

КИМЁ ВА КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯСИ, ЭКОЛОГИЯ

УДК 666.942

ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

С.М.Турабжанов (ТашГТУ), Н.Э.Шамадинова, Х.А.Адинаев,
Т.А.Атакузиев (ТХТИ)

В статье на основе лабораторных и промышленных испытаний установлена возможность использования фосфогипса при замене основного компонента вяжущим фосфогипсом. Полученные новые типы вяжущих с применением фосфогипса показали высокие строительно-технические свойства и эффективные методы изготовления. Установлены различные методы использования фосфогипса, отличающиеся низкой стоимостью, доступностью, простотой изготовления высококачественных строительных изделий. Приведены методы получения специальных цементов с добавкой на основе фосфогипса и твердых отходов содового производства.

Фосфогипсли боғловчини асосий компонентини фосфогипс билан алмаштириши мумкинлигини лаборатория ва саноат миқёсида синаш натижасида аниқланди. Фосфогипсдан фойдаланиб олинган буюмларнинг кўрилиш-техник кўрсаткичлари юқори бўлди ва уларни олиш усуллари кўрсатилди. Фосфогипсдан фойдаланишнинг арзон, ундан фойдаланишнинг осон йўл билан юқори сифатли қурилиш буюмларини тайёрлаш мумкинлиги кўрсатилган. Фосфогипс ва сода заводининг қаттиқ чиқиндисини асосида махсус цементлар синтез қилиш усули кўрсатилди.

On the basis of laboratory and industrial tests, it has been established that phosphor gypsum can be used when the main component of the astringent phosphor gypsum is replaced. The new types of binders obtained with the use of phosphor gypsum showed with high construction parameters and their manufacturing methods. Various methods of using phosphor gypsum are distinguished, which are distinguished by cheapness, availability, and ease of manufacturing of high-quality building products. Methods of obtaining special cements additive based on phosphor gypsum and solid wastes of soda production are given.

Ключевые слова: *фосфогипс, β - гипс, водогипсовое отношение, β - полугидрат сульфата кальция, ангидрит, смешанные вяжущие, дегидратированный материал, специальные цементы, туффит, портландцемент.*

Исследования показали, что фосфогипс Алмалыкского химического завода АО Аммофос-максам, находящийся в отвалах, содержал не более 0,1-04% фтора. Влажность фосфогипса колеблется от 10-20%. Объемный вес в среднем составляет 0,556 т/м³, а объемный вес фосфогипса, высушенного до постоянной величины в рыхлом состоянии, находится в среднем 0,517 т/м³. Внешне фосфогипс Алмалыкского химического завода – легкокомкующийся материал серого цвета с шелковистым блеском, обладает специфическим запахом, сложение рыхлое, текстура беспорядочная, структура мономинеральная. Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу, с межкомковыми пустотами. В высушенном виде – это мелкодисперсный порошок.

Удельный вес фосфогипса, высушенного в естественных условиях, составляет 2,34-2,36 г/см³, как и природного двухводного гипса. Удельная поверхность колеблется от 3100 до 3500 см²/г. Для исследования отвалов с целью использования фосфогипса из различных мест отбирали пробы и их перемешивали, чтобы получить средний состав. Химический состав фосфогипса довольно постоянен и в основном содержит двухводный гипс с примесью кремнезема и незначительные количества Р₂О₅ и R₂O. Расчетное количество двухводного гипса – 88-95 %. Химический анализ исходных сырьевых материалов выполнен по стандартной методике согласно ГОСТ 2642-88.

Физико-механические свойства фосфогипсовых вяжущих с добавками и без них определяли по ГОСТ 310.4-81 на образцах 4x4x16 см в смеси с вольским песком в соотношении 1:3 и на образцах из фосфогипсового теста 1,41x1,41x1,41 см.

Кроме того, определяли водогипсовое отношение, нормальную плотность теста из фосфогипсового вяжущего, сроки схватывания, равномерность изменения объема.

Для нахождения фазового состава сырьевых материалов и готовых продуктов использовали рентгенографические и ИК-спектроскопические методы. Перед съемкой пробы измельчали и просеивали через сито №008 (или 10000 отв/см²), в качестве источника рентгеновского излучения служила трубка с медным антикатодом, в качестве фильтра – никелевая фольга. Расшифровку рентгенограмм производили по «рентгенографическому определителю минералов» Михеевой В.И.

С целью определения возможности использования фосфогипса в качестве фосфогипсового вяжущего к нему добавляли триэтанолламин (ТЭА) и моноэтанолламин (МЭА) и определяли их активность после обработки по пределу прочности при сжатии в соответствии с ГОСТ 125-79, ГОСТ 26871-86. В качестве добавки использовали также известь I-го сорта в количестве до 1%.

Перспективны исследовательские работы, связанные с разработкой технологии получения из фосфогипса, без его промывки, высококачественного строительного гипса. Следует отметить, что промывка фосфогипса с целью получения из него чистого α и β полугидрата сульфата кальция, не загрязненного примесями фосфорных и фтористых соединений, входит в традиционные схемы большинства отечественных и зарубежных технологий переработки фосфогипса. В то же время процесс промывки (до 5 м³/т фосфогипса) требует значительного количества воды, которую нужно впоследствии нейтрализовать. В связи с этим необходимо создание технологии производства β-полугидрата сульфата кальция из фосфогипса без его промывки, что приобретает в последнее время особую актуальность.

Разработанная технология предусматривает нейтрализацию фосфогипса известью, в процессе которой обеспечивается переход кислых фосфатных примесей фосфогипса в инертные соединения группы гидроксилатапата и дегидратацию нейтрализованного материала до полугидрата при атмосферном давлении. Режимы дегидратации обеспечивают стабильное получение гипсового вяжущего марок Г5А и Г5Б.

Поэтому предложенная НИИ Литвы строительства и архитектуры технология представляет большой интерес, по которой осуществляется получение β-полугидрата. Объем получения фосфогипса в Республике Узбекистан составляет до 1 млн. т. в год, накоплено уже около 70 млн. т. Это пока не создало предпосылок для масштабного использования фосфогипса в производстве цемента, гипсовых вяжущих и других материалов. В ходе испытаний предложено большое количество технологий научно-исследовательскими институтами и вузами республики, которые остаются нереализованными. В цементной промышленности при испытании в присутствии фосфогипса клинкера наблюдался рост прочности цемента соответственно на 10, 5,5 и 6,3 МПа. Испытания показали, что фосфогипс необходимо гранулировать, так как негранулированный фосфогипс невозможно транспортировать. Однако опыта его гранулирования в отечественной промышленности пока нет.

Для получения гранулированного продукта в объеме 200-500 тыс.т. в год необходимо строительство на предприятии «Аммофос-Максам» специального цеха. Из этого количества до 250 тыс. тонн может быть использовано на АО «Ахангаранцемент», а при поставках фосфогипса АО «Бекабадцемент» его потребность составит 150 тыс. т. в год.

Анализ вариантов долгосрочных перспектив развития производства гипса показывает, что традиционный путь расширения сырьевой базы на основе разработки природных месторождений связан со значительными капитальными затратами и доразведки запасов и реконструкции добывающих предприятий. Это определяет необходимость освоения новых месторождений, выполнения больших объемов проектных и горно-капитальных работ. В связи с увеличением производителей гипсокартонных изделий почти во всех областях республики добывается природный гипс и выпускается продукция невысокого качества.

Организация производства гранулированного - фосфогипса β -модификации должна быть в центре химической промышленности республики, что обеспечит прямой эффект от его использования. Это будет способствовать существенному улучшению транспортно-экономических связей предприятий-потребителей. Например, на предприятии «Аммофос-Максам», где фосфогипс целесообразно применять в качестве сульфатного компонента сырья, годовая потребность в нем может составить около 1 млн. т/г. В настоящее время гипсовое сырье завозится из Самаркандской, Джизакской, Ферганской долин в Ташкент и Ташкентскую область.

Фосфогипс, получаемый на «Аммофос-Максам», как правило, нуждается в очистке или нейтрализации содержащихся в нем вредных примесей, в противном случае возможности его утилизации уменьшаются. На предприятиях по производству фосфорных удобрений целесообразно установить соответствующие нормативы и получать отходы с количеством примесей в допустимых для тех или иных направлений утилизации фосфогипса пределах. При этом, возможно, придется пойти на некоторое усложнение основного производственного процесса.

Утилизация фосфогипса представляет собой одну из наиболее крупных проблем комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов. Актуальность ее решения определяется промышленным получением фосфогипса на химическом предприятий АО «Аммофос-Максам», наличием крупных потенциальных потребителей (производство гипса, цементная промышленность, стройиндустрия), возможностью сокращения разработок месторождений природного гипсового сырья, уменьшением земельных отводов для размещения отвалов и сниженным вредным воздействием последних на окружающую среду. Утилизация фосфогипса позволяет снизить объем добычи природного сырья, отказаться от строительства новых карьеров и тем самым уменьшить площади земель, занимаемых из сельскохозяйственного оборота, не вовлекать в разработку площади, сохранить ландшафт местности и, в конечном итоге, не нарушать экологического равновесия окружающей среды. Последующая рекультивация земель отработанного карьера также требует затраты определенных средств. В этом плане большой интерес представляет разработка литовских исследователей.

Технологическая схема производства β -полуhydrата сульфата кальция из непромытого фосфогипса включает следующие операции фосфогипса с натуральной влажностью 20-25%, загружаемого в расходный бункер дозатора, из которого поступает в реакторы нейтрализации периодического действия; нейтрализация осуществляется в репульпированном виде известью в соответствии с существующей технологией. При этом нейтрализованная пульпа погружными насосами подается в барабанный вакуум-фильтр, из которого продукт, обезвоженный до содержания 20-25% свободной влаги, через буферную емкость с питателем, поступает на сушку в горизонтальный сушильный барабан с цепной насадкой; фильтрат из вакуум-фильтра направляется в сборники и полностью используется для приготовления пульпы, попутно орошая скрубберы пылеочистительных систем цеха; из сушильного барабана, работающего по

прямоточной схеме, материал, содержащий 1-5% свободной влаги, с температурой 80-90⁰С, через котлы для дегидратации фосфогипса, доводится до полугидрата при атмосферном давлении. Длительность цикла варки в зависимости от влажности поступающего материала и интенсивности нагрева составляет 60-160 мин. В отличие от обычной гипсоварочной технологии следует отметить значительно большую длительность загрузки котлов – ввиду увеличенной нагрузки на привод. Дегидратированный материал поступает в бункер томления, откуда направляется на помол в шаровую мельницу. Фосфогипс после дегидратации подвергается дополнительному охлаждению, время пребывания материала в мельнице –20-30 мин; готовое вяжущее поступает обратно в бункер, из которого пневмотранспортером отправляется в силосный склад. Для этого необходимы два малоемких гипсоварочных котла по 4,5 м³ каждый. Работают они в односменном режиме.

