На правах рукописи

ЖИТОВ Роман Георгиевич

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-БИТУМНЫХ КОМПОЗИТОВ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск -2013

Работа выполнена в лаборатории полимеризационных процессов и органического синтеза Института нефте- и углехимического синтеза при ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»
Кижняев Валерий Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии топлив ФГБОУ ВПО «Ангарская государственная техническая академия»
Раскулова Татьяна Валентиновна

доктор химических наук, доцент кафедры химической технологии пластмасс ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический исститут (технологический университет)»
Сивцов Евгений Викторович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского» (Национальный исследовательский университет)

Защита состоится «22» мая 2013 г. в 10.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук при иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ, с авторефератом диссертации – на сайтах ВАК http://vak.ed.gov.ru и ИГУ http://www.isu.ru.

Автореферат разослан «19» апреля 2013 г.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет, ученому секретарю диссертационного совета О.А. Эдельштейн.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к. х. н., доцент
О.А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. До сих пор окисленные нефтяные битумы, как гидроизоляционные и вяжущие материалы в дорожном и гражданском строительстве, не имеют достойных конкурентов. Благодаря особенностям физико-механического поведения битума, а также относительной дешевизне и большому объему производства, нефтяной битум более ста лет используется, как основной вяжущий материал для производства асфальтобетона. Однако постоянно растущие нагрузки на автомобильные дороги требуют все более высокого качества используемых материалов и, не в последнюю очередь, вяжущего материала. Существенно повысить эксплуатационные характеристики связующего можно посредством совмещения битума с высокомолекулярными соединениями с получением так называемых полимер-битумных вяжущих. Совмещение битума и полимера способствует повышению его тепло- и морозостойкости, улучшению адгезионных свойств. Анализ литературного материала выявил высокий интерес исследователей к проблеме получения новых, ценных в практическом отношении полимер-битумных композитов (**ПБК**). Наиболее распространенным подходом получения полимер-битумных композитов является совмещение (растворение) уже готового полимера с битумом. Однако подобный подход нельзя назвать универсальным, поскольку существует весьма ограниченный ряд полимеров, совместимых с битумом. Альтернативой использования уже готовых полимеров является полимеризация соответствующих мономеров непосредственно в среде битума. Полимеризационный подход направлен на совмещение битума с полимерами в момент их образования, поэтому можно ожидать получения устойчивых к фазовому разделению композиций на основе даже несовместимых с битумом полимеров. Это должно способствовать существенному расширению как ассортимента полимер-битумных композитов, так и спектра их физико-механических и эксплуатационных характеристик. Причем варьируя природу высокомолекулярной компоненты, можно направленно влиять на свойства получаемых композитов с учетом их предполагаемого использования.

Особое место среди полимер-битумных композитов занимают композиционные материалы, в которых в качестве полимерной компоненты используется резина, так называемые, битумно-резиновые композиты (**БРК**). Особенно привлекательным с экономической точки зрения модификатором битумных связующих являются резинотехнические отходы, и, прежде всего, резина отработанных автомобильных шин, которая является ценным источником высококачественных синтетических каучуков с низкой стоимостью. Однако очевидная перспективность битумно-резиновых композитов сопряжена со сложной проблемой совмещения битума с резиной, являющейся трудно растворимым материалом. Наиболее привлекательной концепцией создания битумно-резиновых композитов является перевод резины в растворенное состояние посредством девулканизации без деструкции макромоле-

кул образующего ее каучука. Такой подход способствует сохранению тех положительных свойств, которые присущи полимерным модификаторам битума. В настоящий момент в качестве девулканизирующих добавок используются различные продукты переработки нефти с высоким содержанием ароматических соединений, но, как правило, это дорогостоящие реагенты, что приводит к существенному удорожанию конечного битумно-резинового композита. Поэтому поиск более технологически простых и экономически выгодных процессов производства БРК является весьма актуальной задачей.

Проблеме совмещения битума с высокомолекулярными соединениями посредством полимеризации виниловых мономеров и растворения резины непосредственно в битумной среде посвящена данная работа.

Настоящая диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете (№ гос. регистрации НИР 01200803060) «Создание новых нетрадиционных подходов к молекулярному дизайну азол- и азинсодержащих полимеров и нанокомпозитов на их основе с каталитической и биологической активностью», (№ гос. регистрации НИР 01201256151) «Создание новых нетрадиционных подходов синтеза высокомолекулярных соединений, содержащих в своей структуре полиазотистые гетероциклические фрагменты, и получение на их основе полимерных материалов многоцелевого назначения, включая нанокомпозиты, высокоэнергоемкие системы, электропроводящие материалы», при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракты № П1474 от 03.09.09 и № П2122 от 05.11.09, соглашение № 14.B37.21.0795).

Цель работы. Разработка подходов совмещения нефтяного битума с высокомолекулярными соединениями различной природы, а также изучение свойств образующихся полимер- и резино-битумных композиций.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие задачи:

1. Оценка влияния нефтяного битума, как реакционной среды, на радикальную полимеризацию виниловых мономеров; исследование влияния условий проведения полимеризации стирола, метилметакрилата и *н*-бутилметакрилата в среде битума на кинетические закономерности процесса.
2. Исследование возможности осуществления совместной полимеризации стирола с винилацетатом в среде нефтяного битума для получения полимер-битумных композитов с пониженной температурой хрупкости.
3. Исследование свойств получаемых полимер-битумных композитов с точки зрения использования их в качестве связующего материала многоцелевого назначения.
4. Разработка подхода совмещения резины с нефтяным битумом посредством девулканизации резины и переводом ее в растворенное состояние с использованием каменноугольной смолы в качестве девулканизирующего агента.
5. Исследование свойств получаемых битумно-резиновых композитов с точки зрения использования их в качестве связующего материала для производства асфальтобетонов.

