

циклопентадиена в присутствии синтетических каучуков. Данные композиции характеризуются повышенной ударной прочностью и характеризуются значительными преимуществами в переработке:

- простая схема смешения компонентов и отсутствие необходимости применения дорогостоящих термопластавтоматов, как при переработке полипропилена, полиэтилена;
- упрощение изготовления пресс-оснастки изделий, при переработке композиций поддерживается давление 2-3 атм.

**Данные полимеры также имеют широкие области применения:**

- химическая и электрохимическая промышленность (емкости, баки)

- сельскохозяйственные машины и погрузчики (бампера, крылья, накладки и т.д.)
- тракторы (крышки двигателя, крылья, части кабины и т.д.)
- грузовой транспорт (бамперы, боковины, спойлеры, накладки, дефлекторы, емкости для давления и т.д.)
- другое: автотюнинг, армирующие детали, строительство, крупные изделия сложных форм для спортивных сооружений, высокопрочные (пуленепробиваемые) перегородки, а также материалы для микроэлектроники, оптики и др., возможность использования в качестве элементов внутренней отделки.

#### Литература

1. Кораблев А.И., Скрипачев А.В., Ефимов В.А. Исследование свойств полидидециклопентадиена различной степени сшивания: Ярославский государственный технический университет [Текст] / А.И. Кораблев, А.В. Скрипачев, В.А. Ефимов // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2003. - Т. 46, Вып. 9. - С. 75 - 77

#### Abstract

*The article concerns the polymeric compositions on the basis of polydicyclopentadiene synthesized by polymerization of dicyclopentadiene in the presence of synthetic rubber. Polydicyclopentadiene is the new material, that can replace metal, glass-fiber plastic and polymer series because of its unique properties. Polydicyclopentadiene is characterized by low density, high impact resistance which remains at low temperatures (-69 C), high chemical and thermal stability in the wide range of operating temperatures and high resistance against corrosive mediums. The objective of the work is to obtain polydicyclopentadiene with high impact resistance by polymerization of dicyclopentadiene in the presence of synthetic ethylenepropylene rubber. It was shown that the insertion to polydicyclopentadiene of the testing rubber at 3% mass concentration increases the impact resistance up to acceptable index in comparison with the data for trade sample Telene*

**Keywords:** polydicyclopentadiene, impact resistance, compositions, rubber

*У статті вивчено процеси, що відбуваються при термодеструкції компонентів багатослойного полімерного антикорозійного покриття, дана інтерпретація отриманих даних щодо поведінки компонентів в умовах підвищених температур*

*Ключові слова: термодеструкція, антикорозійне покриття, полімерні компоненти*

*В статье изучены процессы, происходящие при термодеструкции компонентов многослойного полимерного антикоррозионного покрытия, дана интерпретация полученных данных о поведении компонентов в условиях повышенных температур*

*Ключевые слова: термодеструкция, антикоррозионное покрытие, полимерные компоненты*

УДК 678.742.049.91(04)

## ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ КОМПОНЕНТОВ АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

**Т.С. Тихомирова**

Ассистент

Кафедра «Химической техники и промышленной экологии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: 050-6-081-081

E-mail: tatikh@mail.ru

---

## 1. Введение

---

Стойкость к воздействию высоких температур компонентов многослойного полимерного антикоррозионного покрытия трубопроводов является одним из факторов, обеспечивающих их надежность как при резком сезонном перепаде температур эксплуатации, так и при аварийных ситуациях с экстремальным повышением температуры окружающей среды (взрыв внутренней среды с последующим возгоранием, пожар возле трубопровода и пр.) [1 – 4]. Изучение термостойкости позволяет сделать первые выводы о возможности или не возможности использования данных материалов в условиях с различными перепадами температур, в том числе и экстремальным ростом температуры. К тому же, изучение термостойкости полимерных материалов позволяет предсказать процессы старения при длительном сроке эксплуатации материалов [2 – 5].