Общий объем фосфогипсового вяжущего по срокам схватывания распределяется следующим образом: до 15 мин (класс А) – 59%; до 20 мин (класс Б) – 41%. По содержанию водорастворимого вещества Р₂О₅ оно характеризовалось следующим составом, % до 1-63,6; до 2-27,7; до 3-2,9; выше 3-6,8. Эти вяжущие используются, в основном, в производстве крупноразмерных гипсобетонных панелей и плит оснований пола, а также для опытно-промышленных работ по освоению производства пустотных гипсовых панелей, декоративных и акустических плит и для других целей. Свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, изготовленных на основе фосфогипсового β-полугидрата, полученного авторами в результате проведенного эксперимента, привели к следующим результатам (табл.1)

Таблица 1

Свойства гипсо-пуццоланового вяжущего

Состав вяжущего, % по массе			Водо-вяжущее отношение (В/В)	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии вяжущих, МПа через			Коэффициент размягчения
гипс	портланд-цемент	туффит		начало	конец	20 мин	2 часа	сутки	
100	-	-	0,67	8,5	14	0,27	5,8	-	-
80	15	5	0,65	6,5	12,5	1,5	2,2	12,9	0,51
74	20	6	0,62	6,0	12	1,4	2,0	14,6	0,59
64	27	9	0,61	5,5	11,5	1,1	1,7	15,4	0,62
54	35	11	0,59	5,5	11,5	1,1	1,4	16,1	0,69

Таким образом, предложена научно обоснованная безотходная технология производства гипсового вяжущего β – модификации и полугидрата сульфата кальция из непромытого фосфогипса, базирующаяся на использовании стандартного технологического оборудования [1].

Данная технология способствует созданию эффективных способов производства гипсового вяжущего, что позволит во многих случаях отказаться от добычи природного гипсового камня. Разработанная безотходная технология получения вяжущего из непромытого фосфогипса – реальный шаг в этом направлении.

Предложен также в качестве гипсового сырья – фосфогипс, широко доступный и недорогой материал. Разработанная технология высокообжигового гипса и технология получения β-полугидрата сульфата кальция из фосфогипса позволит получать низкообжиговые гипсовые вяжущие в местных производственных условиях, что является решением важной отраслевой задачи.

Вяжущие, полученные в лабораторных условиях, удовлетворяют основным требованиям стандарта, предъявляемым к материалам для строительных целей и для керамической промышленности (рабочих форм, моделей и капов). В лабораторных условиях установлено,

что цементы с добавкой активированного фосфогипса – дигидрата имеют более низкую водопотребность (нормальная густота 26% против 27-28% – без добавки и высокая прочность (активность повышается на марку)).

Высокообжиговое ангидритовое фосфогипсовое вяжущее по прочности не уступает ангидритовому цементу, полученному из природного ангидрита. Оно с успехом может использоваться в строительстве.

Создание импортозамещающих и экспортоориентированных добавок на основе трудноутилизируемых отходов содового производства и отходов фосфорных удобрений фосфогипса для изготовления безусадочных, расширяющихся и напрягающих цементов с использованием портландцемента является актуальной задачей.

Получение специальных цементов на основе фосфогипса.

Современная строительная индустрия предъявляет высокие требования к качеству строительных материалов на основе цементов. При этом особое внимание уделяется созданию и увеличению объема специальных цементов, таких как расширяющихся, безусадочных и напрягающих цементов. Приведенные выше специальные цементы в Центральной Азии не производятся. При строительстве Джизакского цементного завода для фундаментов строительства расширяющиеся цементы были использованы из Турции по договорной цене. При этом уделяется особое внимание созданию в Узбекистане цементов повышенного качества по сниженной себестоимости. А это диктует необходимость создания эффективных добавок для производства специальных цементов на основе портландцемента и специальной синтезированной добавки, изготовленных на основе промышленных отходов республики. Использование специально созданных добавок при помоле портландцементного клинкера является одним из путей увеличения объема производства и снижения себестоимости цемента, так как при этом снижается энергоемкость клинкера-составляющего цементной шихты.

С целью стабильного обеспечения нового Каракалпакского цементного завода необходимо сегодня подготовить возможные добавки для их использования в производстве портландцемента. На Кунградском содовом заводе образовывается значительное количество твердых и жидких отходов. Они сейчас не используются, отправляются в шламонакопители. Поэтому на основе твердых отходов, содержащих в своем составе неорганические электролиты CaCl_2 и NaCl содового производства и фосфогипса, накопленного в количестве более 100 млн. тонн, можно подготовить специальные добавки и разработать технологию утилизации твердых отходов содового производства кальцинированной соды, а также фосфогипса – отхода фосфорного производства, что является актуальной задачей.

Второй вариант – расширяющаяся добавка основана на спеке фосфогипса и твердых отходов содового производства.

Значительные масштабы капитального строительства требуют увеличения производства и создания новых строительных материалов, отличающихся специфическими свойствами. В решении этой задачи особая роль принадлежит специальным видам цементов, в том числе расширяющимся. Эти материалы являются смешанными вяжущими веществами и состоят из портландцемента и расширяющего компонента. Для этой цели в качестве вяжущего используют обычный или сульфатостойкий портландцемент, шлакопортландцемент, кремнеземистый, зольный или глиноземистый цемент.

Расширение и последующее напряжение твердеющему вяжущему веществу сообщает расширяющая добавка, количество которой зависит от ее вида. По принципу действия расширяющиеся цементы можно разделить на две группы: на основе сульфаталюмината кальция расширение вызывается образованием этtringита; на основе CaO или MgO расширение связано с образованием Ca(OH)_2 или Mg(OH)_2 .

Технология получения расширяющихся цементов, относящаяся к первой группе,- сложная, стоимость получаемого материала, учитывая дороговизну исходных материалов,- довольно высокая [2, 3].

Введение расширяющейся добавки при получении цементов второй группы снижает стоимость производства, однако такие добавки имеют ограниченные сроки хранения из-за гидратации вследствие наличия влаги в воздухе [4].

Исходя из вышеизложенного, разрабатываются составы дешевых и эффективных расширяющихся добавок и цементов на их основе (безусадочные, расширяющиеся, напрягающиеся и ускоряющие гидратацию цементов).

В качестве расширяющейся добавки авторами исследован фосфогипсо-кальцевокарбонатный (твердый отход содового производства) спек, который по сравнению с известью гидратируется значительно медленнее, он более стойкий к воздействию атмосферной влаги, что дает возможность сохранять готовый материал длительное время. Очевидно, введение указанной выше добавки в цемент будет вызывать его расширение вследствие гидратации СаО при образовании гидросульфоалюмината кальция.

Таким образом, на основе применения различных цементов, путем введения расширяющейся добавки, получено ускорение процессов их гидратации и твердения.

Литература

1. Атакузиев Т.А., Каршиев Б.Н., Шамадинова Н.Э. Активность крентов в зависимости от свойств исходных материалов // Химическая технология, контроль и управление, 2017. №5(77). С. 10-14.

2. Атакузиев Т.А., Рузиев Н.Р. Многокомпонентные цементы (технология и применение), – Ташкент: ВЕКТОР – PRESS, 2008. – 328 с.

3. Атакузиев Т.А., Шамадинова Н.Э., Адинаев Х.А. Исследование формирования сульфоминералов сульфатсодержащих клинкеров на основе гипса и фосфогипса // Химическая промышленность, 2017. №3. С. 114-120.

4. Тейлор Х.Ф. Химия цементов. -М.: Стройиздат, 1996. – 340 с.

УДК 541.64.547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

У.М.Мирзаев, И.Н.Хайдаров, Ш.С.Джалилов, Р.И.Исмаилов(ТашГТУ)

В статье изучено комплексообразование оксадиксила с водорастворимыми полимерами-полиакриловой и полиметакриловой кислоты. В качестве основных методов исследования взаимодействия полимеров с оксадиксидом использованы вискозиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, ультрацентрифугирование, УФ- и ИК-спектроскопии. Исследовано влияние различных факторов на процесс комплексообразования. Обнаружено, что связывание оксадиксила с полимерами приводит к структурированию макромолекулярных цепей из-за образования водородных связей.

Мақолада оксадиксилнинг сувда эрувчан полимер-полиакрил ва полиетакрил кислоталар билан комплекс ҳосил қилиши ўрганилган. Полиерларни оксадиксил билан комплекс ҳосил қилишини ўрганиши учун қўйидаги усуллардан фойдаланилган: вискозиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, ультрацентрифуга, УФ- ва ИК-спектрлар. Комплекс ҳосил қилиши жараёнига таъсир этувчи турли омиллар ўрганилган. Оксадиксилни полимерлар билан боғланиши натижасида водород боғлари ҳосил бўлиб макромолекуланинг структурасининг ўзгаришига олиб келади.

The article was studied oxadixyl complication with water-soluble polymers - polyacrylic and polymethacrylic acid. The main methods for studying the interaction of polymers used oxadixyl viscometry, potentiometry, conductivity, ultracentrifugation, ultraviolet and infrared spectroscopy. The influence of different factors on the process of complication detecting that binding oxadixyl polymers leads to structing macromolecular chains of the formation of hydrogen bonds.

Ключевые слова: оксадиксил, полиакриловая кислота, коэффициент экстинкции, поликомплекс, седиментация, полиэлектролит, ионная сила, экранирование кислотных групп.

Использование полимеров и сополимеров, содержащих $-NH_2$ и $-COOH$ групп в качестве носителей биологически активных веществ (БАВ), обусловлено их хорошей растворимостью в воде и в некоторых полярных органических средах, устойчивостью к химическим и биологическим воздействиям, а также высокой активностью и селективностью при взаимодействии как с заряженными, так и с незаряженными частицами и поверхностями. Кроме того, большинство полианионов является биологически активными и некоторые из них обладают антибактерицидными, противовирусными и другими видами действий [1-4].

В качестве объекта исследования выбран биологически активный препарат оксадиксил (2-метокси-N-,3, оксазолидин-3-ил)-ацетат-2',6'-ксилидин, одобренный МОС), кодовый номер SAN 371 F. Исходя из структуры оксадиксила (ОК), в качестве полимеров носителей были выбраны полиакриловая кислота (ПАК) и полиметакриловая кислота (ПМАК). В качестве основных методов исследования взаимодействия полимеров с оксадиксилом использованы вискозиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, калориметрия, ультрацентрифугирование, диализ, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия [5-8].

Определенную информацию об изменении структуры органического вещества в процессе связывания можно получить, изучая строение поликомплексов методами ИК- и УФ-спектроскопии. Взаимодействие органических молекул с полимерной цепью изменяет распределение электронной плотности в молекулах, что отражается в ИК-спектрах и их комплексах. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы о строении полученных соединений. Увеличение интенсивности полосы поглощения $1660-1710\text{ см}^{-1}$, появление широкой интенсивной полосы поглощения $3300-3500\text{ см}^{-1}$ и плеча при 2350 см^{-1} – все подтверждает возможность образования водородной связи между карбоксильной группой оксадиксила и гидроксилом карбоксильной группы ПАК и ПМАК. Кроме того, появляются новые полосы поглощения $760, 910, 1010, 1270\text{ см}^{-1}$, характерные для оксадиксила.

