

Сравнение характеристик материалов полимерных лент холодного нанесения

ПВХ-БИТУМ
и
ПЭ-БУТИЛКАУЧУК

5 - 30 сек

10 - 60 сек





Содержание

1. Введение
2. ПВХ (**поли**винил**хлорид**)
3. ПЭ (**поли**этилен)
4. Битум — сложная смесь углеводов
Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ)
5. Бутилкаучук
6. Выводы



1. Введение

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

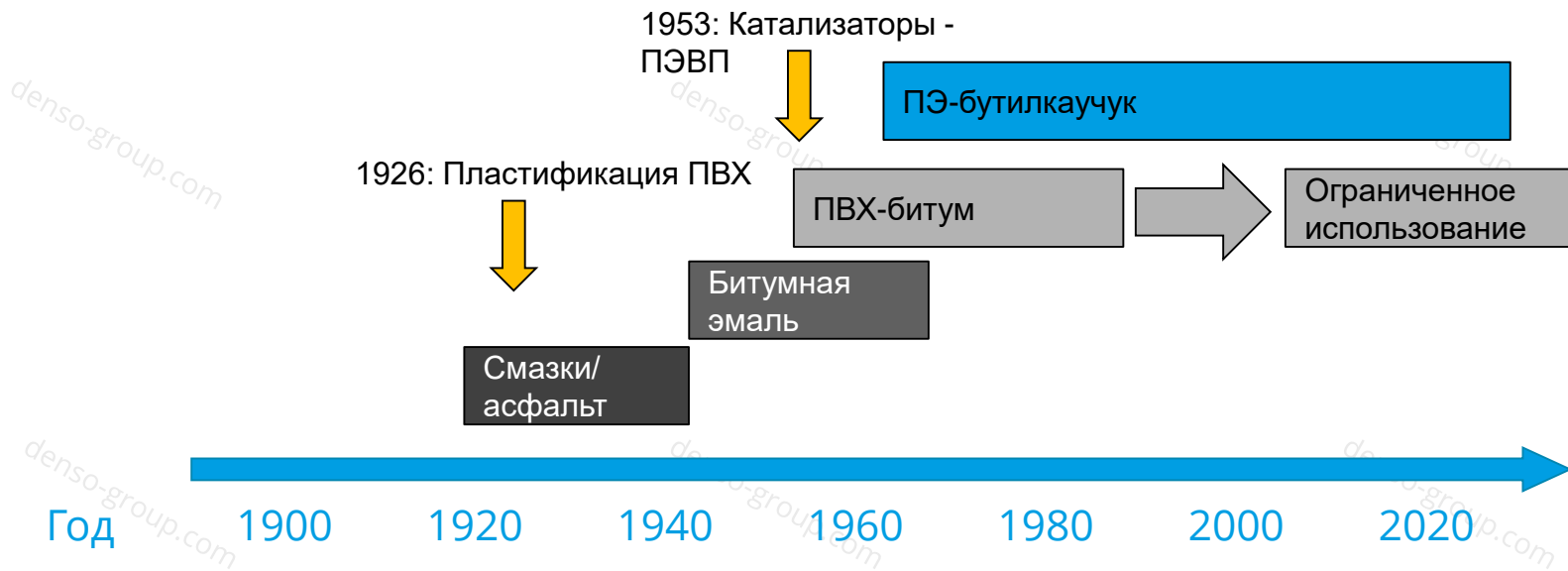
denso-group.com

denso-group.com

Цель данной презентации

- Понять и сравнить **химическую структуру и основные свойства** каждого материала:
 - ПВХ (**поливинилхлорид**)
 - ПЭ (**полиэтилен**)
 - Битум — сложная смесь углеводородов / **Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ)**
 - Бутилкаучук
- Особое внимание:
Пригодность для использования в антикоррозионных лентах