---

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

---

Большинство разработчиков и исследователей многослойных полимерных покрытий для антикоррозионной защиты стальных изделий считают высокое значение прочности адгезионного контакта между компонентами основным залогом длительной надежной эксплуатации таких покрытий [6,7]. Некоторые авторы добавляют сюда также сорбционные характеристики компонентов покрытия, справедливо полагая, что чем ниже коэффициент диффузии эксплуатационной среды через каждый слой покрытия, тем оно надежнее [8,9]. Однако, работоспособность и долговечность многослойных полимерных покрытий зависит от множества факторов, среди которых сходство поведения компонентов в условиях резкого роста температур занимает не последнее место.

Основной проблемой при создании многослойных полимерных покрытий остается выбор критериев возможности совмещения выбранных композиционных материалов в едином покрытии, а также предсказание поведения уже сформированного покрытия в различных эксплуатационных условиях.

Основная сложность в предсказаниях поведения многослойного покрытия в различных экстремальных условиях заключается в том, что покрытие нельзя рассматривать как единое целое, поскольку оно состоит из различных по своей химической природе полимерных компонентов. Поэтому зачастую исследователи и разработчики многослойных покрытий вынуждены разбивать его на отдельные компоненты и сравнивать те или иные свойства полимерных компонентов. При этом априори считается, что близость значений тех или иных показателей является залогом надежного совмещения различных полимерных компонентов в одном покрытии. На сегодняшний день для исследования поведения многослойного полимерного покрытия при термодеструкции также приходится прибегать к исследованию поведению отдельных компонентов.

Исследование поведения компонентов трехслойного полимерного антикоррозионного покрытия (ТПАП) в условиях резкого роста температуры (т.е. при термодеструкции), а также предсказание поведения покры-

тия в целом в таких условиях отечественными авторами не проводилось. Некоторые публикации касаются изучения процессов термодеструкции модифицированных эпоксидных композиций, которые можно использовать как в качестве однослойных антикоррозионных покрытий, так и с большой долей вероятности в составе многослойных покрытий [10-12].

В связи с этим автором статьи были проведены исследования процессов термодеструкции отдельных компонентов ТПАП, сформированного из различных модифицированных композиционных материалов, подобранных ранее по другим критериям, например, таким как «близость значений поверхностной энергии».

---

## 3. Цель и задачи исследования

---

Целью исследования является изучение поведения компонентов ТПАП в условиях действия повышенных температур с помощью методов дифференциально – термического анализа (ДТА) и деривативной термогравиметрии (ДТГ).

Задачей исследования является доказать или опровергнуть возможность совмещения в одной системе различных композиционных материалов без существенного снижения термостойкости покрытия в целом по сравнению с индивидуальными компонентами.

Объектом исследования является ТПАП для защиты внешней поверхности трубопроводов различного диаметра, состоящие из первого слоя на основе модифицированного эпоксидного олигомера, промежуточного адгезионного слоя на основе модифицированного сополимера этилена с винилацетатом (севилен) и третьего слоя из полиэтилена низкой плотности.

---

## 4. Выбор оптимального состава трехслойного полимерного антикоррозионного покрытия

---

Ранее автором было доказано, что основной причиной потери работоспособности ТПАП является расслоение между отдельными компонентами покрытия, а основным фактором, приводящим к этому, является существенная (более 15 мН/м) разница в значении поверхностной энергии материалов, формирующих покрытие [13]. Исходя из этого, было создано математическое описание функциональной зависимости «значение поверхностной энергии – работа адгезии», позволяющее с достаточной степенью точности (более 95%) прогнозировать вероятность расслоения в покрытии при его формировании из тех или иных композиционных материалов [14]. После всех исследований был определен оптимальный качественный и количественный состав компонентов ТПАП для формирования в заводских условиях:

– первый слой из эпоксидной композиции (далее ЭК(902)-Ф-А), наносимый на подготовленную стальную поверхность, состоит из (масс.%): эпоксидного олигомера марки NPES-902 – 83,8; модификатора поливинилбутиральфурфураль (ПВБФ) – 8,1; модификатора фурфурин (продукт термической изомеризации фурфурамида) – 4,1; отвердителя дициандиамида – 4,0; значение поверхностной энергии – 43,5 мН/м;

– второй т.н. адгезионный (клеевой) слой (далее – АКС(40)-30), который состоит из (об.доли): севилена марки СЭВА 11205-040 – 0,7; модификатора БМК-5 (сополимер бутилового эфира метакриловой кислоты и метакриловой кислоты) – 0,3; значение поверхностной энергии – 35,5 мН/м;

– третий т.н. защитный слой из полиэтилена низкой плотности (далее – ПЭНП(К)), внутренняя сторона пленки, наносимая на АКС(40)-30, обработана коронным разрядом, значение поверхностной энергии – 38 мН/м.