О возможном влиянии полимера носителя на структуру связываемого вещества можно судить по данным УФ-спектроскопии. Положение раствора оксадиксила и его полимерного комплекса (при одинаковой концентрации оксадиксила) при 256 нм сохраняется, но при этом происходит уменьшение интенсивности поглощения в комплексе. В литературе отмечается, что карбоксилсодержащие полимеры в отличие от других ионогенных полимеров характеризуются "мягкостью" взаимодействия со связываемым органическим веществом, не приводящем к заметным деформациям химической структуры [9-13]. Увеличение количества связанного органического вещества сказывается на величине кажущегося коэффициента молярной

экстинкции (ϵ), что дает возможность использовать УФ - спектроскопию для выявления некоторых количественных закономерностей.

Кажущийся коэффициент экстинкции незначительно убывает с ростом концентрации БАВ. Согласно Шварцу, уменьшение коэффициента экстинкции полимерных комплексов объясняется увеличением доли связанного БАВ и перераспределением электронной плотности в их хромофорных группах при связывании полимером. Тенденция к уменьшению кажущегося коэффициента экстинкции с увеличением концентрации полимерного комплекса свидетельствует о возрастании доли связанного БАВ в пределе, при экстраполяции данной зависимости к бесконечно большой концентрации БАВ можно определить коэффициент экстинкции связанных молекул БАВ в насыщенном комплексе (ϵ'). Если коэффициент экстинкции несвязанных молекул обозначить как (ϵ), то по формуле: $\gamma = (\epsilon - \epsilon') / (\epsilon_{\text{окс}} - \epsilon')$, где γ - доли несвязанных молекул БАВ при различных соотношениях полимер/БАВ, но при постоянной суммарной концентрации в растворе можно определить долю несвязанных молекул БАВ.

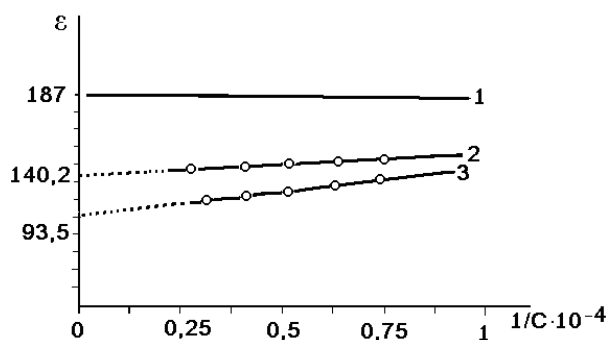


Рис.1. Зависимости молярной экстинкции оксадиксила (1). Раствор полимерного комплекса ПАК+оксадиксил (2) и ПМАК+оксадиксила (3)

В соответствии с теорией Шварца экстраполяция начального участка кривой зависимости γ от P на ось P дает возможность определить количество звеньев полимера, связывающих одну молекулу БАВ (n) в насыщенном комплексе (рис. 2, пунктирная линия). Вторая прямая, имеющая наклон, вдвое меньший, пересекает кривую в точке γ' . Согласно теории, значение влияния γ' -доли несвязанного БАВ в насыщенном комплексе позволяет вычислить константу связывания $K = \gamma / \text{БАВ}$, а также параметр кооперативности процесса g по следующей формуле:

$$g = n \cdot P(1 - \sqrt{\gamma}) / \gamma$$

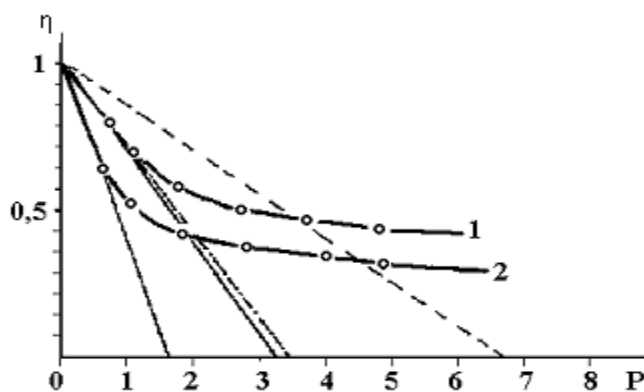


Рис.2. Зависимости доли несвязанных молекул оксадиксила в его поликомплексах с ПМАК (1) и ПАК (2). $P = [\text{полимер/оксадиксил}]$

Вычисленные кинетические параметры процесса связывания ПМАК и ПАК с оксадиксидом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры связывания ПАК и ПМАК с оксадиксидом

Комплекс	γ'	$K \cdot 10^{-5}$	n	g
ПАК- оксадиксил	3,5	2,266	1,7	3,1-53,4
ПМАК- оксадиксил	6,6	4,4	3,3	12,0-34,2

Образование поликомплексов можно подтвердить и методом скоростной седиментации, определяя коэффициент седиментации (S) исходного полимера и его комплексов с оксадиксидом. Исследования зависимости константы седиментации от состава поликомплексов подтверждает представленную модель взаимодействия ПАК, ПМАК с оксадиксидом. Результаты скоростной седиментации смесей компонентов в области составов ОК/Пол= 0-2.5 свидетельствуют об образовании водорастворимых комплексов. На седиментограммах смесей ПАК, ПМАК с оксадиксидом наблюдается единственный пик, соответствующий частицам комплекса. Коэффициент седиментации пика ПАК без добавок оксадиксида отличается от S комплексов, что свидетельствует о существенном влиянии органических молекул на состояние ПАК в растворе. На рис.3 приведены зависимости S от состава смесей ПАК + оксадиксил.

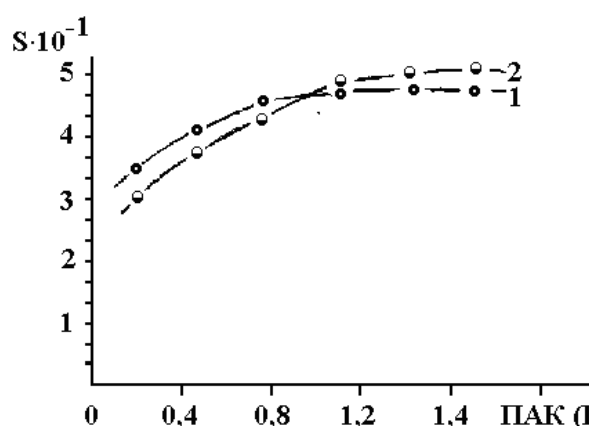


Рис.3. Зависимости коэффициента седиментации смесей ПАК (1), ПМАК (2) от относительной концентрации оксадиксида

Как видно из рис.3, при значениях ОК/ПАК = 0,1 коэффициент седиментации комплексов резко возрастает, что свидетельствует о связывании оксадиксида с ПАК, приводящего к увеличению коэффициента седиментации. Дальнейшее увеличение оксадиксида не оказывает влияние на коэффициент седиментации макромолекулы. Гидрофобные взаимодействия между ПАК и оксадиксидом сильно изменяет зависимость S от исходного соотношения компонентов. Добавление небольшого количества оксадиксида повышает коэффициент седиментации макромолекул, являясь следствием водородного связывания, по мере увеличения растет и влияние гидрофобных взаимодействий на процесс связывания, за счет чего как уже отмечалось образуется поликомплекс, растворимый при всех соотношениях.

На глубину комплексообразования и устойчивость образующихся продуктов влияют различные факторы: длина реагирующих цепей, их гибкость, конформация, микроструктура полимерной цепи, а также свойства среды (концентрация компонентов и степень их ионизации, температура и состав растворителя, pH среды).

Известно, что конформации цепей ПАК и ПМАК в водных растворах в не ионизованном состоянии резко различаются. Это связано с наличием структурированного состояния α -метильных групп между собой. Можно ожидать, что компактная конформация макромолекул

ПМАК должна влиять на взаимодействие ее с различными веществами. Так, в работах показана высокая стабильность полимер-полимерных комплексов, один из компонентов которых ПМАК.

Интересен вопрос о характере взаимодействия в данных системах. Низкая степень ионизации карбоксильных групп поликислот и очень слабая основность третичного азота у ОК, по-видимому, исключает электростатическое притяжение между ними. Приведенная вязкость полимерных соединений ОК при разбавлении падает, что характерно для неионогенных высокомолекулярных веществ, тогда как ПАК и ПМАК ведут себя как обычные полиэлектролиты. Очевидно, что для слабых поликислот можно предположить взаимодействие с ОК через водородные связи за счет карбоксильных и гидроксильных групп. В таком случае экранирование кислотных групп будет приводить к уменьшению концентрации ионов водорода и, следовательно, к росту pH (рис. 3, крив. 3). Различный характер кривых $\eta_{уд}/C$ - состав для полимерных соединений ОК с ПАК и ПМАК, вероятно, можно объяснить особенностями конформационного состояния используемых полимеров.

Наличие в молекуле или БАВ различных функциональных групп способствует образованию нескольких типов связей, доли которых варьируются в зависимости от состава и условий проведения реакций. Так, в работе исследовано взаимодействие канамицина с сополимером винилового спирта и виниламидоуксусной кислоты и установлено, что связывание лекарственного вещества характеризуется наличием кооперативности, т.е. зависимостью количества связываемого канамицина от степени "заполнения" макромолекул полимера носителем молекулами лекарственного вещества.

При низких концентрациях БАВ реализуется взаимодействие между гидроксильной группой и двух карбоксильных групп оксидицила. В результате макромолекула полимера становится более компактной, вследствие чего наблюдается понижение приведенной вязкости, но дальнейшее увеличение концентрации оксидицила приводит к незначительному увеличению вязкости, видимо за счет увеличения размеров макромолекулы полимера.

Известно, что с повышением температуры или при использовании органических растворителей, являющихся конкурентами за водородные связи, происходит ослабление и разрушение последних. Исследование температурной устойчивости ОК-ПАК показало, что увеличение температуры приводит к появлению аномальной зависимости приведенной вязкости от концентрации, т.е. разрушается комплекс ОК-ПАК и в растворе появляется несвязанный полиэлектролит. Полимерное соединение ОК с ПАК характеризуется большой прочностью к тепловому воздействию - повышение температуры до 70°C не влияет на устойчивость комплексов (табл.2).

Таблица 2

Характеристическая вязкость η комплексом оксидицила с ПАК и ПМАК при изменении температуры и ионной силы раствора

ПАК - оксидицил				ПМАК - оксидицил			
T°C	$[\eta]$	μ	$[\eta]$	T°C	$[\eta]$	μ	$[\eta]$
20	0,48	0,0	0,48	20	0,46	0,0	0,46
25	0,43	0,01	0,39	25	0,52	0,01	0,52
35	0,34	0,05	0,26	35	0,38	0,05	0,38
45	0,38	0,1	0,44	45	0,31	0,1	0,31
55	0,51	0,2	0,43	55	0,42	0,2	0,42
75	0,44	0,3	0,10	75	0,44	0,3	0,44

Так как единственное различие между ПМАК и ПАК заключается в наличии в ПМАК боковых метильных групп, то можно предположить существенную роль гидрофобных взаимодействий при контакте ОК с ПМАК. В органических растворителях, как известно, не только разрушаются Н-связи, но и ослабевают гидрофобные взаимодействия.

