

УДК 678.742.2:543.42

## ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЬЮ

Ж. Н. ГРОМЫКО<sup>+</sup>, А. С. НЕВЕРОВ, О. А. ЕРМОЛОВИЧ

Белорусский государственный университет транспорта, ул. Кирова, 34, 246022, г. Гомель, Беларусь

*В настоящее время большое внимание уделяется разработке многофункциональных материалов (пленок), имеющих широкое применение в различных отраслях промышленности. Нами исследовался материал на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с добавками модификаторов — природных углеводов, не подвергшихся обработке. Анализ литературных данных показал, что исследования в данном направлении не проводились. Предложено введение нефти, не подвергшейся обработке, в полиэтиленовую (ПЭ) матрицу с целью получения многофункциональных композиционных материалов.*

*Цель работы — исследование паропроницаемости и водопоглощения ПЭ пленок, модифицированных нефтью, а также оценка их стойкости к статическому воздействию агрессивных сред.*

*Установлено, что коэффициент паропроницаемости полимерных пленок, содержащих 10 мас.% тяжелой или легкой нефти незначительно выше, чем у немодифицированных пленок на основе ПЭНД. При введении в полимерные матрицы 10–20 мас.% тяжелой или легкой нефти, их коэффициент паропроницаемости снижается на 45–70%.*

*Анализ результатов водопоглощения показал, что исследуемые материалы, независимо от количественного и качественного состава наполнителя, обладают повышенной гидрофобностью.*

*Проведены испытания по оценке стойкости к статическому действию агрессивных сред исследуемых композиционных материалов на основе ПЭНД по ГОСТ 12020. Установлено, что растворы NaCl и NaOH практически не влияют на изменение физико-механических свойств модифицированных ПЭ пленок. Однако, при экспозиции пленок в растворе HCl базовый ПЭНД незначительно снижает прочность за счет агрессивного влияния кислоты.*

*Проведенные исследования модифицированных нефтью ПЭ пленок указывают на то, что данные материалы обладают низкими значениями коэффициента паропроницаемости, водопоглощения и устойчивы к статическому воздействию агрессивных жидкостей. Это позволяет предположить, что композиционные материалы на основе ПЭНД с различным содержанием нефти, могут являться серьезным барьером для коррозионно-активных агентов внешней среды, вызывающих атмосферную коррозию и могут быть использованы в качестве упаковочных материалов различных металлических изделий, находящихся на длительном хранении в складских помещениях.*

**Ключевые слова:** полиэтиленовые пленки модифицированные нефтью, гидроизоляционные материалы, коэффициент паропроницаемости, водопоглощение.

## WATERPROOFING PROPERTIES OF POLYETHYLENE FILMS MODIFIED WITH OIL

ZH. N. HROMYKO<sup>+</sup>, A. S. NEVEROV, O. A. ERMOLOVICH

Belarusian State University of Transport, Kirova str, 34, 246022, Gomel, Belarus

*At present time much attention is paid to the development of multifunctional materials (films) that are widely used in various industries. We have studied the material based on low-pressure polyethylene (LPPE) with additive of modifiers — natural hydrocarbons that have not being processed. The analysis of literary*

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: Hromyko.Zhanna@gmail.com

*data showed that no research has been carried out in this direction. The introduction of oil that has not undergone treatment into polyethylene (PE) matrix is proposed with the aim of obtaining multifunctional composite materials.*

*The aim of the work is to study the vapor permeability and water absorption of PE films modified by oil, and evaluation of their resistance to static action of aggressive environment.*

*It has been established that the coefficient of vapor permeability of polymer films containing 10% heavy or light oil is slightly higher than that of unmodified LPPE — based films. When 10–20% of heavy or light oil is introduced into polymer matrixes, their coefficient of vapor permeability is reduced by 45–70%.*

*Analysis of the results of water absorption showed that the research materials, regardless of the quantitative and qualitative composition of the filler, have good resistance to water absorption.*

*Tests to assess the resistance to static action of corrosive environment of the researched composite materials on the basis of LPPE in accordance with GOST 12020 were accomplished. It has been established that solutions of NaCl and NaOH practically do not influence the modification of the physico-mechanical properties of modified PE films. However, when the films are exposed in HCl solution, the base LPPE slightly reduces the strength due to the aggressive influence of the acid.*

*Testing of oil-modified PE films indicates that these materials have good resistance to coefficient of vapor permeability, water absorption and static action of corrosive liquids. This allows to assume that LPPE-based composite materials with different oil contents can be a serious barrier for corrosive agents of the external environment that cause atmospheric corrosion and can be used as packaging materials for various metal products on long-term storage in warehouses.*

**Keywords:** polyethylene films modified with oil, waterproofing materials, coefficient of vapor permeability, water absorption.