История

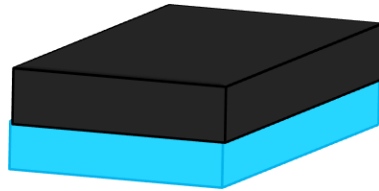


Структура лент

Полимерные ленты холодного нанесения: ISO 21809-3 – покрытие типа 12

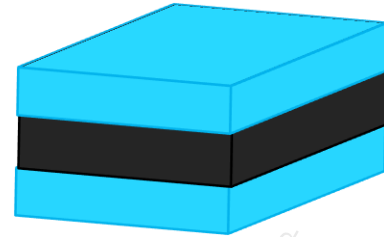
Несущая пленка + компаунд

- Несущая пленка: ПВХ *или* сетка *или* ПЭ
- Компаунд: битум или бутилкаучук



2-слойная

ПВХ – битум
Сетка – битум
ПЭ – бутилкаучук



3-Ply

ПЭ – бутилкаучук



2. ПВХ (поливинилхлорид)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

ПВХ: история

- 1835 г. (Германия): француз *Анри Виктор Реньо* случайно синтезировал винилхлорид. Под воздействием УФ-излучения образовалось белое твердое вещество (порошок): поливинилхлорид (*Реньо не знал о своем открытии*).
- 1912 г. (Германия): немец *Фриц Клатте* синтезировал винилхлорид из этина и хлористого водорода и положил начало производству ПВХ (*в то время продукты не были выведены на рынок*).
- Из-за нехватки сырья в результате Первой мировой войны производство ПВХ началось в США и Германии.
- 1926 г. (США): Пластификация ПВХ посредством смешивания с различными добавками — **важно для нанесения лент!**

ПВХ: химическая структура

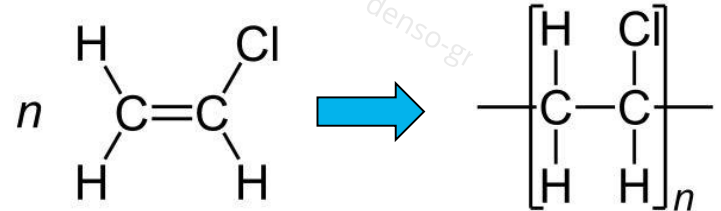
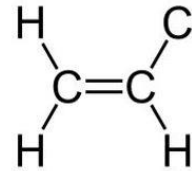
Винилхлоридный мономер

Ацетилен + хлористый водород (газ)

Использование хлористой ртути в качестве катализатора (токсична для человека)

Полимеризация винилхлоридного мономера

Химическая реакция молекул мономера с образованием полимерной цепи (=ПВХ)



ПВХ: добавки

Необходимы различные вспомогательные компоненты:

- Модификаторы ударопрочности - термомодификаторы
- Наполнители
- Биоциды
- Пигменты
- **Пластификаторы**
- **Термостабилизаторы** - УФ-стабилизаторы

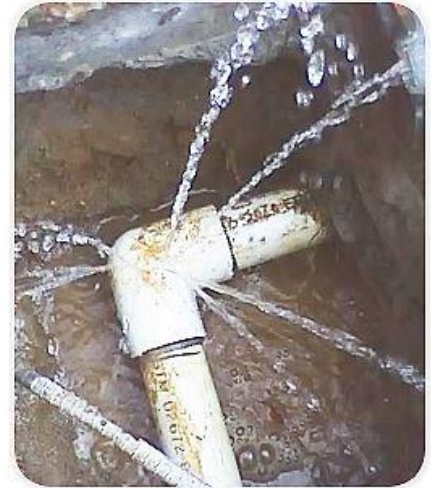
ПВХ: проблема пластификаторов

Пластификаторы (до **40%**) делают ПВХ гибким, но только при -18°C и выше

Эксудация - «эффект выпотевания»:

Пластификаторы нестабильны и выделяются в:

- Окружающую среду: **загрязнение грунтовых вод**
- Адгезив (битум)
 - Охрупчивание несущей пленки: **трещины**
 - Пластификация адгезива: резина с **плохой прочностью на сдвиг**



Предполагается, что пластификаторы вызывают **рак**

ПВХ: проблема стабилизаторов (термическая нестабильность)



ПВХ + тепло (от +70°C) → Дегидрохлорирование

Дегидрохлорирование: Структура аллилхлорида + HCl

- Структура аллилхлорида: термически нестабилен в полимерах и токсичен
- HCl + H₂O (пар) Соляная кислота: **едкая и токсичная**