Исследована устойчивость полимерных соединений ОК к действию диметилсульфоксида. На рис. 4 представлена зависимость относительной вязкости (вязкость растворов смесей ОК - ПАК (ПМАК), поделенная на вязкость поликислоты) от состава смешанного H_2O +ацетон-ДМСО. В случае полимерных соединений ОК-ПАК наблюдается монотонное увеличение размеров макромолекул при обогащении смеси диметилсульфоксидом (крив. 2). На кривой $\eta_{отн}(ОК-ПМАК)$ - состав растворителя виден минимум, т.е. в системе ОК-ПМАК добавление органического растворителя вызывает сначала заметное уменьшение размеров макромолекул и лишь затем их рост (крив. 3). Подобная зависимость характерна и для свободных макромолекул ПМАК (крив. 1). Падение вязкости возможно обусловлено перестройкой образовавшихся структур и изменением взаимодействия между ними и растворителем. Характер кривых $\eta_{отн}$ - состав смешанного растворителя для исследуемых систем указывает на определенную роль гидрофобных взаимодействий при образовании полимерных соединений ОК с ПМАК (рис. 5).

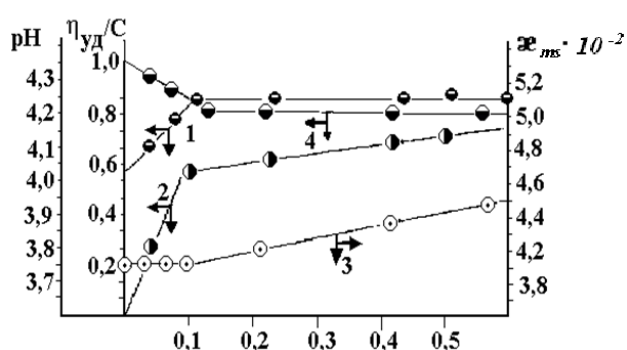


Рис.4. Изменение приведенной вязкости (1,4), pH (2) и удельной электропроводности (3) комплексов ПАК – оксидиксил (1,2,3) ПМАК+оксидиксил (4) в зависимости от соотношения компонентов

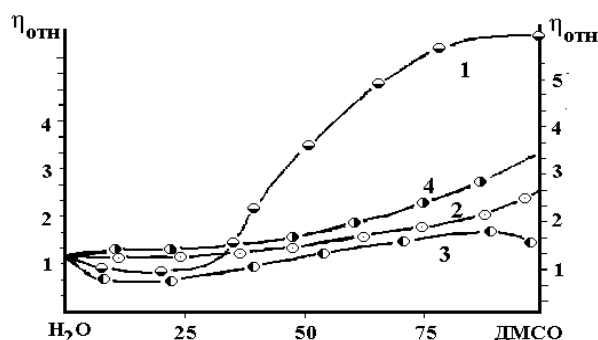


Рис.5. Влияние состава растворителя H_2O – ДМСО на относительную вязкость ПМАК(1), ПАК - оксидиксил (2) и ПМАК – оксидиксил

Таким образом, связывание ОК с ПАК и ПМАК приводит к структурированию макромолекулярных цепей из-за образования водородных связей между функциональными группами обоих компонентов и гидрофобных взаимодействий.

Литература

1. Мирзаев У.М., Исмаилов И.И. (Со)полимеры акриламида и его производных с N-виниллактамами. Монография, -Ташкент, 2014. ТашГТУ. -174 с.
2. Соловский М.В., Никольская Н.В. Основные типы полимерных носителей биологически активных веществ // Журнал пластические массы, 2005. № 12. С. 51-56.
3. Панарин Е.Ф. Биологически активные синтетические полимеры // Научно-технические ведомости СПбГПУ, 2007. №2. С. 149-156.
4. Huseyin Esen. Synthesis and characterization of linear dendritic homo and copolymers acrylated behera amine // Journal Designed Monomers and Polymers, 2015. P. 745-752.
5. Ignatova M., Manolova N., Rashkov I. Novel antibacterial fibers of quaternized chitosan and poly(vinyl pyrrolidone) prepared by electrospinning //Eur. Polym. J.,2007. P. 1112–1122.

6. Jalvandi J., White M., Truong Y.B., Gao Y., Padhye R., Kyratzis I.L. Release and antimicrobial activity of levofloxacin from composite mats of poly(ϵ -caprolactone) and mesoporous silica nanoparticles fabricated by core-shell electrospinning // J. Mater. Sci., 2015. P. 7967–7974.
7. Krebs A., Bruchmann B., Müller-Cristadoro A., Al-Hellani R., Schlüter A.D. Copolymerization of a dendronized monomer with styrene and different acrylates: determination of reactivity ratios // J. Polym. Sci. A Polym. Chem, 2012. P. 1372–1377.
8. Schönamsgruber J., Schade B., Kirschbaum R. Synthesis and aggregation properties of polycationic perylenetetracarboxylic acid diimides // Eur. J. Org. Chem, 2012. P. 6179–6186.
9. Sun L.P., Du Y.M., Shi X.W., Chen X., Yang J.H. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted chitosan hydrogel microspheres for the controlled release of indomethacin // Journal of Applied Polymer Science, 2006. P. 1525 – 1536.
10. Пузин Ю.И., Исламова Р.М. Регулирование комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата добавлением гафноцендихлорида // Высокомолекулярные соединения. - Москва, 2015. №1. С. 20-24.
11. Соловский М.В., Никольская Н.В. Основные типы полимерных носителей биологически активных веществ // Журнал пластические массы, 2005. № 12. С.51-56.
12. Шаглаева Н.С. Сополимеры N- и C- винилзамещенных производных азотсодержащих гетероциклов, акрил- и метакриламинов // Дис. д-ра хим. наук, Иркутск, 2006. - 298 с.
13. Шаталов Г.В., Чурилина Е.В., Кузнецов В.А., Вережников В.Н. Сополимеризация винилкапролактама с винил-(бенз)имидазолами и свойства водных растворов сополимеров // Высокомолекулярные соединения. - Москва, Серия Б, 2007. Том 49. № 3. С. 542-547.

УДК 564.48.01

РАЗРАБОТКА ПРИСАДОК С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.М.Хакимов, Б.А.Мухамедгалиев, Т.Ж.Азимов (ТашГТУ)

В статье рассмотрено создание новых и высокоэффективных присадок антикоррозионного и депрессорного действия на основе доступных и дешевых сырьевых ресурсов. Определены основные практические характеристики присадок. Выявлены кинетические закономерности и механизмы антикоррозионной защиты металлических деталей машин и конструкций. Показано, что химическая стабильность смазок определяется окислением навески их в бомбе под давлением кислорода (8 атм) при 100°C или выдерживанием навески в специальных кюветах в термостате при повышенной температуре. Получена повышенная стабильность по количеству поглощаемого кислорода во времени и по нарастанию кислотных чисел смазок. Установлено, что введение разработанных присадок в состав смазок приводит к уменьшению воды вследствие гидрофильности композиции, что также снижает коррозию металлических частей механизмов.

Мақолада янги юқори самарали антикоррозион ва депрессор қўндирмаларни маҳаллий арзон ва қулай хом ашё ресурслардан олиш имкониятлари ўрганилган. Синтез қилинган қўндирмаларнинг амалий хоссалари, жараённинг кинетикаси, метал деталлар ва конструкцияларнинг антикоррозион химоя механизмлари аниқланган. Кимёвий барқарорликни навескани бомбада 100°Cда кислород босими (8 атм), махсус кюветаларда қизиган термостатда ушлаб туриши орқали ўргандик. Барқарорликни ютилаётган кислороднинг миқдорига қараб вақт мобайнида ортиб бораётган сурков материалнинг кислоталик сонига қараб аниқланди. Олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики қўндирмаларни сурков материалига киритиши орқали сувнинг ажралиб чиқиши камаяди, натижада композициянинг гидрофилл эканлиги туфайлик металл қисмларнинг коррозиясини камайитириши аниқланди.

In article are considered some questions of the creation new and hither efficient additive anticorrosion and depressioning of the action on base available and cheap raw materials resource. They are determined main practical features additive, are revealed kinetic regularities and mechanisms anticorrosion protection of the metallic details of the machines and designs. The chemical stability of lubricant defined the oxidation an probing them in bomb under pressure of the oxygen (8 атм) under 100°C or bore the probing in special ditch in thermostats under raised to temperature. About stabilities judged on amount of the absorbed oxygen, at time and on growth acid number lubricant. It is installed that introduction designed additive in composition of lubricant brings about reduction of water, in consequence of gidrophylling compositions that also reduces the corrosion of the metallic parts mechanism.

Ключевые слова: присадка, антикоррозионная защита, синтез, механизм, депрессор, сырье, ресурс, реология, кинетика, скорость, вязкость.

Условия работы смазочных масел в современных двигателях и механизмах стали настолько напряженными, что нефтяные масла в чистом виде независимо от качества исходного сырья и методов их переработки не могут обеспечить их нормальную работу

Введение функциональных групп или химических элементов в различные органические соединения, используемые в качестве присадок к маслам, позволяет повысить эффективность действия этих соединений в направлении улучшения тех или иных свойств смазочных масел. Поэтому исследования в области синтеза присадок, содержащих в своем составе различные функциональные группы, имеют большое значение с точки зрения получения многофункциональных присадок к маслам.

Из литературы известно, что изучение закономерностей совместной поликонденсации галоидсодержащих мономеров и фосфорсодержащих соединений привлекает все большее внимание исследователей благодаря возможности создания на их основе олигомеров с заданными свойствами. С другой стороны, изучение кинетики и механизма взаимодействия дигалоидов с вышеуказанными соединениями значительно расширит наши знания в области необратимых поликонденсационных процессов. Авторы считают, что результаты данных исследований будет способствовать восполнению имеющихся в этой области пробелов. Последнее и предопределило необходимость в исследованиях поведения фосфорсодержащих соединений после тщательной очистки в реакциях поликонденсации с дигалоидалкилом, содержащим в своей структуре два отрицательных центра (α, β -дихлоргидринглицерина) с целью получения высокомолекулярных присадок на основе продуктов этих реакций. Процесс поликонденсации фосфорсодержащего компонента с α, β -дихлоргидринглицеринном проводили как в массе, так и в среде различных органических растворителей.

Закономерности поликонденсации фосфорсодержащего компонента (ФСК) с α, β -дихлоргидринглицеринном изучали при эквимолярных соотношениях исходных компонентов в интервале температур 333-373К в течение 300 минут. Протекание процесса поликонденсации контролировали потенциометрическим титрованием кислотных групп. Поскольку изменение приведенной вязкости и выделение хлористого натрия являются прямым результатом описываемых процессов, то количественная оценка двух этих факторов и послужила методом определения скорости поликонденсации ДХГ и ФСК.