**5. Исследование процессов, проходящих при термодеструкции модифицированной эпоксидной композиции и композиции адгезива**

Термограмма (ТГ-кривая) для образца ЭК(902)-Ф-А (рис.1) имеет классический вид, т.е. имеет начальный участок, на котором изменение массы образцов не значительно и связано, вероятно, с выделением остатков не прореагировавшего олигомера или влаги.

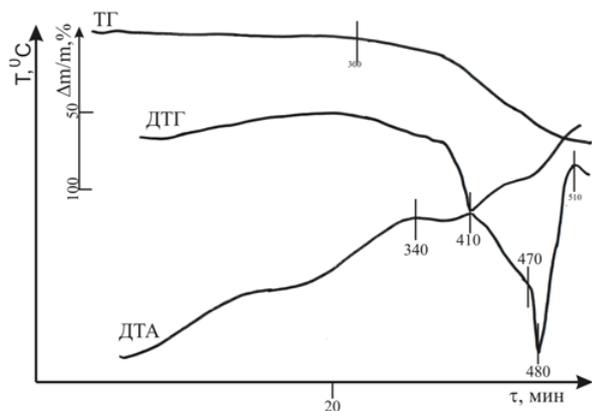


Рис. 1 Термограммы композиции ЭК(902)-Ф-А

Начальный участок характеризует температурный интервал, в котором отсутствует деструкция материалов при нагревании. Затем на ТГ-кривой четко виден момент начала деструкции эпоксидной композиции (ЭК) - это точка отклонения прямой от горизонтального прямого отрезка. В данном случае температура начала деструкции (Т<sub>д</sub>) составляет 300 °С (рис.1). Собственные проведенные исследования показали, что для ЭК без модификаторов (без фурффурина и ПВБФ) в зависимости от типа исходного олигомера (ЭД-20, ЭД-16 или NPES-902) Т<sub>д</sub> колеблется в диапазоне 275 – 280 °С. Далее ТГ-кривая характеризуется постепенным плавным отклонением кривой в сторону уменьшения массы образца при соответствующих температурах, и при 500 °С для ЭК(902)-Ф-А наблюдается потеря более 50% массы, тогда как для немодифицированных ЭК эта температура составляет в среднем 480 °С.

При введении фурффурина, как уже отмечалось ранее [15], происходит образование новой, более уплотненной сетчатой структуры с участием молекул основной модифицирующей добавки – об этом свидетельствует, например, увеличение содержания гелефракции и увеличение индекса сшивания молекул. В свою очередь это ведет к снижению сегментальной

подвижности макромолекул эпоксидного материала, и, следовательно, к ослаблению разрушительных воздействий на химическую связь в условиях нахождения образца в термическом поле, что тормозит развитие деструктивных процессов и определяет возрастание термостойкости материала. При введении фурффурина также, вероятно, происходит процесс замедления диффузии кислорода к макромолекулам эпоксидного полимера вследствие образования в нем более плотноупакованной структуры межфазного слоя [16]. Следует также принять во внимание тот факт, что фурфурин и полимер на его основе имеет температуру начала деструкции выше, чем ЭК, в среднем на 50 – 60 °С [17].

Модификатор БМК-5 несколько ухудшает термостабильность композиций на основе севилена, что связано, в первую очередь, с низкой термостабильностью самого БМК5 (табл. 1).

Таблица 1

Термостойкость композиции адгезива

Композиция	Т <sub>д</sub> , °С	Потеря массы образцов, Δm, % при температуре Т, °С				
		10	20	30	40	50
АКС(40)-0	240	360	415	470	485	500
БМК-5	220	235	240	250	255	260
АКС(40)-30	235	330	390	460	480	500

Но, тем не менее, введение БМК-5 в количестве 30 мас.% не оказывает существенного влияния на термостабильность АКС(40)-30 по сравнению с немодифицированным севиленом (АКС(40)-0) (рис. 2, табл. 1).