Стабилизаторы: для сокращения потерь HCl

Но: дегидрохлорирование является автокаталитическим («саморастворение»):

→ Продукты реакции являются катализаторами той же реакции -
Эффект снежного кома





3. ПЭ (полиэтилен)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

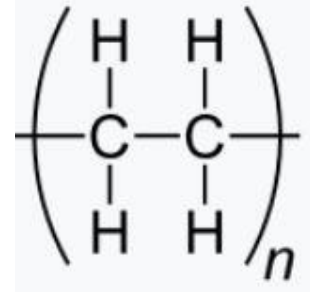
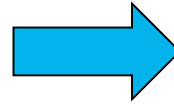
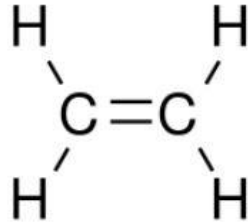
denso-group.com

ПЭ: история

- 1898 г. (Германия): белое воскообразное вещество было случайно синтезировано немцем *Гансом фон Пехманном* (в то время без практического применения)
- 1933 г. (Великобритания): *Эрик Фосетт* (Великобритания) и *Реджинальд Гибсон* (Великобритания) «случайно» синтезировали промышленным способом белое воскообразное вещество. Позднее *Майкл Уилкокс Перрин* (Великобритания) получил методом синтеза высокого давления полиэтилен. ➡ ПЭНП
- 1944 г. (США): Bakelite Corp. и DuPont начинают коммерческое производство.
- 1951 г. (США) и 1953 г. (Германия):
веха успеха: катализаторы + умеренная температура и давление + этилен
 - ПЭНП (**полиэтилен низкой плотности**) и
 - ПЭВП (**полиэтилен высокой плотности**).

ПЭ: полимеризация мономера этилена

Катализатор + n



Химическая реакция: катализатор + молекулы мономера для образования полиэтиленовых цепей

Молекулы мономера: этилен (простейший алкен)

Химический состав схож со **свечами или жевательной резинкой**

ПЭ: основные механические свойства

Жесткость/гибкость



Гибкость **от -40°C**
без пластификаторов

Высокая
пластичность



Пластические
деформации
перед разрывом

Высокая ударная
вязкость



Поглощает энергию и
деформируется без
разрушения

ПЭ: основные механические свойства

Без дегидрохлорирования



Без термостабилизаторов



Хорошая термостойкость

Точка плавления (ПЭВП)



120°C – 180°C

Точка плавления (ПВХ)



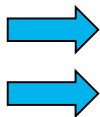
77°C – 88°C

ПЭ: электрическое сопротивление и водопоглощение



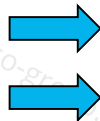
Электрическое сопротивление (EN 12068)

ПЭ $10^{16} \Omega \text{ см}$
ПВХ $10^{11} \Omega \text{ см}$



Водопоглощение (ASTM D570)

ПЭ
Пластифицированный ПВХ



0,02% - 0,06%
0,20% - 1,00%



ПЭ: основные свойства (NACE CIP Level II)

- Термостойкость около +100°C.
- Хорошая гибкость при низких температурах.
- Превосходная стойкость к химическим веществам.
- Устойчивость к ползучести.
- Высокая ударная вязкость.
- Превосходная прочность на разрыв.



ПЭ: основные свойства (NACE CIP Level II)

- Высокое электрическое сопротивление.
- Нерастворим в органических растворителях.
- Не трескается под нагрузкой.

➔ **Идеален для использования в антикоррозионных лентах**

Примечание. NACE* не упоминает свойств ПВХ

*NACE (National Association of Corrosion Engineers): ведущее международное объединение по защите от коррозии с 37 000 участников в 140 странах.