Известно, что введение в моторное масло олеиновой кислоты улучшает его антифрикционные и противоизносные свойства. В свободном состоянии олеиновая кислота усиливает коррозионную активность масла [1]. Известна антифрикционная маслорастворимая присадка для двигателей внутреннего сгорания. Недостаток этой промышленной присадки заключается в том, что максимальных значений антифрикционные и противоизносные свойства достигают при различных ее концентрациях в базовом масле. Кроме того, при высоких нагрузках снижаются ее трибологические свойства. Как известно, одним из

основных ингибиторов процесса окисления в щелочной среде является йод. Введение йода в кристаллической форме [2] приводит к увеличению коррозионной активности среды, причем его соединение с аммонийной группой ведет к образованию взрывоопасных продуктов. В некоторых зарубежных компаниях находят применение присадки [3] на основе олеиновой кислоты и аммонийной группы, представленной в виде аммиака безводного. Однако и у этой присадки имеются недостатки, заключающиеся в недостаточно высоких трибологических характеристиках и низкой антиокислительной стабильности.

Целью проводимых авторами исследований является улучшение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочных материалов. Для достижения поставленной цели были исследованы реакции взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака безводного и спиртового раствора йода, представляющего смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида и этилового эфира, олеиновой кислоты и олеата йода при следующем соотношении исходных компонентов, мас. %: безводный аммиак (на 100% олеиновой кислоты) - 2-6; йод (спиртовой 5%-ный раствор) - 0,5-3, олеиновая кислота – 100, разработанный авторами полиол-0,5. В результате взаимодействия этих трех компонентов в карбоксильной группе $-COOH$ гидроксил OH частично замещен в амидогруппу $-NH_2$ с образованием смеси, состоящей из нейтрализованной олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты с общей формулой $R-CONH_2$ и этилового эфира данной кислоты с общей формулой $R-COO-C_2H_5$.

В олеиновую кислоту вводили йод в виде спиртового 5%-ного раствора, затем смесь нагреваем до $100-110^{\circ}C$ и проводили ее барботирование (продувку) безводным аммиаком в течение 30 - 40 мин. В качестве спиртового раствора йода использовали 5%-ный раствор йода в этиловом спирте производства фармацевтической промышленности. Полученную присадку растворяли в минеральном масле. Испытываемые составы добавляют в количестве 1 мас. % в индустриальное масло общего назначения для всех испытаний. Растворимость хорошая. Выпадения в осадок не наблюдается. Антагонистического проявления в отношении трибологических характеристик нет.

Закономерности реакции взаимодействия вышеуказанных реагентов изучали при эквимольных соотношениях исходных компонентов в широком интервале температур в течение 120 минут. Протекание процесса поликонденсации контролировали потенциометрическим титрованием кислотных групп. Поскольку изменение приведенной вязкости и выделение йодидного иона являются прямым результатом описываемых процессов, то количественная оценка двух этих факторов и послужила методом определения скорости поликонденсации олеиновой кислоты и аммиака.

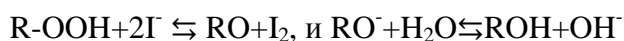
Результатами данных исследований показано, что скорость реакции поликонденсации зависит от температуры. В изученном интервале температур ($343-363K$) – наибольшая скорость реакции наблюдается при $363K$. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что кинетические кривые наилучшим образом согласуются в координатах $1-P$, от $P=0,8$ до окончания реакции. Это позволило сделать заключение, что во всех изученных случаях кинетические данные лучше описываются уравнением второго порядка. На основании температурной зависимости процесса поликонденсации определена его энергия активации, которая составляет $28,4$ кДж/моль. Продукты реакции представляют собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, их физико-химические характеристики и условия поликонденсации приведены в табл. 1.

Состав и строение синтезированных фосполиолов установлены элементным анализом и методами ИК-, ПМР-, ЯМР ^{31}P - спектроскопией.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний следующих групп: интенсивная полоса поглощения в области $2550-2568$ cm^{-1} соответствует гидроксильным группам, полоса поглощения

средней интенсивности в области 2360-2368 см^{-1} характерна для C-NH связей, в области 2548-2556 см^{-1} - для групп $-\text{CH}_2-$, полосы поглощения в области 1370-1350 см^{-1} отнесли к группе $-\text{N}-\text{O}-$, а интенсивную полосу поглощения в области 1255-1260 см^{-1} к группе CN.

Использование спиртового раствора йода обеспечивает существование йодид-иона по схеме $3\text{I}_2 + 6\text{OH}^- = 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$, что в органической фазе облегчает переход в форму комплекса соли и метамолекулярного йода ($\text{MeI} \cdot \text{I}_2$). Активная способность йода образовывать метамолекулярные соединения обеспечивает улучшение антифрикционных и противоизносных свойств смазочных материалов. При соотношении до 6% аммиака на 100% олеиновой кислоты продукт взаимодействия, согласно промышленному образцу, представляет собой смесь олеиновой кислоты и амида олеиновой кислоты, создающих щелочную среду, обеспечивающую активное ингибирование йодид ионами процессов окисления и полимеризации в смазочных материалах. Йодид-ион разлагает перекиси до устойчивых продуктов, возвращаясь в состояние устойчивой молекулы по схеме:



Кроме этого, происходит устранение свободных радикалов согласно схеме рекомбинации, а также возможно взаимодействие йода с углеводородным радикалом с образованием галоидопроизводных. Таким образом, обеспечивается улучшение антиокислительных свойств смазочных материалов.

Данная присадка соответствует критерию "экологически чистых", т.к. не имеет никаких вредных и токсичных компонентов. Таким отличием являются использование в качестве галогена йода в виде спиртового раствора, который обеспечивает повышение антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойств смазочного материала. Это достигается использованием в качестве присадки взаимодействия олеиновой кислоты и аммиака в присутствии спиртового раствора йода, представляющего смесь нейтрализованной олеиновой кислоты, амида олеиновой кислоты с общей формулой R-CONH_2 и этилового эфира олеиновой кислоты с общей формулой $\text{R-COO-C}_2\text{H}_5$, в котором йод существует в форме йодид-иона и комплекса соли олеиновой кислоты, представляющей олеат йода. Применение продукта взаимодействия олеиновой кислоты, аммиака и спиртового раствора йода улучшает антифрикционные, противоизносные и антиокислительные свойства. Концентрация раствора йода спиртового при синтезе присадки в указанных границах обусловлена тем, что при введении менее 0,5 мас.% наблюдается резкое улучшение трибологических и антиокислительных свойств по отношению к промышленным присадкам ЭФО и ЦИАТИМ. При концентрации более 3,0 мас.% возникает вероятность образования кристаллического йода с дальнейшим превращением его во взрывоопасный йодид аммония. Результаты лабораторных испытаний показали, что предлагаемое техническое решение позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с присадками ЭФО и ЦИАТИМ (в 1,04 - 1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01 - 1,09 раза) и противоизносные (в 1,33 - 1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58 - 1,74 раза и по вязкости в 1,07 - 1,09 раза. С учётом вышеизложенного, происходит улучшение эксплуатационных свойств товарных смазочных материалов. Полученная присадка при добавлении в минеральное масло хорошо растворяется в нем и не выпадает в осадок с течением времени. При нагревании масла с присадкой ядовитых испарений не наблюдается. В табл. 1 приведены основные прикладные характеристики индустриального масла, модифицированного различными присадками.

Установлено, что физико-химические характеристики модифицированных присадками масел зависят от структуры углеводов, входящих в их состав. Они определены методом ИК-спектроскопии, результаты которого свидетельствуют о том, что в составе дизельного

топлива имеются ненасыщенные парафиновые соединения, что объясняет низкую плотность и вязкость данного дизельного топлива. Как известно, парафиновые соединения повышают рыхлую структуру, увеличивая объем в надмолекулярной структуре углеводородов, поэтому их часто используют в качестве пластификаторов, мягчителей пластических масс, резин и т.д. Сравнительные данные об антифрикционных, противоизносных и антиокислительных свойствах предлагаемого технического решения. Образцы присадки оценивали лабораторными методами. Испытания на антифрикционные и противоизносные свойства проводили на машине трения СМТ-1 по схеме "ролик-сегмент", обеспечивающей контакт по линии при нагрузке 1471,5 Н и частоте вращения 500 мин⁻¹. В качестве материалов пары трения взяты СЧ-24 (ролик) и фрагмент второго компрессионного кольца двигателя ЗМЗ-53 из серого чугуна с пластинчатым графиком (сегмент). Антифрикционные свойства оценивали по изменению момента трения Мт. Противоизносные свойства оценивали весовым методом с помощью весов ВЛР-200 с точностью измерения до 10⁻⁴ г. Время испытания - 60 мин.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства индустриального масла общего назначения (ГОСТ 20799-79)

№п.п.	Показатели	Присадка ЦИАТИМ	Присадка ЭФО	Присадка Ферад	ПХАМ
1.	Плотность, г/см ³	0,89	0,87	0,84	0,905
2.	Кинематическая вязкость при 50°С, Ст. (м ² /с)	4-5	7	6-7	12-14
3.	Температура застывания,°С	-20	-18	-24	-30
4.	Температура вспышки (открытый тигель), °С	120	118	122	154
5.	Коксуемость, %(масс)	0,04	0,06	0,003	-
6.	Зольность, %(масс)	0,05	0,008	0,006	0,002
7.	Кислотное число, мг КОН/мг	0,05	0,05	0,05	0,02
8.	Испытание на термостабильность и коррозию	Слабо выдерживает			выдерживает

Уровень коррозионной активности определяли в соответствии с ГОСТ 20502-75 (метод Б) на приборе АП-1 по изменению массы пластин. В качестве материала, подвергающегося испытанию, использовали образцы сталеалюминиевого вкладыша двигателя ЗМЗ-53. Испытание антиокислительных свойств проводили в соответствии с ГОСТ 18136-72 на приборе ТСМ в течение 6 ч в присутствии медного катализатора. Щелочное число определяли по ГОСТ 17362-71. Вязкость образцов смазочных композиций до и после испытания определяли в соответствии с ГОСТ 33-82. Результаты лабораторных испытаний показали (табл.1), что предлагаемый состав присадки позволяет снизить коррозионную активность присадки по сравнению с промышленными присадками Ферад, ЦИАТИМ и ЭФО (в 1,04-1,13 раза), улучшить антифрикционные (в 1,01 - 1,09 раза) и противоизносные (в 1,33-1,5 раза) свойства. Также предлагаемый вариант присадки обладает более высокой антиокислительной стойкостью: по щелочному числу в 1,58-1,74 раза и по вязкости в 1,07-1,09 раза.

Таким образом, практическое применение разработанных новых экологически чистых, дешевых и доступных антикоррозионных и депрессорных присадок многоцелевого назначения поможет решить многие технологические, экономические и социальные проблемы не только в нефтегазовой промышленности, но и в секторе экономики в целом.

Литература

1. Некрасов С.С., Сергеев И.М. Присадки к автомобильному транспорту.-М.:Феникс, 2012. -370 с.
2. Григорьев Б.П. и др. Трибология и надежность машин.-М.: Тяжмаш, 2011.- 233 с.
3. Зильберман Д.И. Зарубежные масла и присадки.-М.:Иностран. литература, 2014.- 248 с.
4. Хакимов А.М. Новые присадки на основе отходов. // Нефть и газ Узбекистана, 2012. №2, с.34-36.
5. Хакимов А.М., Панжиев У.Р. Исследование новых полиолов на основе госсиполовой смолы. // Узбекистон кимё журнали, 2016. №1, 21-25 б.