6. Разработка технологии производства битумно-резинового вяжущего материала с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Научная новизна работы. Продемонстрирована возможность получения устойчивых к фазовому разделению полимер-битумных композиций на основе несовместимых с битумом полимеров посредством (со)полимеризации виниловых мономеров непосредственно в среде нефтяного битума. Установлено, что битум как среда для полимеризации, не отличается от обычных органических жидкостей, но обладает выраженным ингибирующим действием. Подобный подход может стать концептуальным в плане создания полимер-битумных композитов, с широким спектром физико-механических и эксплуатационных свойств.

Продемонстрирована возможность использования каменноугольной смолы для осуществления процесса растворения резины в нефтяном битуме и получения битумно-резиновых композитов, пригодных для применения в качестве вяжущих материалов при производстве высококачественных асфальтобетонов.

Практическая значимость работы. Разработана технология производства битумно-резиновых вяжущих материалов, основанная на растворении резиновой крошки (продукт переработки отработанных автомобильных шин) в битуме нефтяном дорожном в присутствии нафталиновой фракции каменноугольной смолы под действием термомеханического воздействия. Технология подкреплена соответствующим оборудованием, позволяющим производить до 15 т/смену битумно-резинового вяжущего с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, и не превышающего по цене исходный битум.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы были доложены на IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008); 7 международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2009); Международная научная конференция «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2011); 7rd MoDeSt Conference (Prague, Czech. Rep., 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных и одобренных перечнем ВАК, 4 тезисов докладов в материалах конференций, получено 3 патента и 1 заявка на патент.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 32 рисунка и списка цитируемой литературы из 113 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве объектов исследования служили битум нефтяной дорожный (**БНД**), стирол, метилметакрилат (**ММА**), *н*-бутилметакрилат (**БМА**), винилацетат (**ВА**), нафталиновая фракция каменноугольной смолы (**НФКУС**), резиновая крошка, произведенная из отработанных автомобильных покрышек, а также ПБК и БРК, полученные на основе указанных ингредиентов.

1. Получение полимер-битумных композиций полимеризацией виниловых мономеров в среде нефтяного битума

1.1. Радикальная полимеризация стирола, метилметакрилата, *н*-бутилметакрилата в среде нефтяного битума

Как реакционная среда БНД имеет ряд особенностей по сравнению с обычными органическими жидкостями, применяемыми в качестве растворителей в процессах растворной полимеризации. Битум – это многокомпонентная система, которая до температур 50 – 60 ^{o}C существует в стеклообразном состоянии и, только, при температурах выше 90 – 100 ^{o}C переходит в жидкое состояние. Особенностью битума, как реакционной среды, является наличие в нем парамагнитных центров, что может оказывать влияние на процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Как показал эксперимент, в битумной среде полимеризация стирола имеет место как в условиях вещественного (инициаторы ДАК (диапазон температур 60 – 80 ^{o}C) и пероксид *трет*-бутила (**ПТБ**) (100 – 130 ^{o}C)), так и термического (при температурах выше 120 ^{o}C) инициирования. Полимеризация ММА и БМА требует присутствия радикального инициатора. Для оценки влияния битума на процесс формирования полимеров, его кинетические параметры и свойства получаемых полимерных продуктов было проведено сравнение полимеризации изученных мономеров в среде битума и толуола при идентичных условиях.

Установлено, что при вещественном инициировании, в отличие от толуольной среды, в битуме процесс полимеризации всех трех мономеров, независимо от природы инициатора (ДАК или ПТБ), характеризуется наличием индукционного периода, продолжительность которого уменьшается с увеличением концентрации мономера, инициатора и температуры реакции (рис. 1). Причем, при использовании в качестве инициатора ДАК индукционный период практически исчезает при полимеризации стирола при температуре 80 ^{o}C и выше, а при полимеризации ММА с увеличением концентрации инициатора. При использовании ПТБ (несмотря на более высокий температурный режим 100 – 130 ^{o}C) индукционный период существует при любых концентрациях инициатора, стирола или БМА.

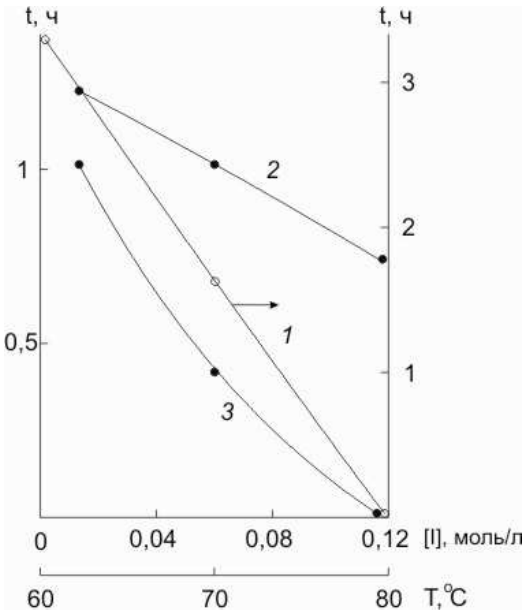

Рис. 1. Зависимость продолжительности индукционного периода t от температуры (*1*) и концентрации инициатора (*2, 3*) при полимеризации стирола ([M] = 4.3 моль/л) (*1, 2*), ММА (4.8 моль/л) (*3*) в БНД. Условия полимеризации: [ДАК] = 0.06 моль/л (*1*); ПТБ, 130 °С (*2*); ДАК, 60 °С (*3*).

В то же время, при использовании ДАК и ПТБ проявляется общая тенденция; возрастание предельной конверсии полимеризации виниловых мономеров с увеличением концентрации инициатора (рис. 2). Однако и для стирола, и для метакрилатов значения предельной конверсии при реакции в БНД всегда 1.2 – 2.5 раза ниже, чем при полимеризации этих мономеров, например, в толуоле, в котором при аналогичных условиях выход полимерных продуктов составил 80 – 100 %.