4. Битум

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

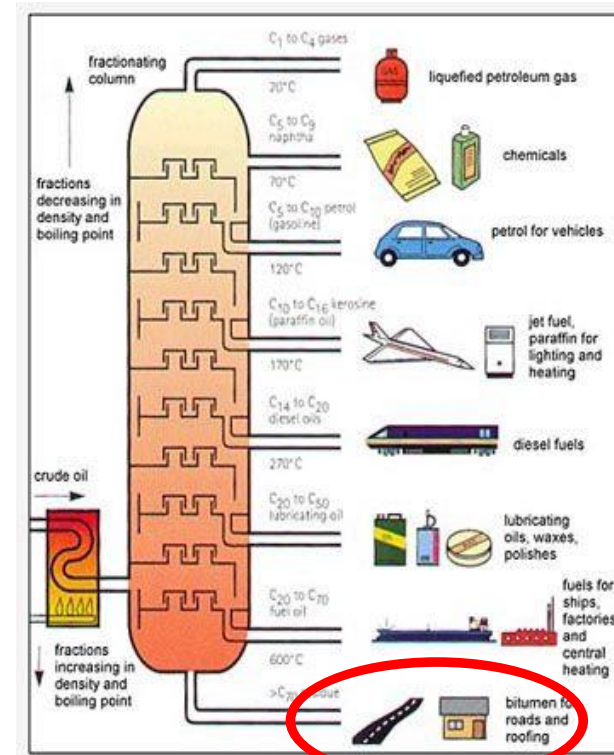
Битум - асфальт

- Сложные смеси углеводородов (C_nH_m)
- **Натуральный:**



Natural bitumen from the Dead Sea

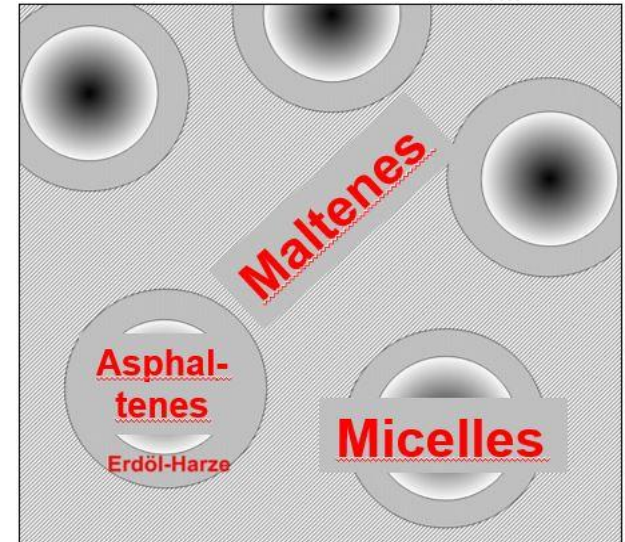
- **Рафинированный:** перегонка сырой нефти
 - 1500 видов сырой нефти, но:
 - только 7% подходят для качественного битума
 - Проблема качества: состав не стандартизирован



Битум - коллоидная модель

Данная модель объясняет поведение битума при старении

- Нерастворимые твердые **асфальтены** - радиус в нм (10^{-9} м)
- Асфальтены покрыты растворимыми смолами
- Асфальтены + смолы = твердые **мицеллы**
- Масл. жид. матрица: **мальтены**
Чувствительны к температуре
- **Битум твердого типа**
Мицеллы асфальтенов полностью диспергированы и не взаимодействуют

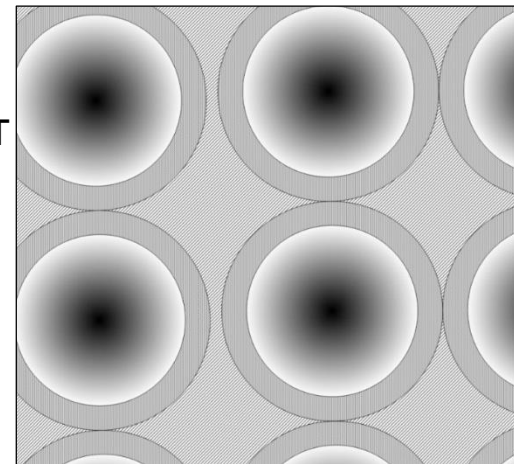


Битум - коллоидная модель (структурное старение)



Когда битум стареет:

- Асфальтены растут (окисление) - мицеллы растут
- Мальтены испаряются
- Мицеллы слипаются и образуют цепочки
- **Битум гелевого типа**
Соотношение асфальтены/мальтены увеличиваются
Битум становится **твердым, хрупким и пористым!**