УДК 665.637.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМИ ДОБАВКАМИ

Б.Н.Боборажабов, М.Д.Вапаев, С.А.Ахмаджонов, А.С.Ибадуллаев (ТХТИ)

В статье рассматривается влияние комбинированной модификации дорожных битумов на комплекс свойств композиции. Показано, что при модифицировании битумов повышаются температуры размягчения и хрупкости, достигаются высокие значения пенетрации при 0 °С, а также улучшаются значения изменения температуры размягчения и потери массы битумов после прогрева. В качестве вяжущего для асфальтобетона рекомендован битум, модифицированный 2%, комбинированной добавкой, состоящей из отработанной газопиролизной смолы в массовом соотношении 1,5:1,0.

Мақолада йўл қурилишида ишлатилувчи БНД 40/60 ва БНД 60/90 битумлари асосида олинган композицияни газпиролиз смоласи ва майдаланган эски резина билан модификация қилиш натижалари келтирилган ва унда янги композиция олиш таркиби ва технологияси ўрганилган. Модификация қилинган битумни юмшаши температураси ошиши ва кристалланиш температураси камайиши аниқланган. Натижада асфальтобетон композициялар ишлаб чиқариш учун модификация қилинган битумни 2% масс. Қўшиши кўрсатилган ва уларнинг миқдори 1,5:1,0 нисбатда ишлатилиши таклиф этилган.

In this article, the effect of combined modification of road bitumens on complex properties of the composition is considered. The modified bitumen is shown to increase the softening temperature and the brittleness temperature, high penetration values at 0 ° C are reached, and the values of the change in the softening temperature and the loss of mass of the bitumens after heating are improved. Bitumen, modified with 2% by weight, is recommended as an astringent for asphalt concrete. A combined additive consisting of spent gas pyrolysis resin in a weight ratio of 1.5: 1.0.

Ключевые слова: битум, нестандартная, композиция, модификатор, отработанная резина, крошка, технология, дорожный битум.

Важнейшим направлением при создании и совершенствовании существующих дорожно-строительных композиционных материалов и технологий является использование вторичных материалов и топливно-энергетических ресурсов [1].

В настоящее время основным направлением исследования в области повышения качества и долговечности дорожных покрытий является модификация битумов путем введения различных добавок с целью улучшения основных свойств асфальта-однородности, прочности, морозо-, трещино- и влагостойкости, устойчивости к высоким температурам [2].

В данной статье представлены результаты исследований по модифицированию свойств дорожных битумов комбинированными добавками, полученными на основе отработанной резины и газопиролизной смолы.

Модифицировали дорожный битум марки БНД 60/90 комбинированными добавками в массовых соотношениях: отработанная резина (Р): газопиролизная смола (ГПС) в долях равных 1,5:1; 2:1; 2,5:1, а битум марки БНД 40/60 с целью обеспечения показателей качества на марку битума БНД 60/90 - комбинированными добавками с повышенным содержанием газопиролизной смолы в массовых соотношениях (Р:ГПС), равных 3:1; 4:1. Исследования свойств композиции проводились в соответствии с ГОСТ 11507-08 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу» на приборе АТХ-20, в соответствии с ГОСТ 11505-75 «Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости» на дуктилометре ДБ-2М, в соответствии с ГОСТ 11506-73 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару» на приборе КИШ-20, в соответствии с ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы» на пенетрометре ПН-10.

Основные показатели качества модифицированных битумов представлены в табл. 1 и 2. По результатам анализа показателей качества модифицированных битумов установлено, что модифицирование битума марки БНД 90/130 полученными добавками позволяет повысить его качество практически по всем показателям.

Таблица 1

Основные показатели качества битума марки БНД 90/130, модифицированного комбинированными добавками, полученными на основе отработанной резины и газопиролизной смолы

Концентрация добавки, % мас.	Температура, °С		Пенетрация, х 0,1мм		Изменение массы после прогрева, % мас.	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	Показатель адгезии
	размягчения	хрупкости	при 0 °С	при 25 °С			
0	45	-35	27	79	0,80	6	3
Резиновая крошка : газопиролизная смола = 1,5:1,0							
2	52	-31	33	79	0,60	3	2
4	63	-25	33	80	0,65	3	2
6	78	-26	35	81	0,65	3	2
8	89	-23	35	81	0,70	4	2
Резиновая крошка : газопиролизная смола = 2,0:1,0							
2	54	-27	32	79	0,60	3	2
4	69	-29	39	82	0,70	3	2
6	84	-27	39	83	0,70	4	2
8	94	-28	35	84	0,80	4	2
Резиновая крошка : газопиролизная смола= 3,0:1,0							
2	53	-35	29	79	0,60	3	3
4	68	-33	26	82	0,70	4	3
6	82	-33	25	83	0,80	5	3
8	86	-41	26	83	0,80	5	3

Основные показатели качества битума марки БНД 60/90, модифицированного комбинированными добавками, полученными на основе отработанной резины и газопиролизной смолы

% мас. добавки	Температура, °С		Пенетрация, 0,1 мм		Индекс пенетрации	Адгезия
	размягчения	хрупкости	при 0 °С	при 25 °С		
0	55	-11	60	24	0,50	3
Резиновая крошка : газопиролизная смола = 3:1,5						
2,2	55	-12	64	64	0,49	2
4,9	65	-14	70	70	0,18	2
7,0	79	-15	72	70	0,11	1
8,9	91	-17	84	74	0,20	1
10,7	88	-17	89	80	0,15	1
11,8	86	-19	88	80	-0,08	2
12,8	80	-20	82	80	0,07	2
Резиновая крошка : газопиролизная смола = 4:2						
2,4	55	-13	58	58	0,35	2
4,8	67	-15	68	67	0,19	2
6,5	89	-14	90	88	0,27	1
9,0	88	-13	90	87	0,52	1
10,5	72	-17	94	88	0,12	1
11,1	68	-19	92	86	0,01	2
13,0	60	-17	92	86	0,36	2

У модифицированных битумов повышаются температуры размягчения и хрупкости, достигаются высокие значения пенетрации при 0°С, а также улучшаются значения изменения температуры размягчения и потери массы битумов после прогрева. Адгезионные свойства битумов, модифицированных комбинированной добавкой (Р+ГПС) в массовом соотношении компонентов в ней 1,5:1,0 и 2:1. Показатели качества битума марки БНД 60/90, модифицированного комбинированными добавками, имели более высокие значения показателей качества по сравнению с требованиями стандарта. Полученные комбинированные добавки содержат в своем составе резиновую крошку, которая образует самостоятельную дисперсную фазу в битуме, что может повлиять на седиментационную устойчивость вяжущих при эксплуатации, транспортировании и хранении. Поэтому для модифицированных битумов были исследованы зависимости фактора устойчивости (рис. 1) и размеров частиц дисперсной фазы (рис. 2) от содержания комбинированных добавок.

Из полученных зависимостей установлено, что при увеличении содержания комбинированной добавки, 1,5:1,0 и 2:1, увеличиваются фактор устойчивости битума и размеры частиц его дисперсной фазы. Видимо, это связано с повышением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между дисперсной фазой, образованной также крупными агрегатами резины и дисперсионной средой битума при данном соотношении компонентов в

комбинированной добавке. При введении в битум комбинированной добавки с массовым соотношением компонентов (Р+ГПС) = 3,0:1,0 в количестве более 1% мас. устойчивость системы падает, а размер частиц дисперсной фазы имеет максимальное значение при введении 4% мас. добавки. Это, видимо, связано с образованием грубодисперсной системы за счет повышенного содержания агрегатов резиновой крошки в объеме битума.

По зависимостям, представленным на рис.1 и 2, был установлен наилучший состав комбинированной добавки (массовое соотношение Р:ГПС=1,5:1) и ее содержание в битуме (2-4% мас.) с целью получения термодинамически устойчивых систем.

Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют о целесообразности использования битума, модифицированного комбинированными добавками (Р+ГПС), в качестве вяжущих для асфальтобетонных смесей. Асфальтобетоны соответствовали требованиям ГОСТ 9128-97 по всем основным показателям качества, причем прочностные свойства и водостойкость асфальтобетонов значительно улучшились.

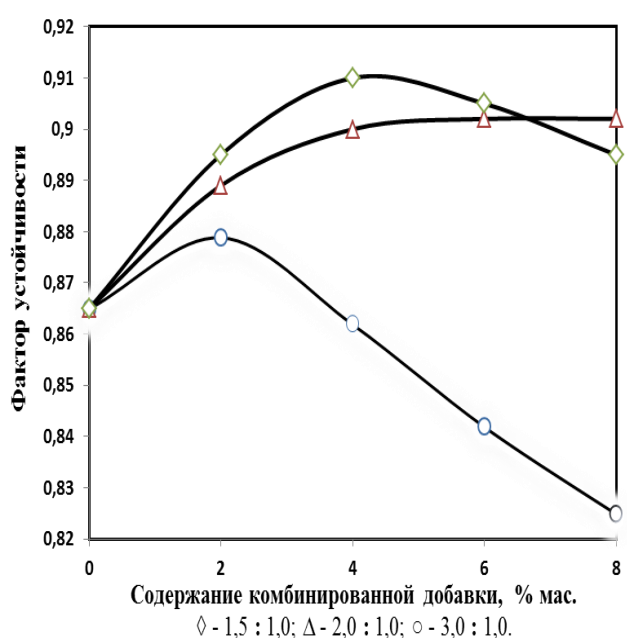


Рис. 1. Фактор устойчивости битумов, модифицированных комбинированными добавками (Р+ГПС)

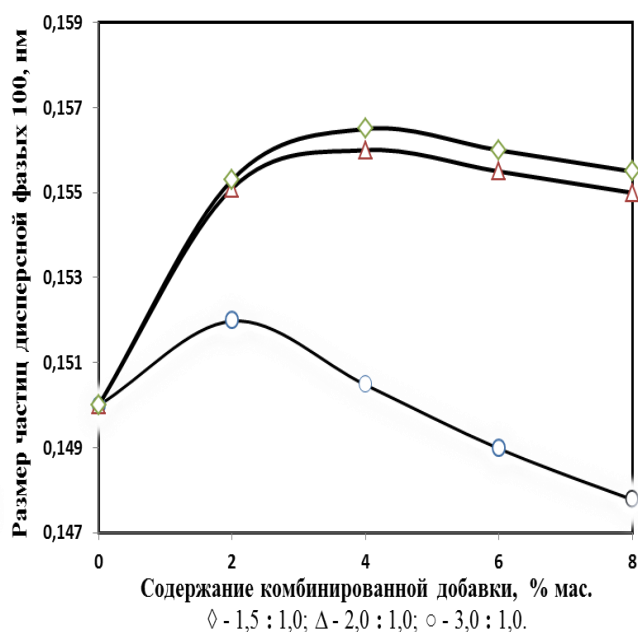


Рис. 2. Размер частиц дисперсной фазы битумов, модифицированных комбинированными добавками (Р+ГПС)

Для практического использования можно рекомендовать в качестве вяжущего для асфальтобетона битум, модифицированный 2% мас. комбинированной добавки, состоящей из отработанной газопиролизной смолы в массовом соотношении 1,5:1,0. Технология компаундирования битумов комбинированной добавкой (Р+ГПС) позволяет улучшить свойства низкокачественных окисленных дорожных битумов с помощью дешевых эластомерных модификаторов (отработанной резины), получить резинобитумные вяжущие, в которых резина не разлагается, а равномерно распределяется в дисперсионной среде битума и проявляет свои высокие эксплуатационные свойства в составе нового композиционного материала.