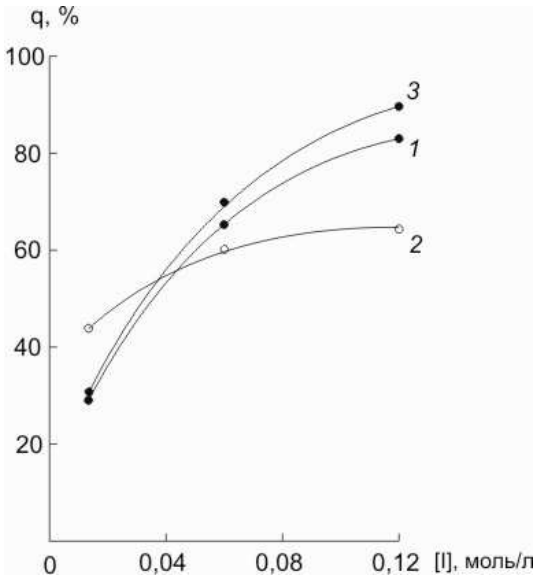

Рис. 2. Зависимость конверсии от концентрации инициатора при полимеризации стирола (4.3 моль/л)(*1, 2*), ММА (4.8 моль/л) (*3*) в БНД. Условия полимеризации: ДАК, 60 °С (*1,3*); ПТБ, 130 °С (*2*). Продолжительность полимеризации для определения *q* составила 48 ч.

Для всех трех мономеров независимо от использованного инициатора и температурного режима процесса скорость полимеризации в среде БНД ниже, чем в толуоле (табл. 1). Однако если для стирола проявляется ~25 – 30 кратное падение скорости при переходе от толуола к битумной среде, то для метакрилатов аналогичное уменьшение скорости составляет всего 2 – 3 раза. При этом приведенная скорость (W/[M]) полимеризации ММА в битумной

среде, при прочих равных условиях, в 2.5 раза превышает указанный параметр для БМА и ~25 раз для стирола.

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на начальную скорость и ММ образующихся полимеров

Мономер	Инициатор	*T*, °C	Среда	W×10^4, моль/л×с	*M*×10^{-3}
Стирол 4.3 моль/л	ДАК 0.06 моль/л	60	Битум	0.2	15
			Толуол	5.2	103
	ПТБ 0.06 моль/л	130	Битум	2.9	10
			Толуол	59.6	75
	–	180	Битум	14.1*	12
				12.6**	10
			Толуол	41.1	60
ММА 4.8 моль/л	ДАК 0.06 моль/л	60	Битум	5.4	55
			Толуол	12.0	170
БМА 3.3 моль/л	ДАК 0.06 моль/л	60	Битум	1.2	70
			Толуол	4.1	96
	ПТБ 0.06 моль/л	130	Битум	1.3	40
			Толуол	3.7	75

Примечание: полимеризация в атмосфере аргона* и воздуха**

Влияние природы инициатора на кинетику полимеризации в битумной среде можно продемонстрировать на примере стирола и БМА. Если скорость полимеризации стирола с повышением температуры при замене инициатора (ДАК на ПТБ) возрастает приблизительно в 2.5 раза, то, в случае БМА, приблизительно одинаковые скорости достигаются при полимеризации мономера при 60 °C под действием ДАК и при 130 °C под действием ПТБ.

Найденные из концентрационных зависимостей скоростей полимеризации стирола и ММА в среде БНД кинетические порядки реакции по мономеру и инициатору (ДАК или ПТБ) составили величины 1.5 и 0.5, соответственно. Порядок скорости реакции по мономеру выше 1 нередко проявляется при растворной полимеризации виниловых мономеров, особенно, если в системе возможна передача цепи с участием растворителя, каковым в изученных системах является битум.

Повышение температуры на 10 °C приводит к увеличению скорости полимеризации в 2 – 3 раза. Найденные значения эффективных энергий полимеризации виниловых мономеров в среде БНД составили величины 83.9 (стирол, ДАК), 92.5 (стирол, ПТБ) и 70.6 кДж/моль (ММА, ДАК). Значения энергетического параметра, в целом, типичны для радикальной полимеризации стирола и ММА и согласуются с более высокими скоростными характеристиками реакции с участием ММА.

Полимеризация стирола в среде БНД может быть инициирована не только вещественными инициаторами, но и в результате термического воздействия. Нижний предел температуры, при котором в диапазоне концентраций мономера 0.4 – 4.3 моль/л отмечено образование полимера, составляет 120 °С. При 180 °С на начальном этапе полимеризация стирола в битуме протекает как стационарный процесс без индукционного периода. При более низких температурах отмечено существование индукционного периода, продолжительность которого увеличивается с понижением температуры (рис. 3).

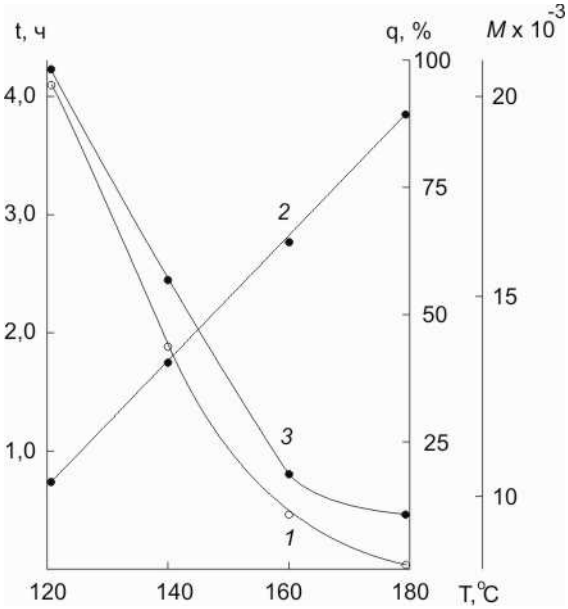

Рис. 3. Зависимость продолжительности индукционного периода t (*1*), конверсии *q* (*2*) и молекулярной массы полистирола (*3*) от температуры при термической полимеризации стирола ([М] = 4.3 моль/л) в БНД. Продолжительность полимеризации для определения *q* составила 24 ч.