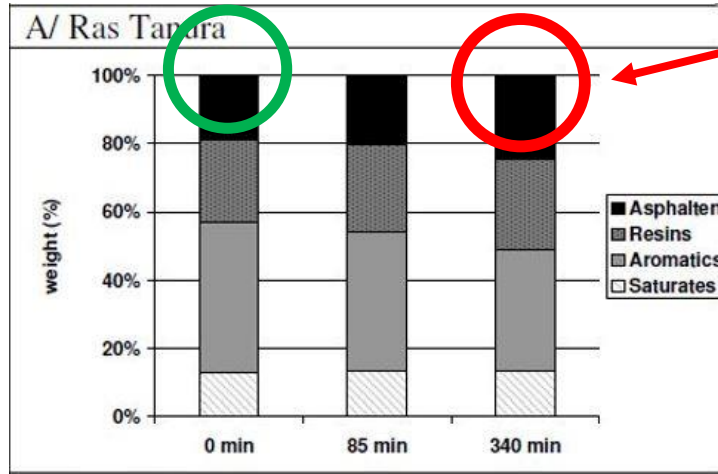


Битум - как изтерить старение?

RTFOT (испытание на укатывание тонкой пленки в печи) – ASTM-D1754 и EN 12607

Скорость расширения асфальтенов:

- зависит от происхождения сырой нефти и температуры
- Линейна со временем



Доля асфальтенов значительно увеличивается уже через 340 мин.

Битум - коллоидная модель (структурное старение)



Структурное старение — слабое место битума!

- Окисление — самый важный фактор.
- Старение — это процесс, который невозможно прервать.

Скорость старения зависит от:

- происхождения сырой нефти и температуры
- Битумной смеси (**полимеры** могут только снизить скорость старения).

Результат старения:

битум становится **твердым, хрупким и пористым!**



Битум – покрытия для трубопроводов (проблема старения)



Битум становится
**твердым, хрупким и
пористым**



Битум - покрытия для трубопроводов

Модифицированный полимерами битум (ПМБ)

Полимеры (например, SBS, SBE, EVA, EBA) добавляются:

- ...для придания смеси липкости (адгезия).
- ...для повышения зоны пластичности (разупрочнение).

НО:

- дешевые полимеры не снижают скорость старения.
- Неоднородная смесь (полимерные цепи не разрушаются при перемешивании).
- Пример: **проблемы с условиями хранения!**

Битум - покрытия для трубопроводов (проблемы хранения)



Хранение при **комнатной температуре** (+23°C) в течение 5 месяцев:

ПВХ-битум:



**Не может
ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ**

ПЭ-бутилкаучук
(3-слойная коэкстр. лента):



**По-прежнему в
ОТЛИЧНОМ СОСТОЯНИИ**

Битум - покрытия для трубопроводов (испытание на старение)



Испытания на старение 100 дней ($T_{\max} + 20^{\circ}\text{C}$) – EN 12068 и ISO 21809-3:

Требование по адгезии (стальная поверхность): $A_{100}/A_0 \geq 0,75$

- Лента сетчато-битумная (2-слойная ламинированная): $A_{100}/A_0 \pm 0,60$
- Лента из ПЭ-бутилкаучука (3-слойная коэкструдированная): $A_{100}/A_0 \geq 0,90$

Bitumen - Pipeline Coatings (Ageing Testing)



Испытания погружением в горячую воду (HWI) - ISO 21809-3:

Требование по адгезии к стальной поверхности: $\geq 1 \text{ H}_{/MM}$

Требование по адгезии к стальной поверхности
через 28 дней HWI: $\geq 0,4 \text{ H}_{/MM}$

	<u>Начальная</u>		<u>После HWI</u>
■ Лента сетчато-битумная (2-слойная ламинированная):	$> 1,0 \text{ H}_{/MM}$	-	0,2 - $0,4 \text{ H}_{/MM}$
■ Лента из ПЭ-бутилкаучука (3-слойная коэкструдированная):	$> 3,0 \text{ H}_{/MM}$	-	$> 3,0 \text{ H}_{/MM}$