Таблица 3.

Качество асфальтобетонов, полученных на основе битумов, модифицированных комбинированными добавками на базе отработанной резины и тяжелой смолы пиролиза

Показатель	Исходный битум	Содержание модификатора		
		1% мас. Р+СП 1,5:1,0	2% мас. Р+СП 1,5:1,0	7% мас. Р+СП 1,5:1,0
Предел прочности при сжатии при температуре 50 °С, МПа	0,9	1,0	1,0	0,9
Предел прочности при сжатии при температуре 20 °С, МПа	2,4	3,2	3,4	2,9
Трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при температуре 0 °С	4,1	4,2	3,7	3,2
Водостойкость, не менее	0,78	0,90	0,95	0,90
Водонасыщение, %, по объёму	2,0	3,1	2,9	3,2

В ходе эксперимента получены результаты исследований по возможности улучшения качества дорожного битума марки БНД 60/90, изготовленного из парафинистого гудрона Ферганского НПЗ, комбинированной добавкой. В табл. 4 представлены основные показатели качества модифицированного битума комбинированной добавкой, полученной на основе отработанной резины и газопиролизной смолы в массовом соотношении 2:1. Выбрано данное соотношение компонентов в добавке с целью вовлечения в исходный битум дополнительного количества ароматических соединений. Установлено, что полученные модифицированные битумы имели более высокие значения температуры размягчения и показателя адгезии, а значения температуры хрупкости удовлетворяли требованиям технических документов.

Основные показатели качества битума, полученного окислением гудрона Ферганского НПЗ, модифицированного комбинированной добавкой (отработанная резина и газопиролизная смола в массовом соотношении 2:1)

Таблица 4

Содержание комбинированной добавки, % мас.	Температура, °С		Пенетрация, x 0,1мм		Потеря массы после прогрева, % мас	Изменение температуры размягчения после прогрева, 0°С	Адгезия	Интервал пластичности, 0°С
	размягчения	хрупкости	при 0°С	при 25°С				
0	44	-36	56	90	0,90	4	3	79,9
1	58	-27	55	75	0,90	4	2	75,1
2	67	-29	53	78	0,90	3	2	76,3
3	78	-27	54	80	0,95	3	2	74,8
4	88	-26	56	79	1,00	3	2	74,1
5	89	-23	57	80	1,10	4	2	71,9
7	89	-24	57	82	1,20	4	2	72,4

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о возможности корректировки основных показателей качества некондиционных или нестандартных битумов комбинированной добавкой на основе отработанной резины и газопиролизной смолы для производства битумов различных марок.

Литература

1. Akhmedova A.A., Axmadjonov S.A., Teshabaeva E.U., Hamrakulov G., Ibadullaev A. Research of the influence of the modified carbon on the properties of rubber compounds//Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, March-April 2017. С. 31-35.
2. Жураев В.Н., Исмаилов Б.М., Абсалямова Г.М., Ибодуллаев А.С. Модификация нефтяных битумов: Сборник трудов Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности”. – Ташкент, 2016. С. 42-43.

УДК 667.637.27: 658.518.3: 006.82

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ГОССИПОЛОВОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛИГНИНОМ И ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ.

П.И.Кушназаров, Т.В.Понамарёва (ТашГТУ)

В статье рассматриваются результаты анализа свойств госсиполовой смолы, модифицированной лигнином и гексаметилентетрамином. Предложены новые составы битумных композиций, позволяющие получать композиционные материалы с высокими физико-механическими свойствами, антикоррозионной устойчивостью, способные эксплуатироваться при высоких температурах на основе госсиполовой смолы. Показано, что покрытия на основе госсиполовой смолы можно использовать в качестве модификаторов ржавчины и грунтовочного материала для рыхлых ржавых поверхностей.

Мақолада лигнин ва гексаметилентетрамин билан модификацияланган госсипол смоласи хоссаларини тахлил натижалари кўриб чиқилган. Госсипол смоласи асосида юқори ҳароратларда ишлатиш имконини берувчи коррозия қарорли, юқори физик-механик хоссаларга эга бўлган композицион материалларини олиш учун битумли композицияларининг янги таркиблари таклиф этилган. Госсипол смоласи асосидаги қопламаларни занглаган сиртларга модификатор сифатида ва зовакли занглаган сиртларга грунтлаш материали сифатида қўллаш мумкинлиги аниқланган.

In the article the results of the analysis of properties of gossypol resin modified with lignins and hexamethylenetetramine are considered. New compositions of bituminous compositions are proposed that make it possible to obtain composite materials with high physical and mechanical properties, anti-corrosion resistance, capable of operating at high temperatures based on gossypol resin. It is shown that coatings based on gossypol resin can be used as rust modifiers and primer for loose rusty surfaces.

Ключевые слова: битум, госсиполовая смола, гидролизный лигнин, прочность, коррозия, защитное покрытие, модификатор ржавчины, высокие физико-механические свойства.

В дорожном, гражданском и промышленном строительстве в настоящее время применяются различные марки битумов и постоянно возрастает потребность строительных организаций к этому типу материалов. В результате, с одной стороны, потребности дорожно-строительных организаций полностью не удовлетворяются, а полученные битумы, с другой стороны, имеют низкие теплостойкие и эксплуатационные свойства, приводящие к значительному снижению работоспособности и долговечности покрытий автомобильных дорог [1,2].

Учитывая вышеизложенное, авторами была предпринята попытка разработать технологию получения битумных композиций, позволяющих в определённой степени компенсировать дефицит битумов за счёт других ингредиентов, таких, как госсиполовая смола, вторичный полиэтилен, поливинилхлорид и другие, и одновременно повысить их физико-механические свойства.

Результаты анализа свойств госсиполовой смолы, модифицированной лигнином и гексаметилентетрамином при разработке и получении эффективных и теплостойких битумных композиционных материалов на основе химически модифицированных ингредиентов из местного сырья и техногенных отходов органического и минерального происхождения для дорожного, гражданского и промышленного строительства представляет определённый научно-практический интерес. В связи с изложенным выше решение указанной проблемы является актуальным.

Для определения поведения госсиполовой смолы при получении битумных композиций авторами был исследован её фракционный состав в зависимости от температуры термообработки. В результате исследования было установлено, что при термообработке до 180 – 250 °С из госсиполовой смолы улетучивается до 27% сравнительно низкомолекулярной массы, что необходимо учитывать при составлении рецептуры битумных композиций с использованием госсиполовой смолы.

С целью проведения физико-химической модификации госсиполовой смолы авторами также было исследовано влияние гидролизного лигнина, гексаметилентетрамина на физико-механические свойства и механизм их взаимодействия с госсиполовой смолой.

Для выяснения возможности дальнейшего улучшения указанных выше показателей, которые играют определённую роль в композиционных материалах, предназначенных для асфальтобетонных покрытий дорог и герметизации их деформационных швов и трещин, были исследованы свойства госсиполовой смолы, модифицированной гидролизным лигнином из хлопковой шелухи.

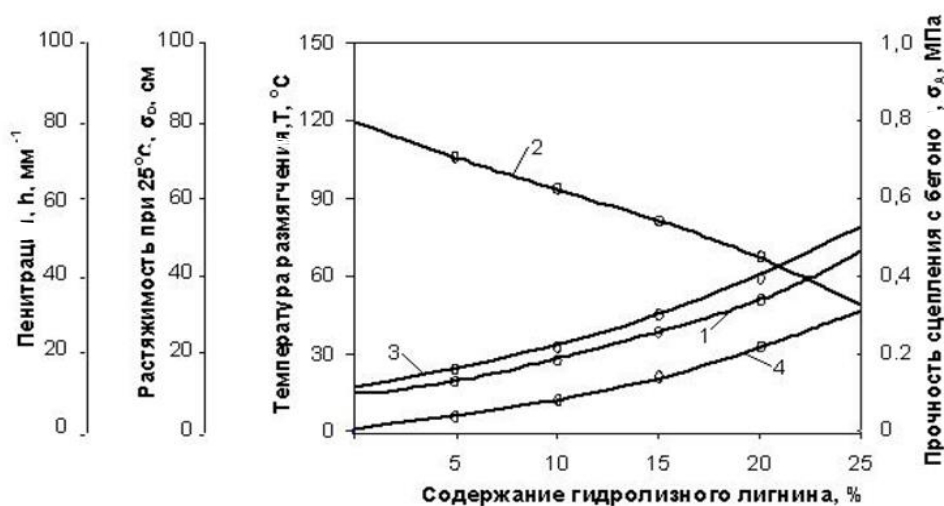


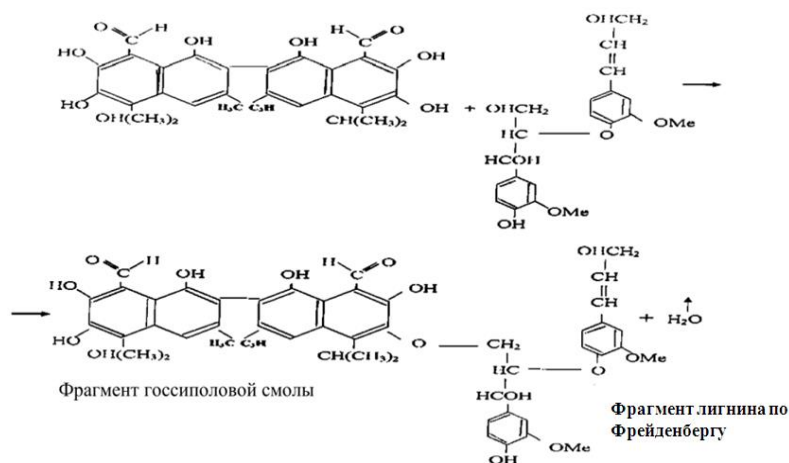
Рис. 1. Зависимости температуры размягчения (1), глубины проникания иглы (2), растяжимости (3) и прочности сцепления бетона (4) госсиполовой смолой от содержания гидролизного лигнина из хлопковой шелухи

Модификация проводилась путём смешения гидролизного лигнина с госсиполовой смолой при температуре $180 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение 20-22 минут в смесителе типа СМ-3. До смешения гидролизный лигнин был измельчён в шаровой мельнице до крупности частиц от 0,250 до 0,100 миллиметров.

На рис.1 приведены зависимости температуры размягчения, глубины проникновения иглы, растяжимости при 25°C и прочности сцепления с бетоном госсиполовой смолы, модифицированной в указанных условиях от содержания гидролизного лигнина.

