тически обоснованную направленность совершенствования и развития систем питьевого водоснабжения в современных условиях.

Список литературы: 1. *Альтшуллер Г.С.* Творчество как точная наука / 2-е изд., доп. – Петрозаводск: Скандинавия, 2004. – 208 с. **2.** *Василенко С.Л.* Законы водоснабжения как технической системы. Часть первая. // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов / Сб. науч. трудов. – Харьков: УкрВОДГЕО, 2006. **3.** *Долгоносов Б.М.* Проблемы качества воды в природно-технологическом комплексе водоснабжения // Инженерная экология. – 2003. – № 5. – С. 2-13. **4.** *Плыкин В.Д.* "В начале было слово... " или След на воде. – Ижевск: Орион Плюс, 2000. – 54 с. **5.** *Поппер К.* Логика научного исследования: Пер. с англ. / Под общ. ред. В.Н. Садовского. – М.: Республика, 2004. – 448 с. **6.** *Философский словарь* – http://www.bspu.unibel.by/teacher/kikel/doc. **7.** *Godel K.* On Undecidable Propositions of Formal Mathematical Systems. – 1934.

Поступила в редколлегию 23.04.06

УДК 662.694.4:620.197

Т.С. ТИХОМИРОВА, НТУ “ХПИ”,
О.М. РАССОХА, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

АНАЛИЗ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЗАЩИТНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

В статье приведен расчетно – теоретический анализ совместимости компонентов защитной антикоррозионной полимерной системы, основанный на химических характеристиках компонентов, таких как, поверхностное натяжение, параметр растворимости, межфазное поверхностное натяжение, мольный объем. Полученные данные можно использовать при выборе компонентов для защитной системы. На основании анализа осуществлен выбор основных параметров технологического процесса формирования защитных покрытий.

In article the analyses of theoretical and accounting method of a theoretical estimation of compatibility of components of the protective anticorrosive polymeric system, based on the chemical characteristics of components, such as, a superficial tension, parameter of solubility, an interphase superficial tension is given. The received data can be used at a choice of components for protective system. The choice of the main parameters of technology for making up protective polymer systems is made on the base of described analyses.

В последнее время среди разнообразных способов и методов антикоррозионной защиты внешней поверхности трубопроводов на первый план выходят многослойные полимерные системы [1 – 3].

Их преимущества по сравнению с однослойными и двухслойными покрытиями различного состава и химической природы это и стойкость к механическим повреждениям, и относительно маленький коэффициент диффузии различных ионов через многослойные полимерные системы к металлической поверхности и т. д. Трудности, возникающие перед разработчиками многослойных защитных полимерных систем заключаться, прежде всего, в правильном и оптимальном выборе компонентов среди огромного количества известных и распространенных полимеров.

Одним из критериев оценки, помимо экономических, может служить возможность совместимости выбранных компонентов, позволяющая сформировать надежное в эксплуатации защитное покрытие. Существует несколько методик для оценки совместимости полимеров, но все они в своей основе содержат параметр растворимости каждого полимера [1-2].

В данной работе в качестве объектов исследования выступает трехкомпонентная защитная антикоррозионная система, состоящая из первого слоя эпоксидного праймера (ЭП) (отвержденного аминами), второго промежуточного клеевого слоя (который выбирается в зависимости от условий эксплуатации) поливинилбутираля (ПВБ) или сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и верхнего защитного слоя из полиэтилена как высокого (ПЭВД), так и низкого давления (ПЭНД) или полипропилена. Такая система широко используется в последнее время на заводах стран СНГ, однако пока мало распространена на отечественных заводах по нанесению защитных покрытий. Как известно [2,3] эпоксидные праймеры имеют наилучшую адгезию ко всем маркам стали. Однако они не стойки к действию воды. Поэтому их сверху защищают полиолефинами, которые не только обеспечивают защиту от проникновения влаги, а также имеют высокую механическую стойкость, например воздействию грунта, каменистых пород, корней растений. Нанесение слоя полиолефина на эпоксидный праймер невозможно без дополнительного слоя адгезива из-за различной химический природы соединяемых полимеров.

Целью данной работы было убедиться или опровергнуть правильность выбора и возможность использования предложенной системы для антикоррозионной защиты, а также выбрать оптимальные температурные интервалы для нанесения каждого из компонентов системы при формировании покрытия.

Совмещение растворение полимеров происходит, если выполняется неравенство [2-5]

$$«\angle 1{,}374 \cdot \Phi \cdot \left(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_2} \right) \qquad (1)$$

где: $\mu = \delta_1^2 / \delta_2^2$; δ_1 – параметр растворимости полимера, условно принятого за растворенное вещество, $[МДж/м^3]^{1/2}$; δ_2 – параметр растворимости полимера, условно принятого за растворитель, $[МДж/м^3]^{1/2}$.

Обозначим левую часть неравенства (1) через А, а правую - через В соответственно.

Для расчета a_2 воспользуемся формулой:

$$a = \gamma_{12} / \gamma_2 \qquad (2)$$

где: γ_{12} – межфазное поверхностное натяжение, Н/м; γ_2 – поверхностное натяжение одного из полимеров, который условно считается растворителем, Н/м.

