.0	3.0	5.0	60.0	16	22
45	10	3.5	5.5	64.5	15	25
50	15	4.0	6.0	64.8	20	28
55	20	4.5	6.5	64.6	18	30
60	25	5.0	7.0	64.5	18	32

При изготовлении антикоррозийного покрытия на основе трехкомпонентной композиции смесь эластомера, соолигомера и битума проявляет себя как дисперсная фаза. Дисперсия происходит, когда фаза соолигомера составляет менее 20 %. Однако в случае, когда количество эластомера превышает 4 %, образуется матрица, и в результате соолигомер отделяется от системы в виде сферических частиц.

Антикоррозийное защитное покрытие изготавливалось на основе полученной композиции следующим образом. На первом этапе готовили раствор эластомера, соолигомера и битума, затем полученный раствор загружали в лабораторный реактор, куда добавляли просеянный наполнитель определенными порциями по 0.5 г, не прекращая перемешивания. После введения всей порции наполнителя перемешивание осуществлялось еще в течение 30 мин.

Готовый состав наносили на очищенную от продуктов коррозии поверхность образца кистью или пульверизатором в два слоя толщиной по 50–60 мкм каждый. Далее образцы с покрытиями выдерживались в термостате для отверждения.

Отверждение проводили при следующем режиме: при 80 °C – 0.5 ч, при 100 °C – 0.5 ч, при 120 °C – 1.0 ч, при 140 °C – 4.0 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Композиции на основе эластомера, соолигомера и битума можно рассматривать как композиты, в которых роль матрицы играет битум, а дисперсной фазой является соолигомер. При небольших концентрациях соолигомера композиции можно рассматривать как дисперсно-упрочненные. При этом упрочнение происходит за счет того, что тонкие дисперсные частицы препятствуют распространению трещин в матрице. Такой эффект наблюдается при содержании дисперсной фазы 2–4 об. %. При большой концентрации соолигомера относительно

битума композиции можно рассматривать как волокнистые или смолистые. Такие композиции характеризуются повышенной прочностью, эластичностью и сопротивлением усталостному разрушению, что особенно необходимо для обеспечения эксплуатационной надежности материала. Совмещение битумов с соолигомерами не сопровождается химической реакцией, так как в большинстве случаев соолигомеры инертны по отношению к битуму. При высоких температурах соолигомер находится в растворенном либо в размягченном состоянии, что облегчает его равномерное диспергирование в битуме [19–22].

Использование соолигомера позволяет получить новые композитные материалы на основе битума и улучшить такие качественные показатели последнего, как растяжимость и сцепляемость. Разработанные композиции на основе эластомера, соолигомера и битума были испытаны в лабораторных условиях в качестве антикоррозионного покрытия стальных образцов. После отверждения композиций определены основные физико-механические и эксплуатационные показатели полученных покрытий. Были проведены испытания двух покрытий с разными соолигомерами – с ФФО и с КФФО (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что отвержденные композиции с трехмерносетчатой структурой обладают хорошими физико-механическими и защитными свойствами. Введение в состав трехмерной композиций модифицированного соолигомера оказывает влияние на все физико-механические свойства полученного покрытия – прочность, эластичность, хрупкость, твердость и т. д.

Изучена термоокислительная деструкция ФФО, КФФО и композиций на основе эластомера, соолигомера и битума с помощью методов термогравиметрического и дифференциального термического анализа.

Исследования проводились на дериватографе Q-1500D системы Паулик–Паулик–Эрдей (МОМ, Венгрия) с программным управлением, которое

ТАБЛИЦА 4

Физико-механические и эксплуатационные показатели полученных антикоррозионных покрытий