## Введение

Основное назначение гидроизоляционных материалов — это защита от проникновения воды (антифильтрационная гидроизоляция) или от вредного воздействия водных растворов агрессивных веществ (антикоррозионная гидроизоляция) [1]. Гидроизоляционные материалы должны обладать водонепроницаемостью и водостойкостью, повышенной химической и физической стойкостью к агрессивным факторам окружающей среды. Широкая область и разнообразные условия применения обусловили появление огромного количества гидроизоляционных материалов, отличающихся по назначению, по природе их основы и по технологическим особенностям [2]. Использование в этих целях полимерных пленок сдерживается их относительно высокой стоимостью и, в случае применения в качестве упаковочного материала для металлических изделий, сравнительно низкой антикоррозионной эффективностью. Наполнение полимера ингибиторами коррозии повышает их способность подавлять коррозионное разрушение материалов. Однако, введение ингибиторов существенно повышает стоимость полимерного материала и, следовательно, ограничивает область его применения. Известно, что введение в полиэтиленовые (ПЭ) пленки жидких производных нефти (минеральных масел) увеличивает гидрофобность пленок и, как следствие, способствует барьерной защите от коррозии [3]. Тем не менее, о создании и использовании гидроизоляционных материалов на основе полиолефинов, наполненных природными углеводородами (без технологической обработки), сведений

нет. Однако существует проблема в процессе добычи и транспортировки жидких углеводородов — образование значительного количества отходов в результате проливов, протечек и т. д., переработка которых затруднена. Использование таких отходов в качестве наполнителей полимерных материалов может быть эффективным решением определенной части экологических проблем и позволит исключить использование дорогостоящих ингибиторов коррозии.

**Цель работы** — исследование коэффициента паропроницаемости и водопоглощения ПЭ пленок, модифицированных нефтью, а также оценка их стойкости к статическому воздействию агрессивных сред.

## Материалы и методы исследования

Объектом исследования служили пленочные образцы, на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338). В качестве модификаторов полимерной матрицы использовали сырую нефть, массовая доля которой в образцах составляла 5–60 мас.%. Исследуемые составы для формирования пленок приготавливали смешением порошкообразного ПЭНД и жидкой нефти, отобранной из Осташковичского месторождения. Общая физико-химическая характеристика нефтей Осташковичского месторождения приведена в табл. 1.

Образцы композитов изготавливали в виде прессованных пленок различного состава при  $T = 423 \text{ K}$  и  $P = 5 \text{ МПа}$ .

Таблица 1 — Общая физико-химическая характеристика легкой и тяжелой нефтей Осташковичского месторождения  
Table 1 — General characteristics of light and heavy oils of the Ostashkovichi deposit

	Абсолютная глубина свода, м	Открытая пористость, %	Поверхностная плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость		Газонасыщенность, м <sup>3</sup> /т	Содержание, %	
				пластовая, мПа·с	поверхностная, мм <sup>2</sup> /с		S	Смол + асфальтенов, %
Легкая нефть (ЛН)	–3030	8,6	0,8289	0,87	17,17	223,2	0,98	6,1
Тяжелая нефть (ТН)	–2459	8/6,2	0,8957	3,1	90,36	83,9	0,8	11,88

Коэффициент паропроницаемости исследуемых плёночных материалов оценивали по ГОСТ 21472 «Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости». Герметичные пакеты из исследуемого материала с обезвоженным силикагелем помещали в эксикатор при  $T = 298 \text{ K}$  и влажности воздуха  $(98 \pm 2)\%$ . Время испытаний — 8 суток.

Определение водопоглощения испытуемых образцов проводили в соответствии с ГОСТ 4650 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения».

Оценку стойкости ПЭ пленок, модифицированных нефтью, к статическому воздействию агрессивных сред проводили в соответствии с ГОСТ 12020 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред».

## Результаты и их обсуждение

Приведенные значения основных физико-химических параметров тяжелой и легкой нефтей, а также данные по их компонентному составу различаются между собой, что обусловлено различной локализацией точек отбора проб. При этом близкие результаты лабораторных исследований с применением различных нефтей в композициях с ПЭ матрицей позволят расширить спектр используемых модификаторов в не зависимости от их месторождения.