Выход полимерного продукта практически не зависит от атмосферы (воздух или аргон), в которой осуществляли полимеризацию; конверсия увеличивается с повышением концентрации мономера и температуры. Сопоставление с термической полимеризацией стирола в толуоле показало, что скорости реакции в среде БНД при прочих равных условиях уменьшаются в ~3 раза (табл. 1).

Найденный из концентрационной зависимости скорости термической полимеризации стирола в среде БНД кинетический порядок реакции по мономеру равен 2.2, что согласуется с общепринятыми представлениями о механизме инициирования с участием мономера для подобного типа полимеризации стирола. Температурные зависимости эффективной константы скорости термической полимеризации подчиняются уравнению Аррениуса. Значения эффективных энергий термической полимеризации стирола в среде БНД составили 75.6 (воздух) и 77.5 кДж/моль (аргон).

Образцы полимерных продуктов, полученные в результате полимеризации виниловых мономеров в среде БНД при различных способах инициирования, согласно данным элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии, ДСК представляют собой соответствующие гомополимеры стирола, ММА и БМА. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных полимеризацией стирола и метакрилатов в среде БНД, определяются природой

винилового мономера. ММ образцов полистирола практически не зависят от природы инициатора, концентрационного или временного режима процесса полимеризации, и лежит в диапазоне 10000 – 20000, что ~ в 7 – 10 раз ниже аналогичных характеристик для полимеров, полученных в толуоле при прочих равных условиях (табл. 1). Для термической полимеризации стирола в битумной среде отмечено некоторое снижение ММ образующихся полимеров с возрастанием температуры процесса полимеризации (рис. 3). Полученные результаты указывают на то, что БНД является эффективным передатчиком цепей при полимеризации стирола, независимо от способа ее инициирования. ММ полученных полимеризацией в битуме полиметил- (**ПММА**) и полибутилметакрилата (**ПБМА**) не так критично отличаются от аналогичного параметра образцов, синтезированных в толуоле. Кроме того, ММ ПММА возрастает с уменьшением концентрации инициатора и мономера, а также с понижением температуры (рис 4).

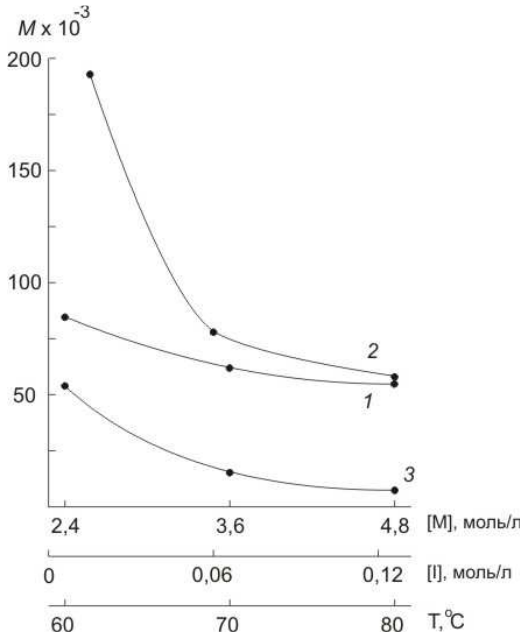

Рис. 4. Зависимость ММ ПММА, полученного при полимеризации в БНД, от концентрации мономера (*1*), инициатора (*2*) и температуры (*3*). Условия полимеризации: [ММА] = 4.8 моль/л (*2*, *3*); [ДАК] = 0.12 моль/л (*1*, *3*); 60 °С (*1*, *2*).

1.2. Радикальная сополимеризация стирола с винилацетатом в среде нефтяного битума

Сополимеризационная система стирол – ВА интересна, как с практической точки зрения, так и в плане расширения представлений о свойствах битума, как реакционной среды. Битум является малополярной средой, поэтому неограниченно смешивается со стиролом, но не смешивается с более полярной жидкостью, такой как ВА. Тем не менее, со смесью стирола и ВА, с содержанием последнего не более 0.5 мол. долей, БНД образует однородную тройную смесь без фазового разделения.

В условиях вещественного инициирования с использованием ДАК при 60 °С процесс полимеризации стирола в БНД как в отсутствие, так и с добавлением в реакционную систему ВА, сопровождается наличием индукционно-

го периода, продолжительность которого не зависит от количества вводимого ВА (рис. 5). Предельная же конверсия и ММ выделяемых продуктов совместной полимеризации снижаются с увеличением концентрации ВА.

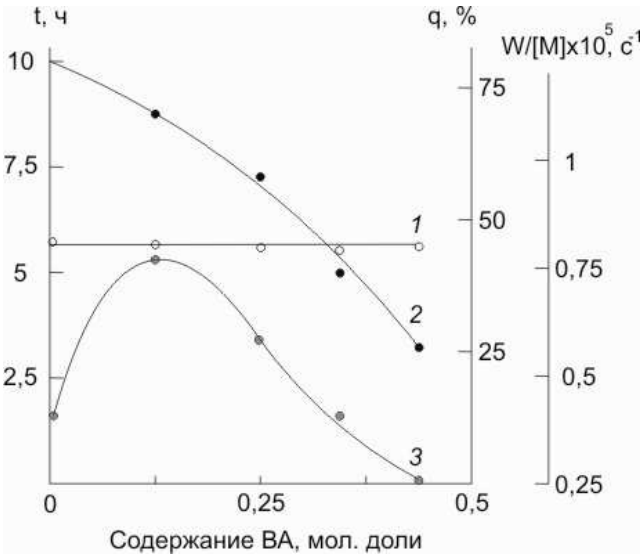

Рис. 5. Зависимость продолжительности индукционного периода (*1*), выхода полимерного продукта (*2*) и приведенной скорости (W/[M]) (*3*) от содержания ВА в исходной мономерной смеси при сополимеризации стирола с ВА в БНД при 60 ^{o}C. Масса сомономеров : БНД = 1 : 1, ДАК 2% от суммарной массы сомономеров, 48 ч. [M] – суммарная концентрация сомономеров, моль/л.