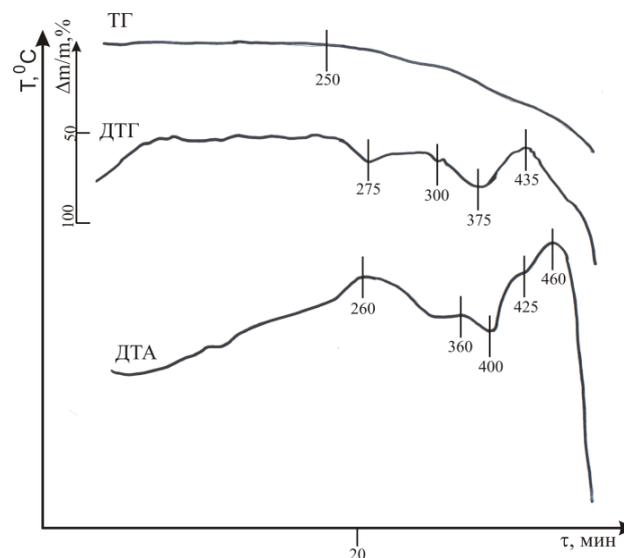


Рис. 2 Термограммы композиции адгезива АКС(40)-30

Температура начала деструкции АКС(40)-30 снижается всего на 5 °С, температура потери 10 – 30 % массы снижается на 20 – 25 °С, тогда как температура потери 40-50% массы снижается всего лишь на 10 °С по сравнению с АКС(40)-0.

Пики на ДТГ-кривых соответствуют максимальной скорости потери массы для образцов. На ДТГ-кривой

для ЭК(902)-Ф-А (рис.1) присутствует один характерный пик, тогда как при отсутствии модификаторов наблюдается два характерных пика [18]. Для характеристики максимумов ДТГ пиков в данной работе использованы следующие величины:  $\Delta T$  – температурный интервал пика ( $^{\circ}C$ ),  $T_{max}$  – температура максимума пика ( $^{\circ}C$ ),  $A_{max}$  – максимальная скорость потери массы (%/мин),  $S$  – параметр, характеризующий интегральную скорость потери массы в исследуемом температурном диапазоне (усл. ед.). Для параметра  $S$  за единицу принимается значение параметра для немодифицированных эпоксидных композиций и композиций адгезива соответственно.

Графическая зависимость, полученная обработкой ТГ и ДТГ кривых и построенная в координатах  $\ln G - 1/T$ , где  $G$  – текущая масса образца (мг) при температуре  $T$  (К) позволяет определить характер деструкции материала (рис. 3).

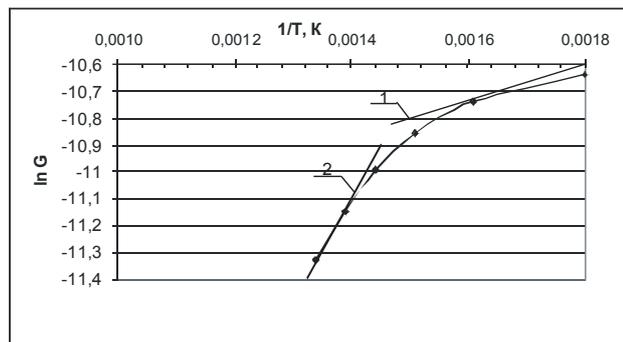


Рис. 3. Зависимость потери массы ЭК(902)-Ф-А в Аррениусовских координатах

Деструкция материала (рис. 3) протекает в две стадии (разный угол наклона прямых), на первой стадии при потере до 30% массы энергия активации деструкции больше, чем энергия активации деструкции 40% и более массы образцов (табл. 2). Энергия активации для ЭК(902)-Ф-А на первой стадии составляет 86 кДж\моль, на второй – 43 кДж\моль, что в среднем на 10 кДж\моль больше, чем для немодифицированных ЭК. Анализ показал, что как для образцов ЭК, так и для образцов композиции адгезива различного состава вид кривой аналогичен приведенному на рис. 3.