Параметр Ф находят из соотношения

$$\Phi = \frac{4 \cdot (V_1 \cdot V_2)^{1/3}}{\left(V_1^{1/3} + V_2^{1/3}\right)^2} \qquad (3)$$

где:V_1 и V_2 – мольные объемы полимеров 1 и 2 соответственно, $м^3$/моль

Для расчетов по формулам (1-3) воспользуемся данными табл.1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики компонентов трехслойной полимерной защитной системы

Пара полимеров	Плотность, кг/$м^3$	V_1 – мольный объем полимера, $м^3$	γ, поверхностное натяжение Н/м	γ_{12} – межфазное поверхностное натяжение, Н/м	Параметр растворимости, δ, $[МДж/м^3]^{1/2}$
ЭП/ СЭВА	1200	0,358	53,5	1,84	23,50
	950	0,179	35,5		19,04
ЭП/ ПВБ	1200	0,358	53,5	1,98	23,50
	1120	0,166	34,9		15,35
СЭВА/ ПЭВД	950	0,179	35,5	1,6	19,04
	910	0,030	33,2		18,54
СЭВА/ ПЭНД	950	0,179	35,5	1,4	19,04
	950	0,029	32,4		17,03
СЭВА/ ПП	950	0,179	35,5	0,45	19,04
	900	0,045	28,0		16,52
ПВБ/ ПЭВД	1120	0,166	34,9	0,1	15,35
	910	0,030	33,2		18,54
ПВБ/ ПЭНД	1120	0,166	34,9	0,08	15,35
	950	0,029	32,4		17,03
ПВБ/ ПП	1120	0,166	34,9	0,38	15,35
	900	0,045	28,0		16,52

Результаты расчета по формулам (1-3) приведены в табл. 2.

В данном исследовании под понятием «растворитель» понимается полимер, имеющий более высокую температуру на поверхности при формировании покрытия. Компонент с более высокой температурой будет лучше «диффундировать» внутрь компонента с меньшей температурой, то есть неким образом «подрастворять» внешний его слой. Это происходит из – за того, что при более высокой температуре сегментальная подвижность фрагмента макромолекулы выше, что обуславливает более высокую «растворяющую» способность данного компонента. Если выполняются условия неравенства (1), то полимеры между собой термодинамически совместимы и температура формования защитного полимерного антикоррозионного покрытия выбрана правильно.

Таблица 2

Значение параметров А и В («растворитель» - первый компонент)

Пара полимеров	А	В	Происходит ли растворение согласно неравенству (1)
ЭП/СЭВА	0,657	1,119	А<В, растворение происходит
ЭП/ПВБ	0,427	1,110	А<В, растворение происходит
СЭВА/ПЭВД	0,948	1,082	А<В, растворение происходит
СЭВА/ПЭНД	1,055	1,101	А<В, растворение происходит
СЭВА/ПП	0,753	1,325	А<В, растворение происходит
ПВБ/ПЭВД	1,459	1,300	А>В, растворение не происходит
ПВБ/ПЭНД	1,231	1,308	А>В, растворение не происходит
ПВБ/ПП	1,158	1,231	А>В, растворение не происходит

Анализ табл. 2 позволяет сделать вывод о том, что происходит растворение во всех указанных системах, кроме ПВБ/ПЭВД, ПВБ/ПЭНД, ПВБ/ПП. Это значит, что температура первого компонента (предыдущего слоя в сформированном покрытии) должна быть выше чем температура второго компонента (следующего слоя в сформированном покрытии) в системах, где происходит «квазирастворение» (ЭП/СЭВА, ЭП/ПВБ, СЭВА/ПЭВД, СЭВА/ПЭНД, СЭВА/ПП).

Этот вывод подтверждается результатами расчетов, приведенных в таблице 3.

Таблица 3

Результаты расчета А и В по формулам 1-2 если растворителем является второй компонент

Пара полимеров	А	В	Происходит ли растворение согласно неравенству (1)
ЭП/СЭВА	1,523	1,061	А>В, растворение не происходит
ЭП/ПВБ	2,344	1,047	А>В, растворение не происходит
СЭВА/ПЭВД	1,085	1,072	А>В, растворение не происходит
СЭВА/ПЭНД	1,250	1,088	А>В, растворение не происходит
СЭВА/ПП	1,328	1,319	А>В, растворение не происходит
ПВБ/ПЭВД	0,685	1,299	А<В, растворение происходит
ПВБ/ПЭНД	0,812	1,306	А<В, растворение происходит
ПВБ/ПП	0,864	1,214	А<В, растворение происходит

Из табл. 3 следует, что если второй компонент системы имеет более высокую температуру и является условно растворителем, то растворение компонентов не происходит, а значит, температурный режим выбран не корректно. Это касается всех случаев, кроме систем ПВБ/ПЭВД, ПВБ/ПЭНД, ПВБ/ПП.