Показанные на рис.1 закономерности хода кривых отражают, что гидролизный лигнин в условиях получения битумных композиций, т.е. при $170 - 180^\circ \text{C}$, способствует увеличению таких показателей, как температура размягчения, прочность сцепления с бетоном, растяжимость при 25°C и снижение глубины проникания иглы с увеличением содержания лигнина в битумной композиции.

Приведённая выше закономерность, по мнению авторов, объясняется тем, что гидролизный лигнин, благодаря наличию в своей структуре реакционноспособных гидроксильных групп, вступает во взаимодействие с гидроксильными группами госсиполовой смолы и в результате поликонденсационных процессов увеличивается средняя молекулярная масса системы гидролизный лигнин + госсиполовая смола, что можно предположительно представить в виде следующей химической реакции.:



Из совокупности приведённых свойств госсиполовой смолы, модифицированной лигнином, можно заключить, что гидролизный лигнин вступает во взаимодействие с госсиполовой смолой, что в итоге приводит к увеличению общей молекулярной массы системы, увеличению её температуры размягчения и прочности сцепления с бетоном, которые являются основными факторами формирования эксплуатационных характеристик композиционных материалов, предназначенных для дорожного, гражданского и промышленного строительства.

Следует также отметить, что при термической обработке госсиполовой смолы с различными добавками могут быть получены антикоррозионные покрытия со свойствами модификаторов ржавчины.

Свойства защиты полимерных покрытий определяются суммой стандартных физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырём характеристикам:

- электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- способность плёнок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к металлической поверхности;
- способность покрытий (полимерная плёнка + пигмент или ингибитор) пассивировать или электрохимически защищать металл;

- адгезионные и механические свойства покрытий [4].

Результаты анализа физико-химических процессов в системах: металл – ржавчина – модификатор ржавчины – полимер наиболее достоверно раскрывают механизм защиты известных и новых покрытий [5,6].

Учитывая теоретические положения о коррозии и механизме защиты, можно разрабатывать антикоррозионные покрытия, используемые в требуемых условиях эксплуатации. Важную роль при этом играет замена дефицитных компонентов местными сырьевыми ресурсами и отходами производства. Приоритетными задачами рыночной экономики являются комплексная переработка вторичного сырья и отходов масложировой и химической промышленности, а также импорто замещение готовой продукции.

Установлены и широко применяются рецептуры антикоррозионных материалов с использованием побочного продукта масложировой промышленности. Так, предлагается модификатор ржавчины на основе активированного лигнина [7], а также антикоррозионный компаунд для защиты электрического кабеля на основе масложирового гудрона, образующегося при щелочной рафинации хлопковых соапстоков – госсиполовой смолы с различными модифицирующими добавками и наполнителями [8].

Наиболее высокую коррозионную стойкость проявили покрытия на основе госсиполовой смолы, нефтяного битума и гидролизного лигнина (рис.2 кривые 7,8,9). Объясняется это тем, что полимерная структура нефтяного битума служит плотной защитной преградой для агрессивных ионов. Также следует отметить, что гидролизный лигнин, как и госсиполовая смола имеет карбоксильные – COOH и общие OH - группы, способствующие образованию с ионами железа труднорастворимых соединений. Указанное покрытие рекомендуется для сильно заржавленных поверхностей, а также для использования в качестве мастики Антикор-авто [9].

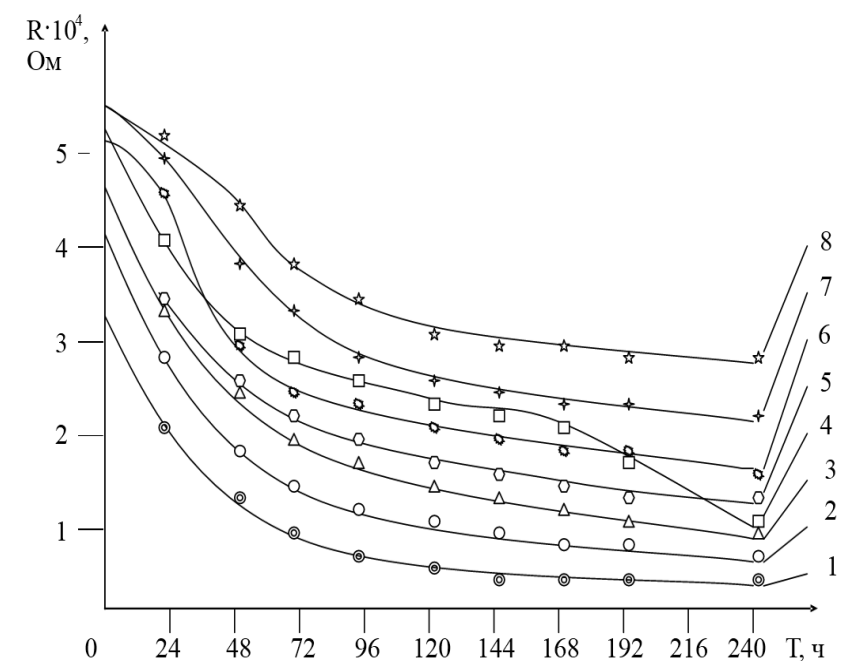


Рис.2. Изменение величины поляризационного сопротивления покрытий по времени в 3% растворе NaCl: 1,2,3 - покрытие №1(толщина 0,1; 0,5; 1,0 мм); 4,5,6 – покрытие №2 (толщина 0,1; 0,5; 1,0 мм); 7,8 – покрытие №3 (толщина 0,5; 1,0.)

По данным проведённых экспериментов были рассчитаны скорости коррозии в различных единицах: весовых по потере массы (I_v , г/м²·ч), линейных по глубине коррозионного проникновения (I_l , мм/год) и электрических по коррозионному току (I_t , мА/см²). Средние значения скоростей коррозии представлены в табл.1.

Таблица 1

Изменение скорости коррозии от толщины покрытий в 3%NaCl

№ кривых	I_v , г/м ² ч	I_l , мм /год	I_t , мА/см ²
-	<u>Нержавый</u> 1,000	<u>Электрод</u> 1,150	0,981
1	<u>Толщина</u> 0,177	<u>Покрытие 0,1мм</u> 0,203	0,178
4	0,127	0,147	0,128
2	<u>Толщина</u> 0,127	<u>Покрытие 0,5мм</u> 0,147	0,128
5	0,107	0,123	0,108
7	0,076	0,087	0,076
3	<u>Толщина</u> 0,095	<u>Покрытие 1,0мм</u> 0,110	0,096
6	0,077	0,089	0,078
8	0,057	0,065	0,058

Результаты анализа антикоррозионной устойчивости показали, что все покрытия обладают наиболее эффективными защитными свойствами в воде. Так, в 3% растворе NaCl – покрытие №2 замедляет процесс коррозии, покрытие №3 процесс коррозии как в 3% NaCl, так и в 3% HCl.

Данные по антикоррозионной устойчивости покрытий на основе госсиполовой смолы показывают, что снижается скорость коррозии и происходит торможение электронных реакций за счёт уменьшения проницаемости агрессивной среды для ржавой и нержавеющей металлической поверхности. Вместе с тем устанавливается временная стабилизация ионов на межфазовой границе «электрод – защитное покрытие - агрессивная среда», характеризующая защиту металлов от коррозии по барьерному типу механизма (табл.2).

Таблица 2

Скорости коррозии ржавых и нержавеющих электродов с покрытиями в H₂O, 3% NaCl и 3% HCl

№ покрытия	I_v , г/м ² ч	I_l , мм/год	I_t , мА/см ²	γ	Z, %
-	0,341	<i>в H₂O</i> 0,374	0,325		
1	0,025	0,280	0,024	13,5	92,6
2	0,047	0,052	0,045	7,2	86,2
3	0,015	0,016	0,014	23,2	95,7
-	1,239	<i>в 3%NaCl</i> 1,357	1,180		
1	0,254	0,278	0,242	4,9	79,5
2	0,137	0,150	0,130	9,1	89,0
3	0,119	0,130	0,113	10,4	90,4

Продолжение табл.2					
-	1,420	в 3% HCl 1,555	1,352		
1	0,461	0,505	0,439	3,1	67,5
2	0,347	0,380	0,330	4,1	75,6
3	0,194	0,213	0,185	5,4	86,3

Таким образом, в результате анализа свойств госсиполовой смолы, модифицированной лигнином и гексаметилентетрамином, выявлены антикоррозионная устойчивость и кинетика электродных процессов в системе электрод – защитное покрытие – агрессивная среда. Показано, что при использовании покрытий на основе госсиполовой смолы снижается скорость коррозии и происходит торможение электродных реакций за счёт уменьшения проницаемости агрессивной среды как к ржавой, так и к нержавеющей металлической поверхности. Установлена временная стабилизация ионов на межфазовой границе, что характеризует защиту металлов от коррозии по барьерному типу механизма.

Литература

1. Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Асамов М.К. Изучение окисления ингибированного полиэтилена стабилизированными новыми производными госсипола // Композиционные материалы. – Ташкент, 2009. № 2. С. 37-40.
2. Абдуллаев А.Х., Собиров Б.Б., Негматов С.С. Исследование свойств госсиполовой смолы, модифицированной известью и гексаметилентетрамином // Композиционные материалы. – Ташкент, 2008. № 2. С. 86-87.
3. Моисеева Н.А. Многофункциональные защитные покрытия. / Моисеева Н.А., Богатеева Д.Г., Богатеев Г.Г., Абдуллин И.А., Баландина А.А. // Вестник Казанского технологического университета, 2012. Том 24. С. 95-96.
4. Вольфсон С.И. Барьерные свойства пленок на основе нанокompозитов. / Вольфсон С.И., Гарипов Р.М., Охотина Н.А., Закирова Л.Ю., Ефремова А. // Вестник Казанского технологического университета, 2013. Том 16 С. 128-132.
5. Катнов В.Е. Оптимизация состава противокоррозионной эпоксидной грунтовки. / Катнов В.Е., Степин С.Н., Вахин А.В., Сафиуллин М.И. // Вестник Казанского технологического университета, 2012. Том 15. С. 87-90.
6. Кондратенко В.И. Модификатор ржавчины. / Кондращенко В.И., Фейло Б.Д., Форостян Ю.Н., Доброславский А.В. Номер патента 2185410, Россия, 2002. Дата регистрации: 27.04.2000 Номер заявки: 2000110400/04.
7. Стебков Д.М. Антикоррозионный компаунд для защиты покрова электрического кабеля. / Стебков Д.М., Раббимов Р.Т., Мирвалиев З.М., Джалилов А.Т., Батоев Д.Б. Номер патента 2296788, Россия, 2007, Дата регистрации: 27.12.2005 Номер заявки: 2005140917/04.
8. Алибеков Р.С. Антикоррозионные покрытия на основе госсиполовой смолы со свойствами модификаторов ржавчины [Рукопись] / Дис... канд. хим. наук : 02.00.04; /АН РУз, Институт общей и неорганической химии. - Т., 2002.- 107 с.
9. Алибеков Р.С. Изучение химического состава фракций госсиполовой смолы, полученных при термообработке. /Алибеков Р.С., Дюсебеков Б.Д., Азимова Н.Б. //Наука и Образование Южного Казахстана, 2015. №2(88). С.85-90.