Показатель	Покрытие на основе	
	СКН-40 + ФФО + битум	СКН-40 + КФФО + битум
Прочность пленки при ударе (с использование прибора У-1), кгс/см (ГОСТ 4765-73)	30	38
Прочность пленки при изгибе (с использование прибора ШГ-1), мм (ГОСТ 6806-73)	3.0	5.0
Адгезия покрытия по методу решетчатого надреза, баллы (ГОСТ 31149-2014)	1.0	1.0
Адгезия к металлу, МПа (ГОСТ 15140-78)	18–20	24–28
Условная вязкость (с использование вязкозиметра ВЗ-4), при 20 °С, с (ГОСТ 8420-74)	48	54
Набухание, в течение 30 сут при 20 °С, % (ГОСТ 12248.6-2020)	5–6	–
Стойкость к агрессивной среде (ГОСТ 12020-72):		
Пластовая вода, 30 сут при 20 °С, %	0.306	0.389
Раствор 10 % NaOH, 30 сут при 20 °С, %	0.094	0.124
Масло- и бензостойкость, 30 сут при 20 °С, %	0.148	0.192

ТАБЛИЦА 5

Показатели термоокислительной деструкции ФФО, КФФО и композиции

Образец	Потери массы при 200–300 °С, %	Температура полураспада (50 % деструкции), °С	Коксовое число при 600 °С, %	$E^a_{(400-600\text{ }^{\circ}\text{C})}$, кДж/моль
ФФО	11–21	500	42	57
КФФО	4–22	550	46	63
Композиция	5–28	565	50	67

Примечание. 1. ФФО, КФФО – немодифицированный и модифицированный карбамидом фенолоформальдегидные олигомеры соответственно. 2. Коксовое число – отношение массы нелетучего твердого остатка, образующегося при нагревании в стандартных условиях образца исследуемого углеродсодержащего вещества, к массе анализируемого образца. 3. E^a – энергия активации процессов, протекающих в интервале 400–600 °С

обеспечивало равномерность нагрева печи со скоростью 0.5–20 °С/мин.

При формировании композиций из реактопластов (термореактивных пластмасс) удаление газообразных продуктов происходит при одновременном (иногда резком) увеличении вязкости системы. Это существенно сказывается на процессах химического структурирования и удаления из вещества летучих продуктов, что, в свою очередь, влияет на эксплуатационные свойства отвержденного материала. Установлено, что температура начала деструкции ФФО значительно выше по сравнению с КФФО и полученными композициями на основе эластомера, соолигомера и битума.

При этом потери массы на начальной стадии термоокислительной деструкции низкие и колеблются в интервалах 2–12 % для ФФО, 2–3 % для КФФО и 0.1–3 % для композиций.

Начиная с 200–300 °С происходит интенсивное выделение продуктов деструкции, при этом

потеря массы значительно выше: для ФФО она составляет 11–21 %, для КФФО – 4–12 %, а для полученных композиций – 5–28 %.

Скорость выделения продуктов деструкции в третьей стадии понижается по сравнению со второй стадией. Некоторые показатели процесса термоокислительной деструкции ФФО, КФФО и композиций приведены в табл. 5.

Видно, что температура 50%-ой деструкции для испытанных образцов выше 500 °С, однако температура начала деструкции ФФО значительно ниже, чем КФФО и композиций на их основе. Все исследованные образцы характеризуются разной интенсивностью деструкции – самое высокое коксовое число при 600 °С определено для композиции на основе эластомера, соолигомера и битума. Энергия активации процессов, протекающих в интервале 400–600 °С, возрастает и составляет 57 кДж/моль для ФФО, 63 кДж/моль для КФФО и 67 кДж/моль для полученных композиций.

Согласно полученным данным, исследованные образцы различаются по всем показателям, что указывает на разные механизмы протекающих деструктивных процессов на второй и третьей стадиях термоокислительной деструкции.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что разработанные композиционные материалы на основе эластомера, соолигомера и битума обладают высокими антикоррозионными характеристиками и рекомендуются для использования в качестве защитных от коррозии покрытий стального оборудования, эксплуатируемого в нефтяной и химической промышленности.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы направленной модификации ФФО карбамидом с целью улучшения свойств олигомеров и расширения областей их применения. Поскольку процесс модификации ФФО карбамидом представляет химическую реакцию, увеличение числа функциональных групп в КФФО привело к улучшению основных характеристик соолигомера. Это позволяет расширить области применения функционального соолигомера.