В отличие от сополимеризации стирола с ВА в массе, где скорость процесса монотонно уменьшается с увеличением концентрации ВА в исходной смеси мономеров, в среде БНД концентрационная зависимость приведенной скорости носит экстремальный характер с максимумом при малых добавках ВА (рис. 5).

Битумная среда вносит свои коррективы и в составы образующихся сополимеров по сравнению с образцами, полученными полимеризацией в массе сомономеров. Согласно рассчитанным из данных элементного анализа составам сополимеров в среде битума разница в реакционной способности стирола и ВА становится менее критичной; образцы сополимеров, полученные в битуме, отличаются большим (~ в 2 раза) содержанием звеньев ВА (рис. 6).

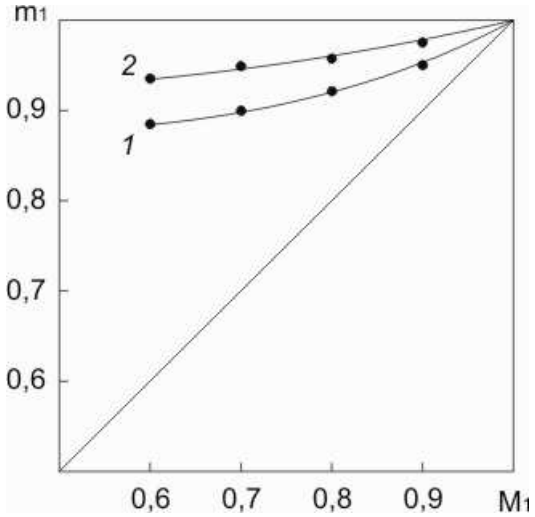

Рис. 6. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси стирол (M_1) – ВА в среде БНД (1), в массе мономеров (2)

Получаемые в результате совместной полимеризации стирола с ВА в битуме полимерные вещества, согласно результатам элементного, спектрального и термического анализов, унимодальному виду кривых турбидиметрического титрования являются сополимерами стирола с ВА, а не смесью гомополимеров.

На рис. 7 отображены кривые ДСК для продуктов совместной полимеризации стирола с ВА в массе сомономеров и в среде битума, которые отличаются от термограмм гомополимеров и их смеси отсутствием пика, соответствующего температуре стеклования поливинилацетата (43.9 °С). Для сопо-

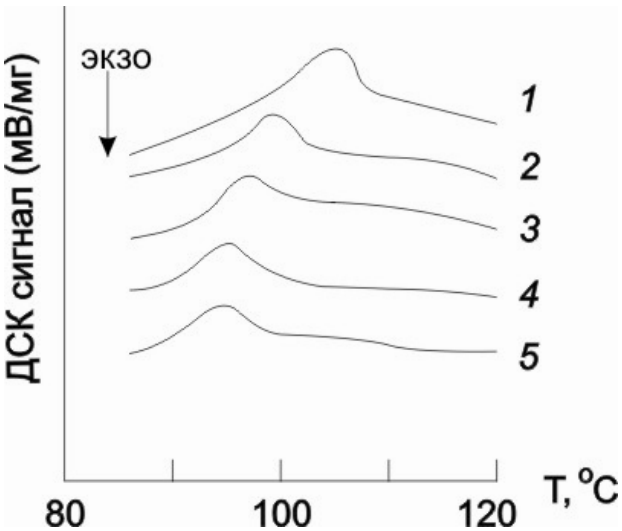

Рис. 7. Фрагменты кривых ДСК полистирола (*1*) и продуктов совместной полимеризации стирола с ВА в среде битума. Содержание звеньев ВА (мол. долей) в сополимерах: 0.03 (*2*), 0.04 (*3*), 0.06 (*4*), 0.11 (*5*). Скорость нагревания 5 град/мин.

лимеров эндотермический пик, характеризующий расстекловывание стиролсодержащего полимера, закономерно сдвигается в область более низких температур по мере увеличения содержания в сополимере звеньев ВА (от 107 °С для гомополимера стирола до 94.6 °С для образца сополимера с содержанием звеньев ВА 0.11 мол. долей). Подобный эффект может проявляться только в случае образования сополимеров, а не механической смеси из гомополимеров.

1.3. Свойства композиций, полученных (со)полимеризацией виниловых мономеров в среде нефтяного битума

Полученные полимеризацией виниловых мономеров в среде БНД композиции представляют собой однородные битумоподобные массы без видимых признаков фазового разделения в широком диапазоне температур (0 – 200 °С). Тем не менее, результаты сканирующей атомно-силовой микроскопии показали, что получаемые ПБК имеют микрогетерогенную структуру, представляющую битумную матрицу, в которой равномерно распределены частицы полимера размером, не превышающим 3 мкм.

Физическое состояние ПБК изменяется в зависимости от природы и концентрации полимера. Увеличение содержания стеклообразных полимеров (ПММА или полистирола) в композите от 2 до 50 масс. % способствует пере-

ходу от высокоэластического к стеклообразному состоянию, в то время как композиты на основе ПБМА сохраняют эластические свойства. При пониженной температуре (0 °С) композиты, полученные полимеризацией в битуме ММА или БМА, по сравнению с БНД обладают большей эластичностью, но с ростом температуры этот параметр монотонно уменьшается (рис. 8).