Для немодифицированных ЭК максимальная скорость потери массы наблюдается в температурном интервале 450-520 $^{\circ}C$  (табл.2) и соответствует второму пику на ДТГ – кривой, а для ЭК(902)-Ф-А ввиду отсутствия второго пика, максимальная скорость потери массы соответствует температурному интервалу 280 – 520  $^{\circ}C$  и наблюдается при температуре 400 – 420  $^{\circ}C$ .

Параметр, характеризующий интегральную скорость потери массы в температурном диапазоне 280 – 520  $^{\circ}C$  ЭК(902)-А-Ф, больше в среднем на 10%, чем для немодифицированных ЭК (табл.2).

Таблица 2

Характеристика максимумов ДТГ пиков

Композиция	$\Delta T_1$	$T_{max}^1$	$A_{max}^1$	$T_{max}^1 / A_{max}^1$	$\Delta T_2$	$T_{max}^2$	$A_{max}^2$	$T_{max}^2 / A_{max}^2$	$S$
ЭКнемодифицированная	280-450	420	0,85	494	450-520	475	1,49	319	1,00
ЭК(20)-Ф-А	300-520	410	0,74	547	–	–	–	–	1,20
АКС(40)-0	325-490	400	0,55	727	490-520	490	1,21	408	1,00
БМК-5	220-380	280	2,38	118	–	–	–	–	3,75
АКС(40)-30	240-315	270	0,10	2700	330-430	380	0,6	633	0,70

Совместное введение двух модификаторов ПВБФ и фурфурина (ЭК(902)-Ф-А) приводит к тому, что первый экзотермический эффект на ДТА-кривой наблюдается при температуре 410  $^{\circ}C$  (рис.1), тогда как для немодифицированных ЭК первый экзотермический эффект, как правило, наблюдается при температуре 400 – 405  $^{\circ}C$  [18]. В случае сочетания двух модификаторов второй экзотермический эффект наблюдается при температуре 510  $^{\circ}C$ .

Термодеструкции ПЭНП хорошо изучена широко представлена в работах различных авторов [19-21]. Обобщая всю имеющуюся информацию, можно сделать вывод о том, что деструкция ПЭНП начинается в районе 340-350  $^{\circ}C$  (идет деструкция коротких боковых цепей в полиэтилене), активная деструкция (до 15 % потери массы) происходит при 420 – 430  $^{\circ}C$ .

**6. Выводы**

Несмотря на разное строение и химическую природу, полимерные материала эпоксидного слоя и адгезива имеют приблизительно одинаковые температуры потери 10 -50 % массы и температуры начала деструкции. Это позволяет сделать предположение о возможности использование данных материалов в составе одного ТПАП без снижения общей термостабильности покрытия из-за невысокой термостабильности одного из компонентов.

При этом наиболее «уязвимым» с точки зрения стойкости к действию высоких температур является материал промежуточного адгезионного слоя (АКС(40)-30), имеющий самую низкую  $T_d$  (235  $^{\circ}C$ ), а наиболее стойким является ПЭНП, имеющий  $T_d = 340^{\circ}C$ .

Проведенные исследования термостабильности компонентов ТПАП позволяют в дальнейшем спрогнозировать поведение ТПАП при длительном сроке эксплуатации, т.е. предсказать механизм и процессы старения компонентов ТПАП.