2. Выявлено, что введение в состав ФФО азотсодержащего модификатора (карбамида) ведет к уменьшению содержания свободного фенола и формальдегида, что важно как в экологическом аспекте, так и ввиду их вредного воздействия на организм человека.

3. Разработаны составы композиций на основе эластомера, соолигомера и битума. Основные показатели покрытия, полученного на основе композиции с участием соолигомера, модифицированного карбамидом, были выше, чем характеристики покрытия, изготовленного на основе немодифицированного олигомера.

4. Исследован процесс термоокислительной деструкции ФФО, КФФО и композиции на основе эластомера, соолигомера и битума. Выявлено, что температура начала деструкции ФФО значительно ниже, чем КФФО. Различные значения потери массы и энергии активации указывают на протекание различающихся по механизму деструктивных процессов во второй и третьей стадии термоокислительной деструкции этих образцов.

5. Учитывая адгезионную способность, устойчивость к воде и агрессивным средам, а также

термостойкость, разработанные композиционные материалы рекомендуются для использования в качестве защитных покрытий от коррозии эксплуатируемого оборудования и установок в нефтегазодобывающей промышленности.

Работа выполнена под руководством доцента кафедры “Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений” Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности Т. М. Набовой в рамках проекта “Синтез, исследование и применение модифицированных олигомеров”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Набова Т. М. Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуан-амином, бензиламином и бензамидом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку, 1987. 17 с.
- 2 А. с. СССР 1253120, 1986.
- 3 Пат. SU 1336487, 1987.
- 4 Пат. SU 1685959 A1, 1991.
- 5 Набова Т. М., Билалов Я. М., Велиев М. Г. Модификация фенолоформальдегидного олигомера непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда // Пласт. массы. 2001. № 1. С. 23–25.
- 6 Караев С. Ф., Билалов Я. М., Набова Т. М., Талыбов Г. М., Нуриева Н. Г. Полимерные защитные покрытия на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргильовыми бромэфирами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 4. С. 393–397.
- 7 Набова Т. М., Мамедова А. А., Гаибова Н. М. Клеевые композиции на основе фенолоформальдегидных олигомеров модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда // Энциклопедия инженера-химика. 2014. № 8. С. 28–31.
- 8 Шатилова М. И., Набова Т. М. Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолоформальдегидных олигомеров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, № 1. С. 61–69.
- 9 Naibova T. M., Abbasova K. Q. Synthesis sulfocationites based on modified phenol- formaldehyde oligomers // Theoretical & Applied Science. 2019. No. 9 (77). P. 176–178.
- 10 Naibova T. M., Musazadeh Z. M. Coating composition on the basis of carbamide-phenol-formaldehyde co-oligomer // Catal. Res. 2021. Vol. 1, No. 1. Art. 01.
- 11 Самедова Ф. И., Аллахвердиев А. А. Битумы из нефтей Азербайджана. Баку: ИНХП, 1991. 108 с.
- 12 Аллахвердиев А. А., Самедова Ф. И. Технология получения битумов. Баку: Элм, 2007. 157 с.
- 13 Гунь Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 2001. 160 с.
- 14 Леоненко В. В., Сафонов Г. А. Некоторые аспекты модификации битумов олигомерными материалами // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 5. С. 43–47.
- 15 Проблемы повышения качества битума в странах СНГ // Сб. науч. докладов, посвященных юбилею экспертно-науч. совета при межправительственном совете дорожников. М.: Межправит. совет дорожников, 2007. 134 с.
- 16 Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П. Т. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 254 с.

- 17 Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 414 с.
- 18 Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 763 с.
- 19 Наибова Т. М. Исследование деструкции, протекающей при нагревании модифицированных азотсодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров // Пласт. массы. 2008. № 11. С. 20–24.
- 20 Поздняева Л. В. Нефтеполимерная смола в качестве модификатора нефтяных битумов. М.: Химия, 2003. 176 с.
- 21 Розенталь Д. Л., Таболина М. С., Федосова В. А. Модификация свойств битумов полимерными добавками. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. 49 с.
- 22 Золотарев В. А. О показателях качества битума, модифицированных полимерами // Дороги і мости. 2006. № 5. С. 200–221.