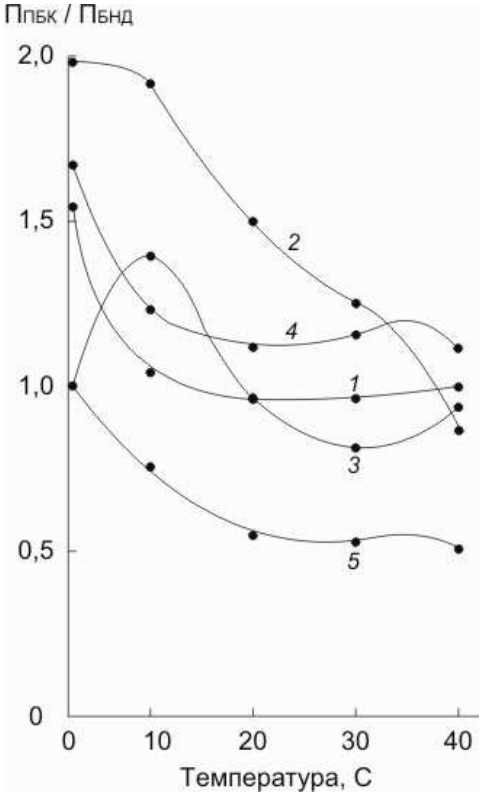

Рис. 8. Зависимость относительной пенетрации ($П_{КОМП.}/П_{БНД}$) от температуры для ПБК на основе ПММА (*1*), ПБМА (*2*), полистирола (*3*) и сополимеров стирола с ВА (0.05 мол. долей ВА) (*4, 5)*. Содержание полимерной компоненты в ПБК 5 масс. % (*1-4*) и 30 масс. % (*5*).

Композиты на основе полистирола, независимо от способа инициирования полимеризации, характеризуются наличием двух экстремальных температур: с максимальной (при 10 °С) и минимальной относительно БНД эластичностью (при 30 °С). Введение в структуру макромолекул полистирола звеньев ВА вносит некоторые изменения в вязкостно-эластические характеристики композитов (рис. 8), которые возрастают с увеличением содержания в сополимерах звеньев ВА. Снижение эластичности у композитов на основе сополимеров стирола с ВА относительно битума наблюдается только при содержании в них полимерной компоненты выше 20 %. Эластичность, которая в какой-то мере характеризуется показателем пенетрации, является параметром, определяющим устойчивость вяжущего материала и изделий на его основе (например, асфальтобетона) к механическим нагрузкам. Следовательно, можно ожидать, что при пониженных температурах качество ПБК на основе метакрилатов и сополимеров стирола с ВА, как вяжущих для асфальтобетонов, будет превосходить используемый повсеместно для этих целей БНД марки 90/130.

Другими важными эксплуатационными характеристиками вяжущих материалов являются температуры размягчения и хрупкости, которые опреде-

ляют их тепло- и хладостойкость. Присутствие полимера в композитах на основе полиметакрилатов способствует возрастанию температуры размягчения по сравнению с таковой для исходного битума (43 °С); параллельно понижается на 4 – 10 °С температура хрупкости ПБК относительно данного параметра для БНД (–18 °С) (рис. 9). Для ПБК на основе полистирола, в зависимости от содержания полимера в композите, возрастание температуры размягчения по сравнению с БНД составляет от 3 до 20 °С. Однако одновременно повышается и температура хрупкости, которая при содержании полистирола выше 15 масс. %, становится выше, чем для исходного битума.

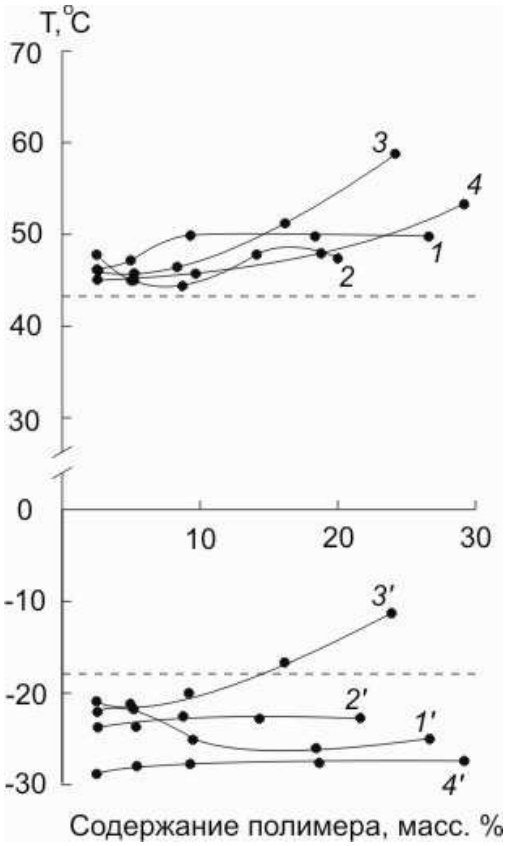

Рис. 9. Зависимость температуры размягчения (*1-4*) и температуры хрупкости (*1`-4`*) от содержания полимерной компоненты в ПБК на основе ПММА (*1, 1`*), ПБМА (*2, 2`*) и полистирола (*3, 3`)* и сополимера стирола с ВА (0.1 мол. долей ВА) (*4, 4`)*.

Замена полистирола в полимер-битумной композиции на сополимер стирола с ВА способствует незначительному повышению температуры размягчения по сравнению с таковой для исходного БНД (рис. 9). Однако температура хрупкости композиций различного состава на основе сополимеров ~ на 5 – 20 °С ниже, чем у соответствующих ПБК на основе гомополимера стирола. Причем понижение температуры хрупкости композитов симбатно увеличению доли звеньев ВА в сополимере.

Таким образом, полимеризационный подход позволяет совмещать с БНД полимеры различной природы, что невозможно достичь путем растворения готовых полимеров в битуме. Как следствие, существенно расширяются возможности направленного изменения физико-химических и эксплуатационных характеристик такого важнейшего вяжущего материала, как БНД, а, следовательно, и спектра областей его практического применения.