Битум - покрытия для трубопроводов (проблема пористости)



Высокая пористость = высокое потребление тока катодной защиты (КЗ)

ISO 15589-1:2015 – Катодная защита наземных трубопроводов.
§ 8.4. Потребление тока катодной защиты

§ 8.4.2 - Коэффициенты разрушения покрытия (f_f)

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j \times f_f$$

I_{tot} : общее потребление тока

k : коэффициент запаса - неравномерное распределение ($\geq 1,25$)

j : расчетная плотность тока (100 мА/м² - 1 А/м²)

f_f : высокий коэффициент разрушения покрытия = высокое потребление тока КЗ

Битум - покрытия для трубопроводов (проблема пористости)



$$f_f = f_i + (\Delta f \times t_{dl})$$

f_i : нач. f_f

Δf : Среднегодовое увеличение f_f

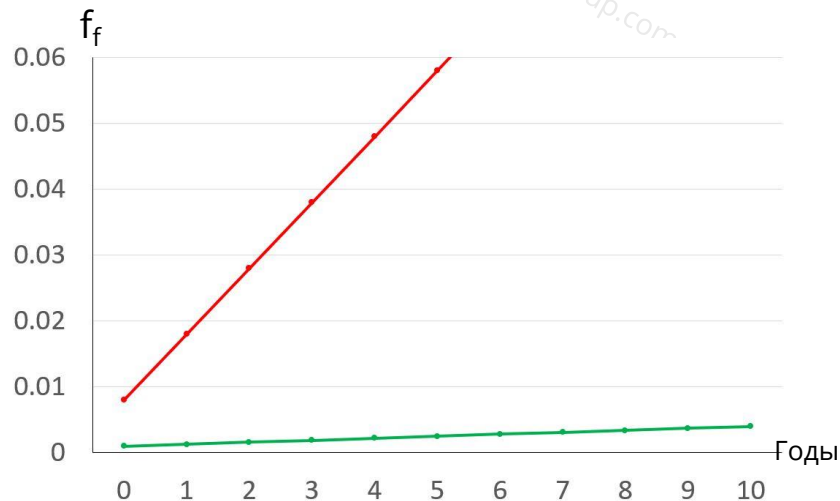
t_{dl} : расчетный срок службы (лет)

Факторы разрушения покрытия через 10 лет

Table 2 — Typical design coating breakdown factors

Pipeline coating	f_i	Δf
FBE	0,005	0,002
3LPE	0,001	0,000 3
3LPP	0,001	0,000 3
Liquid epoxy	0,008	0,01
Coal tar urethane	0,008	0,01

Каменноугольная смола и битум - очень похожие материалы со сравнимыми свойствами



3-сл. ПЭ

Битум

Битум - покрытия для трубопроводов (проблема пористости)



§ 8.4.3 – Плотность тока

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j_c \times J_c$$

k: коэффициент запаса - неравномерное распределение ($\geq 1,25$)

j_c : расчетная плотность тока (таблица 3)

Table 3 — Typical design current density values for coated pipeline

Type of coating	Current density for optimized design mA/m ²	Current density for conservative design mA/m ²
3LPE or 3LPP	0,001 to 0,02	0,05 to 0,2
FBE	0,02 to 0,2	0,4 to 0,7
Coal tar or bituminous coating	0,2 to 0,3	0,3 to 0,8

NOTE These values are given for pipelines built with respect to standards mentioned in [7.5.2](#) and [7.5.3](#).