С целью оптимизации составов ПЭ пленок, модифицированных нефтью, по критериям технологических и деформационно-прочностных характеристик были проведены исследования в диапазоне концентрации нефти (легкой, тяжелой) от 5 до 60 мас.%. При введении жидких углеводородов в полимерную матрицу в концентрациях более 20 мас.% наблюдали резкое снижение деформационно-прочностных характеристик композиционного материала в среднем на 30–50% по сравнению с базовым ПЭНД. Установлено, что при введении нефти (легкой, тяжелой) до 20 мас.% наблюдали оптимальное распределение модификатора в полимере, что подтверждается удовлетворительными значениями разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Действуя в качестве своеобразной смазки, нефть снижает напряжение, необходимое для поворота и перемещения структурных элементов в процессе их ориентации под действием внешнего усилия и, тем самым, способствует незначительному (на 5–10%) увеличению прочностных характеристик компози-

ционных пленок. Появление множества дефектов в области формирования полимерного каркаса при введении нефти от 20 до 60 мас.% обусловлено проявлением синерезиса нефти, разрушением кристаллической структуры ПЭНД, увеличением размеров пор и, как следствие, преждевременным разрушением материала. Таким образом, можно утверждать, что пределом совместимости углеводородов нефти с ПЭНД является их содержание в композиционном материале не более 20 мас.%. Установлено, что оптимальные концентрации модификатора, обеспечивающие получение композиционных пленок с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, соответствуют 10–20 мас.%.

Повышенные требования к полимерным материалам по показателям паро- и водопроницаемости сформировались с развитием технологий полимерной упаковки. Данные о паро- и водопроницаемости позволяют прогнозировать длительность хранения металлических изделий в композиционной пленке, модифицированной нефтью, и расширяют область её применения. Установлено, что коэффициент паропроницаемости полимерных пленок, содержащих 10 мас.% тяжелой или легкой нефти, равномерно распределенной в полимерной матрице, повышается на 7–8% по сравнению с ПЭНД. Данный показатель для пленок, наполненных тяжелой нефтью (20 мас.%) снижается на 40%, легкой нефтью (20 мас.%) — на 78% по сравнению с ненаполненной ПЭ пленкой (табл. 2).

Таким образом, можно предположить, что модифицированные ПЭ пленки, содержащие природные углеводороды в составе 10 и 20 мас.%, могут являться серьезным барьером для коррозионно-активных агентов внешней среды, вызывающих атмосферную коррозию.

Таблица 2 — Коэффициент паропроницаемости ПЭ пленок, модифицированных нефтью  
Table 2 — Coefficient of vapor permeability of PE films modified with oil

Состав пленок, %	Коэффициент паропроницаемости, $Q_{H_2O} \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$
ПЭНД	1,70
ПЭ + ТН (10%)	1,84
ПЭ + ЛН (10%)	1,82
ПЭ + ТН (20%)	0,99
ПЭ + ЛН (20%)	0,37

При оценке водопоглощения ПЭ пленок, модифицированных нефтью, было установлено (табл. 2), что за время проведения эксперимента изменение массы образцов не превышало 0,01%, что соответствует допустимым нормам водопоглощения для стандартных ПЭ пленок. Установлено, что исследуемые материалы, независимо от количественного и качественного состава наполнителя, обладают повышенными гидрофобными свойствами. По-видимому, это обусловлено тем, что чистый ПЭ и нефть являются гидрофобными материалами, и созданный на их основе композиционный материал так же будет обладать гидрофобностью за счет гомогенной поверхности и полного исключения дефектности структуры, предотвращающей проникновение молекул воды в поры пленок.

Установлены зависимости прочностных характеристик ПЭ пленок, модифицированных нефтью различного качественного и количественного состава, от статического воздействия агрессивных сред. Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 1, 2, 3.

Испытания по оценке стойкости к статическому действию агрессивных сред исследуемых композиционных материалов на основе ПЭНД проводили в соответствии с ГОСТ 12020. Растворы NaCl и NaOH практически не влияют на изменение физико-механических свойств модифицированных ПЭ пленок, а меньшая прочность модифицированных материалов обусловлена введением в ПЭ пленки наполнителя — природных углеводов (рис. 1, 2). Под влиянием раствора HCl базовый ПЭ несколько снижает прочность за счет агрессивного влияния кислоты (рис. 3). У ПЭ пленок, модифицированных нефтью, прочность не снижается, а даже наоборот, наблюдается некоторое ее увеличение. По-видимому, это связано с тем, что нефть, внедряясь между макромолекулами полиэтилена затрудняет проникновение агрессивной среды и снижает ее влияние (у пленок с 10 мас.% содержанием нефти). При более высокой концентрации нефти увеличение прочности материалов происходит в результате облегчения взаимного перемещения структурных элементов полимера, обуславливающего снижение внутренних напряжений в материале. При дальнейшем введении модификатора, начинает преобладать эффект снижения прочностных характеристик, обусловленный уменьшением количества его носителя (полимера) [4].