2. Совмещение резины с битумом и свойства битумно-резиновых композиций

Особым типом полимер-битумных композитов являются резино-битумные композиты. Создание битумно-резиновых композиционных связующих для производства высококачественных асфальтобетонов является решением сразу двух насущных проблем: с одной стороны, повышения качества автомобильных дорог, с другой, утилизации резинотехнических отходов. Однако очевидная перспективность БРК сопряжена со сложной проблемой совмещения битума с резиной, являющейся труднорастворимым материалом. В литературном обзоре представлено несколько подходов к формированию БРК, в том числе и вариант, направленный на девулканизацию резины (т.е. разрушение трехмерной структуры резины) и растворение продуктов деструктурирования в битуме. Подобный процесс осуществим при высоких температурах (> 300 ^{o}C), либо при введении специальных добавок (как правило, очень дорогих), способствующих девулканизации резины при более низких температурах. В настоящей работе представлены результаты исследования возможности использования каменноугольной смолы в качестве девулканизирующего агента, способствующего растворению резины (резиновая крошка, произведенная из отработанных автомобильных покрышек) в БНД.

2.1. Растворение резины в каменноугольной смоле под воздействием СВЧ-излучения

Экспериментально, посредством фракционирования каменноугольной смолы, было установлено, что растворяющей способностью по отношению к резине обладает, исключительно, нафталиновая фракция (**НФКУС**), не содержащая веществ с температурой кипения ниже 200 ^{o}C и выше 250 ^{o}C. Данный диапазон температур является и оптимальным температурным режимом растворения резиновой крошки, при котором с максимальной скоростью протекает процесс девулканизации резины без деструкции макромолекул каучука, что очень важно для сохранения ценных свойств, привносимых полимерной компонентой.

Нами установлено, что гомогенизация смеси резиновой крошки и НФКУС существенно ускоряется при использовании в качестве нагревательного элемента для поддержания температурного режима СВЧ-излучателя. Вероятно, использование СВЧ-излучения ускоряет процесс растворения за счет внутреннего объемного разогревания шинной крошки вследствие наличия в ней сажи, частицы которой являются центрами разогрева по всему объему гранулы резины одновременно. Кроме того, НФКУС является эффективным поглотителем СВЧ-излучения, которое трансформируется в тепловую энергию. Поэтому для осуществления процесса растворения резиновой крошки была использована установка, представляющая модернизированный вариант бытовой печи СВЧ с частотой микроволнового излучения

2450 МГц, снабженная механической мешалкой и термодатчиком. Оптимальным режимом растворения резиновой крошки в НФКУС является нагревание смеси до 220 – 230 ^{o}C (мощность излучения на выходе 450 ватт). Процесс гомогенизации составляет 15 – 30 мин. Немаловажным преимуществом поддержания температурного режима с помощью СВЧ-излучения по сравнению с обычным термическим нагревом является возможность использования для растворения довольно крупной фракции резиновой крошки (5 – 10 мм). Присутствие в резиновой крошке целлюлозного корда не оказывает влияния на процесс растворения резины.

В указанных условиях происходит гомогенизация смеси резины и каменноугольной смолы с образованием однородной массы без присутствия различимых частиц резины. Свидетельством того, что при гомогенизации под действием температуры в системе происходит девулканизация резины, и макромолекулы каучука растворяются в каменноугольной смоле, являются результаты спектроскопии ЯМР. В спектрах ЯМР ^{1}H растворов бинарной композиции в CCl_4 были зарегистрированы сигналы в области δ 4.9 – 5.6 и 1.7 – 2 м.д., характерные для мономерных звеньев бутадиен- и изопренсодержащих каучуков ($-H_2C-CH=CH(CH_3)-CH_2-$), и которые отсутствуют в спектре исходной НФКУС.

2.2. Свойства вяжущих материалов и асфальтобетонов на основе композиции резина – каменноугольная смола

В результате растворения резины в каменноугольной смоле под действием СВЧ-излучения получена битумоподобная бинарная композиция, которая, незначительно отличаясь от БНД, по температуре размягчения, характеризуется более низкой, чем у битума температурой хрупкости, но уступает последнему по такому параметру, как растяжимость (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики бинарной композиции резина – НФКУС

Содержание резины в композиции, масс. %	Пенетрация при 25 ºС*, 0.1 мм	Температура размягчения*, ºС	Температура хрупкости*, ºС	Растяжимость при 25 ºС*, см
БНД 90/130	98	47.8	-18.0	>65
10	119	46.7	-21.1	56
25	105	46.5	-26.3	38
30	108	47.9	-32.3	32
40	126	46.0	-31.3	49

* определялось в соответствии с ГОСТ.

Это является существенным отрицательным моментом при использовании композиции в качестве вяжущего при изготовлении асфальтобетонных смесей.

Поэтому гомогенизацией смеси бинарной композиции (40 %) с битумом марки БНД 90/130 (60 %) в расплавленном состоянии был получена тройная композиция с содержанием растворенной резины 12 %. Таким образом, последовательным растворением резины в каменноугольной смоле, и последующим смешением с битумом удалось получить БРК с характеристиками, представленными в табл. 3.

Таблица 3. Физико-химические характеристики БРК (резина (12 %) – НФКУС (28 %) – БНД (60 %)

Образец	Пенетрация при 25 ºС*, 0.1 мм	Температура размягчения*, ºС	Температура хрупкости*, ºС	Растяжимость при 25 ºС*, см
БНД 90/130	98	47.8	-18.0	>65
БРК	120	46.4	-30.0	>65

* определялось в соответствии с ГОСТ.

Полученный БРК по всем физико-химическим характеристикам соответствовал ГОСТ 22245-90 на «Битумы нефтяные дорожные вязкие» и был испытан в качестве связующего для асфальтобетона. Однако использование указанного БРК в качестве связующего не показало ожидаемого положительного эффекта на качество асфальтобетона по сравнению с битумным вяжущим. Вероятно, это связано с высоким содержанием в вяжущем материале каменноугольной смолы (до 30 %) и низким содержанием девулканизированной резины (не более 12 %), что фактически сводит на нет положительный эффект от введения в композицию каучукового вещества. Увеличение же содержания растворенной резины невозможно из-за технических проблем, связанных с использованием СВЧ-излучения на стадии приготовления бинарной композиции резина – НФКУС. Поэтому было проведено исследование возможности растворения резиновой крошки в битуме непосредственно в процессе ее девулканизации в присутствии НФКУС.