5. Бутилкаучук

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

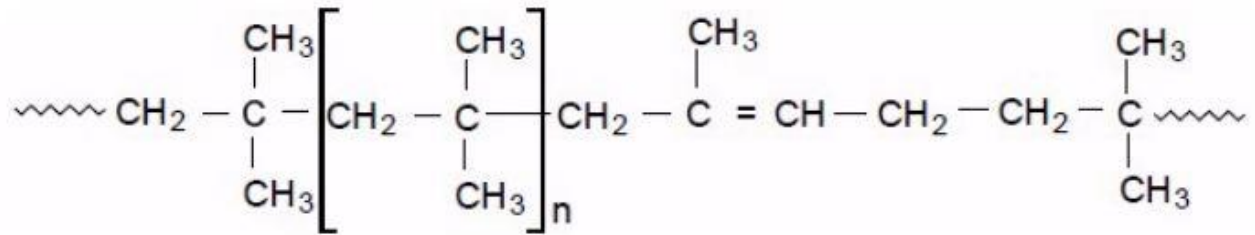
Бутилкаучук: история

- 1825 г. (Великобритания): *Майкл Фарадей* (более известен открытием электромагнитной индукции, диамагнетизма и электролиза) открыл изобутилен.
- 1931 г. (Германия): BASF разработала полиизобутилен (ПИБ), который продавался под торговой маркой *Oppanol B*.
- 1937 г. (США): разработка бутилкаучука лабораторией Standard Oil.
- Сегодня большую часть мировых поставок бутилкаучука осуществляют:
 - **ExxonMobil** (США), одна из преемников Standard Oil (США).
 - **LANXESS AG** (Германия), Bayer AG купила Polysar Rubber (Канада) в 1990 г.

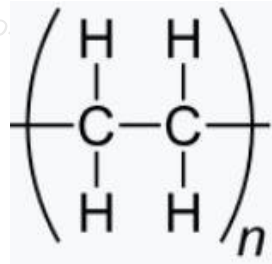
Бутилкаучук

Изобутиленизопреновый каучук (IIR) — результат полимеризации:

- 98% поли**изо**бутилена (ПИБ)
- 2% изопрена



Химическая структура близка к ПЭ



Изобутиленизопреновый каучук (IIR)

Основные свойства

- Низкая проницаемость для воздуха, газов и влаги (профиль шины и камеры).
- Температура стеклования: -67°C .
- Максимальная температура: $+100^{\circ}\text{C}$ ($+150^{\circ}\text{C}$ при вулканизации серой).
- Устойчив к старению и атмосферным воздействиям (стабильность).
- Свойства твердости и прочности на разрыв.
- Низкое содержание наполнителя.
- Безопасен (эффект жевательной резинки).



Идеален для использования в антикоррозионных лентах

Бутилкаучук (NACE CIP Level II)

- Термостойкость около +100°C.
- Податливый и пластичный материал.
- Типичное применение: мастики, адгезивы, герметики.
- Превосходная стойкость к кислотам.

 **Идеален для использования в антикоррозийных лентах**

Note: NACE не упоминает свойства битума*

*NACE (National Association of Corrosion Engineers): ведущее международное объединение по защите от коррозии с 37 000 участников в 140 странах.

Бутилкаучук: свойства стабильны во времени



Лента из ПЭ-бутилкаучука **после 40 лет эксплуатации** превышает текущие требования





6. Выводы

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com



denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

ПВХ-битум в сравнении с ПЭ-бутилкаучуком




Характеристики	ПВХ	Битум	ПЭ	ПЭ-бутилкаучук
Низкие температуры	-18°C	-50°C	-40°C	-67°C
Температура плавления	+77°C	+80°C	+120°C	+100°C
Электрическое сопротивление	10 ¹¹ Ω cm		10 ¹⁶ Ω cm	
Водопоглощение	0.2% - 1.0%		0.02% - 0.06%	
Старение	Плохо	Плохо	Стабильно	Стабильно
	Трещины	Пористый	 IVI и испытания на старение	

ПВХ-битум в сравнении с ПЭ-бутилкаучуком

ПВХ-битум

Исходя из присущих им свойств, ПВХ и битум **непригодны** в качестве основного материала для полимерных лент.

- ПВХ **нужны пластификаторы и стабилизаторы** которые испаряются при старении.
- Битум демонстрирует **структурное старение**: он становится **твердым, хрупким и пористым**.

 ***Ленты из ПВХ-битума демонстрируют плохие эксплуатационные характеристики в долгосрочной перспективе***

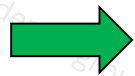


ПВХ-битум в сравнении с ПЭ-бутилкаучуком

ПЭ-бутилкаучук

Благодаря их свойствам, полиэтилен (ПЭ) и бутилкаучук **хорошо подходят** для полимерных лент

- Для полиэтилена не нужны пластификаторы и стабилизаторы: **отличная термическая стабильность.**
- Бутилкаучук: **стабильный и прочный** герметизирующий компаунд.