Полученные результаты по исследованиям на паропроницаемость, водопоглощение и устойчивость к статическому воздействию агрессивных жидкостей дали основание на проведение опытно-промышленных испытаний ПЭ пленок, модифицированных нефтью. Испытания проводили на базе мастерских ЗАО «Гомельский вагоноремонтный завод» и в центральной заводской лаборатории Государственного предприятия «ГЗЛиН» г. Гомеля.

При проведении испытаний гидроизоляционной способности композиционных пленок на основе ПЭНД и нефти на базе ЗАО «Гомельский вагоноремонтный завод», оценивали защитную способность

разработанных материалов по отношению к металлическим инструментам, изготовленным из стали Ст45, 65Г, У8А, Т15К. Металлические образцы, упакованные в пакеты из пленок, выдерживали в помещении, при различных температурах и влажности воздуха (ГОСТ 15150). Продолжительность проведения испытаний — 6 месяцев. Результаты испытаний гидроизоляционной, и как следствие, антикоррозионной способности модифицированных ПЭ пленок оценивали по степени коррозионного поражения (площади коррозионных очагов на поверхности) упакованных образцов после расконсервации.

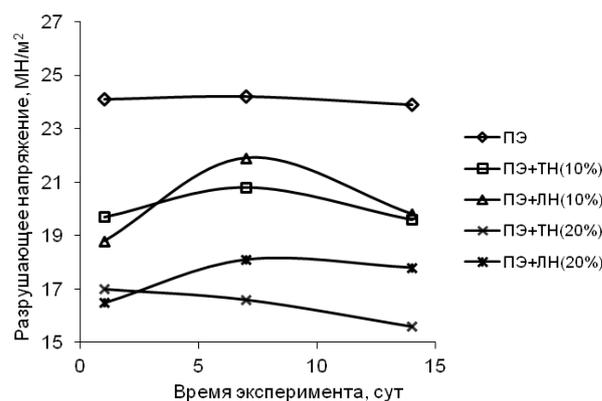


Рисунок 1 — Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от статического воздействия раствора 1н NaCl

Fig. 1 — Relation of the breaking tension upon stretching from the static action of 1n of the NaCl solution

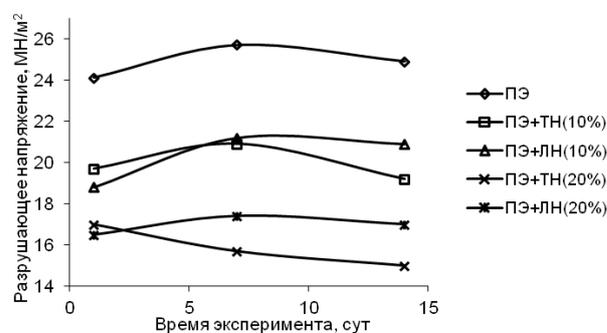


Рисунок 2 — Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от статического воздействия 1н раствора NaOH

Fig. 2 — Relation of the breaking tension upon stretching from the static action of 1n of the NaOH solution

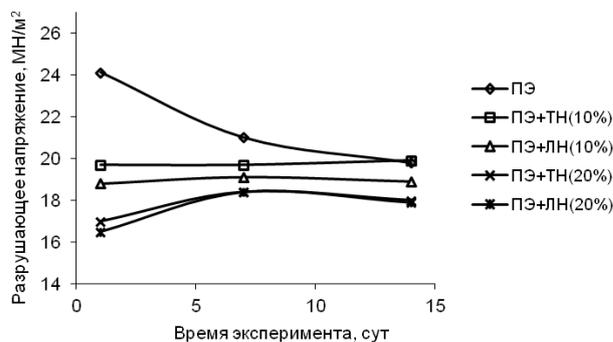


Рисунок 3 — Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от статического воздействия 1н раствора HCl

Fig. 3 — Relation of the breaking tension upon stretching from the static action of 1n of the HCl solution