## Литература

1. Калнинь, М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью [Текст] / М.М. Калнинь – Рига: Зинатне, 1990. – 345 с.
2. Берлин, А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов [Текст] / С.А. Вольфсон, А.А. Берлин, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. – М.: Химия, 1990. – 430 с.
3. Козак, Н.В. Термоокислювальна деструкція напів-ВПС, модифікованих хелатними сполуками тривалентних 3d-металів [Текст] / Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Г.М. Нестеренко // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – Київ: Видавничий дім «КМ Академія». – 2003. – Т.21. – С. 28 – 32.
4. Пастухов, А.В. Термодеструкция сверхсшитых полистиролов и сорбционные свойства их карбонизатов [Текст] / А.В. Пастухов, В.А. Даванков, Н.Н. Алексиевко [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып.Х. – Ч. 3. – С. 29 – 32.
5. Коварская, Б.М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров [Текст] / Б.М. Коварская, А.Б. Блюменфельд, И.И. Левантовская. – М.:Химия, 1977 – 364 с.
6. Арсланов, В.В. Связь прочностных свойств адгезионных соединений с поверхностной энергией субстрата [Текст] / В.В. Арсланов, В.А. Огарев // Проблемы полимерных композиционных материалов. – Киев: Наук. думка. – 1979. – С. 76 – 80.
7. Протасов, В.Н. Анализ стандартов на наружное противокоррозионное полимерное покрытие нефтегазопроводов [Текст] / В.Н. Протасов, А.В. Макаренко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – №12. – С. 24 – 28.
8. Семенченко, В.К. Заводская изоляция труб – вчера, сегодня, завтра [Текст] / В.К.Семенченко С.Г.Низьев, А.Л.Ронис, Ю.С.Низьева // Трубопроводный транспорт. – 2005. - №2. – С.59 – 65.
9. Hair, J.D. Coating requirement for pipelines installed by horizontal directional drilling [Текст] / J.D. Hair // ASCE “Pipelines 2002” Conference. – Cleveland, 2002. – P. 158–166.
10. Попов, Ю.В. Влияние металлсодержащих добавок на механизм снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций [Текст] / Ю.В. Попов, А.Н. Григоренко, В.А. Пономарев // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Вып.31. – С. 155 – 159.
11. Яковлева, Р.А. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров [Текст] / Р.А. Яковлева, А.Н. Григоренко, А.М. Безуглый // Вісник КНУТД. – 2005. – Вып. 5 (25). Т.2. – С. 192 – 196.
12. Стухляк, П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий [Текст]/ П.Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994.– 177 с.
13. Тихомирова Т.С. Оценка работоспособности защитных антикоррозионных полимерных покрытий магистральных газопроводов / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха // Вопросы химии и химической технологии, №1 / ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет». – Днепропетровск, 2008. – С.156 – 159.
14. Тихомирова, Т.С. Вплив енергетичних параметрів поверхні на експлуатаційну надійність тришарового покриття [Текст] / Т.С. Тихомирова // Збірка тез II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених (26-28 квітня 2007 р., м. Київ) [укладач Жук Т.С.] – Київ. – 2007.– С. 116.
15. Тихомирова, Т.С. Антикоррозионные эпоксидные композиции. Влияние модификаторов на внутренние напряжения [Текст] / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха // Восточно-европейский журнал передовых технологий / Технологический центр. – Харьков, 2009. – С.45 – 49.
16. Тихомирова, Т.С. Дослідження процесів структурування епоксидного праймеру тришарових антикорозійних полімерних покриттів [Текст] / Т.С. Тихомирова, О.М. Рассоха // ВМС-2008: VI Відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук, 30 вересня – 3 жовтня 2008 р. тези доповідей. – К., 2008. – С.68.
17. Варламов, Г.Д. Химия и технология фурфурамида и его производных [Текст] / Г.Д. Варламов, А.Т. Джалилов. – Ташкент: Фан, 1990 – 108 с.
18. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем [Текст] / Б.С. Колупаев. – Львів: Вища школа, 1980.– 284с.
19. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
20. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров [Текст] / Н. Грасси, Д. Скот. – М.: Мир, 1988.– 384с.
21. Шаулов, А.Ю. Высокотемпературная термодеструкция полиэтилена в матрице неорганического полиоксида [Текст] / А. Ю. Шаулов и [др.] // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 398, N 3. – С. 361–365 .

**Abstract**

*This article concerns the processes of thermodestruction of multilayer polymer cover, which is widely used to protect the external surface of steel pipelines. The main purpose of the work is to prove the possibility of combination of various polymer components in one cover preserving the thermostability of the cover. The behavior of the separate modified components of the cover at high temperatures was analyzed using the differential-thermal analysis and the derivative thermogravimetry analysis. The comparative analysis of data obtained and data for unmodified components was held. This research shows the possibility of usage of any materials while forming the multilayer cover. The data obtained may be used to predict the processes of cover ageing. The results may be used while developing and commissioning the new types of multilayer anticorrosion polymer covers. For the first time in Ukraine, the thermal analysis of components of multilayer cover was held to study the reduction or increase of the cover thermostability. The cover is formed from various, as to their chemical nature, polymer materials*

**Keywords:** thermodestruction, anticorrosion cover, polymer components