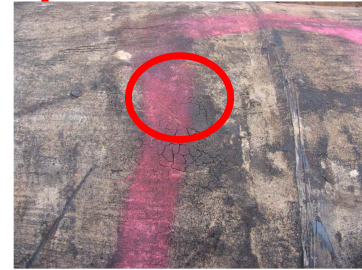
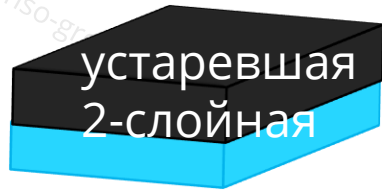


Ленты из ПЭ-бутилкаучука демонстрируют превосходные эксплуатационные характеристики в долгосрочной перспективе
Идеально в виде 3-слойных коэкструдированных лент



ПВХ-битум в сравнении с ПЭ-бутилкаучуком

ПВХ-битум: устаревшая технология с некоторыми проблемами хранения и значительными **долгосрочными рисками**



ПЭ-бутилкаучук: современная технология, позволяющая создать современный продукт (3-слойный) с проверенными превосходными характеристиками и уникальным списком проектов.





Спасибо за внимание!

Обращайтесь к нам, если у Вас остались
вопросы!



Контакты:

Mark Kan

Area Sales Manager | Sales International

Телефон: +49 214 2602 309

Моб. тел.: +49 151 14773326

Эл. почта: mark.kan@denso-group.com

denso-group.com



ПРИЛОЖЕНИЕ

denso-group.com

denso-group.com

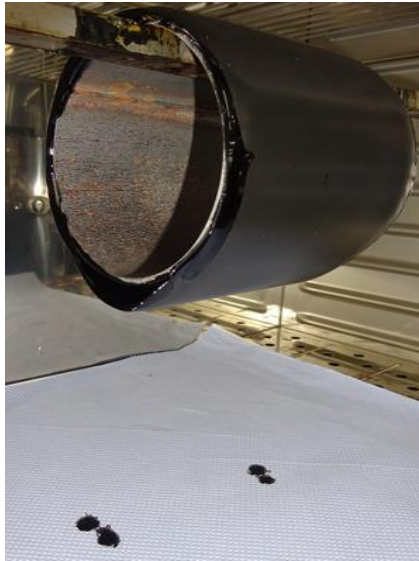
denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

ПВХ-битум и ПЭ-бутилкаучук (старение)

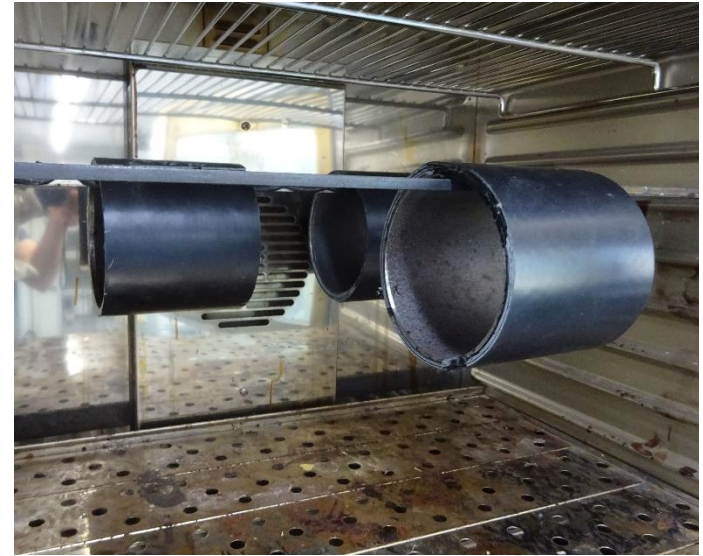


24 ч при 75°C

Лента ПВХ-битум



36 ч при 75°C



100 дней при 70°C

Ленты ПЭ-бутилкаучук



Прочность на отрыв $\geq 2,75$