Ускоренные испытания по определению антикоррозионных свойств ПЭ пленок, модифицированных нефтью (легкой, тяжелой), проводили в центральной заводской лаборатории Государственного предприятия «ГЗЛиН» в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905 «Методы коррозионных испытаний». Определение показателей коррозии выполняли по ГОСТ 9.908 «Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости». Для испытаний использовали металлические образцы размером 50/50/0,5 мм. Сталь 3 — листовой прокат, одна поверхность полированная.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой антикоррозионной эффективности испытуемых материалов [5, 6]. Разработанные материалы рекомендованы для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии. Целесообразность применения предлагаемой упаковки заключается в том, что отпадает необходимость в применении специальных химикатов и защитных процедур, как при упаковке деталей, так и при их расконсервации. Пленка создает непрерывную защиту в кислотных и нейтральных средах, подавляет щелевую коррозию при контакте различных металлов, предотвращает возникновение ржавчины на металлоизделиях любой конфигурации при транспортировке их наземным, воздушным и морским транспортом. Пленка может использоваться для замены антикоррозионных масел и бумаги при консервации металлоизделий. При этом процедура консервации и расконсервации значительно упрощается (не требуется нанесения и удаления консервационных смазок и покрытий). При использовании упаковка утилизируется теми же методами, что и обычная ПЭ пленка.

## Выводы

Проведенные исследования ПЭ пленок, модифицированных нефтью, указывают на то, что данные материалы обладают высокой гидрофобностью (низкими значениями коэффициента паропроницаемости (0,37–0,99 г/м<sup>2</sup>·сут) и водопоглощения до 0,01%), удовлетворительными прочностными характеристиками, высокой устойчивостью к статическому воздействию агрессивных жидкостей. Это позволяет предложить материалы на основе ПЭНД с различным содержанием нефти в качестве гидроизоляционных материалов, способных стать серьезным барьером для коррозионно-активных агентов внешней среды, вызывающих атмосферную коррозию.

## Обозначения

ЛН — легкая нефть; ПЭ — полиэтилен; ПЭНД — полиэтилен низкого давления; ТН — тяжелая нефть; Р, МПа — давление; Т, К — температура; Q<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, г/м<sup>2</sup>·сут — коэффициент паропроницаемости.

## Литература

1. Акулич Н. В. *Материаловедение и технология конструкционных материалов*. Мн.: Новое знание, 2008. 271 с.
2. Широкий Г. Т., Юхневский П. И., Бортницкая М. Г. *Материаловедение в санитарно-технических системах*. Мн.: Вышэйшая школа, 2009. 300 с.
3. Маджумдор Б., Пол Д. Р. Реакционная компатибилизация // *Полимерные смеси*. Т. 1. Систематика / под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. С. 564–602.
4. Гейманс Р. Дж. Упрочнение кристаллических термопластов // *Полимерные смеси*. Т. 2. Функциональные свойства / под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. С. 194–242.
5. Неверов А. С., Родченко Д. А., Цырлин М. И. *Коррозия и защита материалов*: учеб. пособие для студентов технических специальностей вузов. Мн.: Вышэйшая школа, 2007. 222 с.
6. Громыко Ж. Н., Неверов А. С., Самусева Л. В. Антикоррозионные свойства полиэтилена, модифицированного нефтью // *Вестник БелГУТа: Наука и транспорт: научно-производственный журнал*. Гомель, 2010. Вып. 2(21). С. 109–111.

## References

1. Akulich N. V. *Materialovedeniye i tekhnologiya konstruktivnykh materialov* [Materials Science and Technology of Structural Materials]. Minsk, Novoye znaniye Publ., 2008. 271 p.
2. Shirokiy G. T., Yukhnevsky P. I., Bortnitskaya M. G. *Materialovedeniye v sanitarno-tekhnicheskikh sistemakh* [Material Science in Sanitary Technical Systems]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2009. 300 p.
3. Majumdor B., Paul D. R. *Reaktivnaya kompatibilizatsiya* [Reactive compabilization]. *Polimernyye smesi. T. 1. Sistematika* [Polymer mixtures, vol. 1. Systematics]. Saint-Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2009, pp. 564–602.
4. Gaimans R. J. *Uprochneniye kristallicheskih termoplastov* [Strengthening of crystalline thermoplastics]. *Polimernyye smesi. T. 2. Funktsional'nyye svoystva* [Polymer Mixtures. Functional properties]. Saint-Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2009, pp. 194–242.
5. Neverov A. S., Rodchenko D. A., Tsyrlin M. I. *Korroziya i zashchita materialov* [Corrosion and protection of materials]. Minsk, Vysheyshaya shkola Publ., 2007. 222 p.
6. Gromyko Zh. N., Neverov A. S., Samuseva L. V. *Antikorroziynnye svoystva polietilena, modifitsirovannogo neft'yu* [Anticorrosive properties of materials on the basis of polyethylene filled with oil]. *Vestnik BelGUTA: Nauka i transport* [Bulletin of the Belarusian State University of Transport. Science and transport]. Gomel, 2010, no. 2 (21), pp. 109–111.

Поступила в редакцию 05.03.2018