Результаты расчетно - теоретического анализа были проверены на практике. В итоге для формирования трехслойного полимерного защитного антикоррозионного покрытия были рекомендованы следующие температурные интервалы.

Температура ЭП на выходе из камеры порошкового нанесения должна быть в пределах 180 – 200 ºС, температура СЭВА при нанесении на ЭП должна быть в пределах 160 – 180 ºС, температура ПВБ не должна превышать 80 ºС, температура ПЭНД и ПЕВД при нанесении на СЭВА лежит в пределах 140 – 160 ºС, а при нанесении на ПВБ может быть ниже на 10 – 20 ºС. Соблюдение указанных температурных интервалов обеспечивает адгезию 1 балл, (определялась по методу решетчатых надрезов).

Таким образом на основании проведенного расчетно – теоретического анализа для группы исследованных полимеров, составляющих трехслойную антикоррозионную защитную систему, определен диапазон оптимальных температурных режимов формования покрытия.

Установлено, что только такое сочетание температурных параметров при формовании покрытия обеспечивает высокую прочность адгезионного контакта на границе раздела фаз ЭП/СЭВА, ЭП/ПВБ, СЭВА/ПЭВД, СЭВА/ПЭНД, СЭВА/ПП, ПВБ/ПЭВД, ПВБ/ПЭНД, ПВБ/ПП. Это в свою очередь приводит к получению покрытия с высоким уровнем эксплуатационной надежности.

Список литературы: 1. *Суханов П.П., Перухин М.Ю., Архиреев В.П.* Методика оценки совместимости блочных полимеров по их физико – механическим параметрам // Химия и химическая технология. – 2005. – Т.48. – вып. № 9. – С.34 – 38. **2.** *Нанн Дж. А.* Двухслойное изоляционное покрытие // Нефтегазовые технологи. – 1993.– №9. – С.32– 33. **3.** *Гейлард Дж., Коннели Дж., Ллоренс Дж.* Трехслойные защитные покрытия трубопроводов // Пластические массы. – 1997. – №6. – С. 76 –79. **4.** *Вильямс Д.Н.* Влияние эпоксидного покрытия на прочность труб // Пластические массы. – 1988. – №4. – С. 41 – 43. **5.** Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. – М.: Мир, 1981.

Поступила в редколлегию 10.04.06.

УДК 546.33 131:546.41:66-971:543.7

В.А. ПАНАСЕНКО, канд. техн. наук, НИОХИМ,
В.И. ЖУКОВИН, старш. научн. сотр., УКРНИИГАЗ, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ДИЭТИЛАМИНА С ОКСИДОМ И КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Встановлено термодинамічну можливість проходження твердофазних реакцій взаємодії хлориду діетиламіну, оксиду та карбонату кальцію. Показано, що реакція утворення твердого $CaCl_2$ проходитиме із помітною швидкістю вже за температури понад 296,15 К для CaO і вище 482,15 К – для $CaCO_3$.

A thermodynamic possibility found of course of solid-phase interaction reactions between diethylamine chloride, calcium oxide and carbonate. Formation reaction of solid $CaCl_2$ is shown to take place at a substantial rate already at temperatures above 296,15 K for CaO and above 482,15 K for $CaCO_3$.

При получении кальцинированной соды образуются значительные количества жидких (8 – 10 $м^3$/т соды) и твердых (220-250 кг/т соды) отходов [1, 2], что сдерживает дальнейшее развитие этого производства. Проблемы увеличения выхода $NaHCO_3$ и глубины переработки сырья в настоящее время остаются актуальными, их решение позволит создать малоотходное содовое производство.

Для увеличения выхода $NaHCO_3$ до 99 % и уменьшения отходов предложено использовать при получении соды взамен аммиака диэтиламин (ДЭА) [3 – 5].

Реакции термохимического разложения хлоридов аминов посвящено незначительное количество работ [6], а исследований получения твердого хлорида кальция из хлоридов аминов, оксида и карбоната кальция не обнаружено вообще.

Целью настоящей работы являлось изучение твердофазной реакции взаимодействия хлорида ДЭА с оксидом и карбонатом кальция методами термодинамического анализа [7-10]. В основу термодинамических расчетов положен механизм, согласно которому термолиз кристаллов углеводородных соединений [4,10-12] протекает через образование жидкой фазы (плавление), что вызывает значительное увеличение скорости реакций:

$$CaO_т+2(C_2H_5)_2NH_2CI_{к(ж)} \leftrightarrow CaCI_{2т}+2(C_2H_5)_2NH_г+H_2O_г–350,3кДж/моль, \quad (1)$$

$$CaCO_{3т}+2(C_2H_5)_2NH_2CI_{к(ж)} \leftrightarrow CaCI_{2т}+2(C_2H_5)_2NH_г+CO_{2г}+H_2O_г–93,6кДж/моль \quad (2)$$

Термодинамическую вероятность протекания реакций 1, 2 можно определить по значениям изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса. Значения энтальпий образования ($-\Delta H^0_{298}$) и молярных энтропий (ΔS^0_{298}) веществ, принимающих участие в реакциях 1, 2, представлены в литературе