2.3. Растворение резины в нефтяном битуме в присутствии добавок каменноугольной смолы

Процесс растворения резины в тройной системе резиновая крошка – НФКУС – битум протекает в том же температурном диапазоне, что и при совмещении резины с каменноугольной смолой (220 – 230 ^{o}С). Вследствие уменьшения содержания в системе НФКУС и низкой способности битума к поглощению СВЧ-излучения использование подобного способа поддержания

требуемого температурного режима для тройной смеси оказалось неэффективным. Кроме того, уменьшение содержания НФКУС потребовало помимо термического воздействия приложения и дополнительного механического воздействия на смесь ингредиентов для осуществления гомогенизации в тройной системе. Для отработки оптимальных условий процесса растворения резины была сконструирована лабораторная установка, позволяющая осуществлять термомеханическое воздействие (при необходимости многократное циклическое) в ходе гомогенизации тройной смеси резиновая крошка – НФКУС – битум. Наиболее оптимальным элементом механического воздействия на реакционную систему оказался шестеренчатый насос, который позволяет использовать крупную резиновую крошку (5 – 10 мм). Продолжительность растворения резиновой крошки в битуме с добавкой НФКУС при термомеханическом воздействии составляет 1.5 – 3 ч, что существенно дольше, чем в случае растворения в каменноугольной смоле под действием СВЧ-излучения. Однако подобный подход позволил существенно увеличить содержание полимерной компоненты в конечной композиции (до 40 масс. %) и снизить содержание НФКУС (не более 10 масс. %). Процесс термомеханического воздействия на тройную систему сопровождается девулканизацией резины и переходом макромолекул каучука в растворенное состояние в смеси битума и каменноугольной смолы, образуя БРК.

3.4. Свойства вяжущих материалов, полученных термомеханическим растворением резины в битуме с добавкой каменноугольной смолы

БРК, получаемый термомеханических способом, представляет собой битумоподобное вещество однородной структуры с размером неоднородных включений, не превышающих 0.1 мм. На рис. 10 представлена зависимость температур хрупкости и размягчения БРК от содержания растворенной в нем резиновой крошки. Указанные температурные параметры являются важнейшими эксплуатационными характеристиками для вяжущих асфальтобетонов: чем шире диапазон температур между хрупкостью и размягчением, тем выше качество битумного вяжущего.

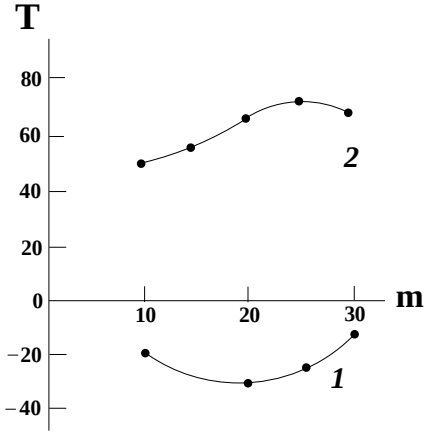

Рис. 10. Зависимость температуры T (^{o}C) хрупкости (*1*) и размягчения (*2*) БРК от содержания в нем растворенной резины ***m*** (масс. %).

Для БРК, полученного термомеханическим воздействием, оптимальное содержание растворенной резины приходится на 20 – 25 масс. %. При таком

содержании резины рабочий диапазон температур (разность температур хрупкости и размягчения) БРК составляет в среднем 95 – 97 ^{o}C при экстремальных граничных значениях –31 ^{o}C (температура хрупкости) и 72 ^{o}C (температура размягчения). Таким образом, варьирование содержания растворенной резины позволяет получать композиционные вяжущие материалы различного назначения как для производства морозостойких, так и теплостойких асфальтобетонных покрытий.

Отдельно следует отметить повышенные по сравнению с исходным битумом адгезию БРК по отношению к любым минеральным материалам. Этому способствует функциализация композита за счет введения НФКУС, а также растворенной резины. В зависимости от соотношения ингредиентов в БРК содержание кислородсодержащих функциональных групп в композиции колеблется в пределах 0.12 – 0.18 мг·экв·г$^{-1}$ и возрастает с повышением содержания растворенной резины.

Полученный БРК (с 20 масс. % резины) был испытан в качестве вяжущего при производстве асфальтобетона (табл. 4). Обращает на себя внимание очень хорошая прочность, а, следовательно, и сдвигоустойчивость, асфальтобетона на основе БРК при 50 ºС при оптимальном содержании вяжущего. Температурная чувствительность прочности асфальтобетона на основе БРК меньше, чем у асфальтобетонов на основе полимер-битумных вяжущих, одним из основных достоинств которых является термостабильность.

Таким образом, разработан подход получения битумно-резиновых связующих для асфальтобетонов, основанный на термомеханическом совмещении тройной смеси резиновая крошка – битум – каменноугольная смола (нафталиновая фракция), в котором проявляются положительные свойства вяжущего, являющиеся следствием введения в битум высокомолекулярной добавки.

Таблица 4. Свойства асфальтобетонов на основе БРК, полученного термомеханическим способом

Содержание связующего, % от массы	Предел прочности при различных температурах, МПа			Водостойкость
	0 ºС	20 ºС	50 ºС	
6.1	6.2	4.0	2.2	1.0
5.7	8.0	3.8	1.5	0.95
6.5	6.9	3.6	1.3	1.0
6.5*	7.2	3.9	1.3	0.97
6.5**	9.0	3.8	1.0	0.95

* Асфальтобетон на основе БРК без минерального порошка
** Асфальтобетон на основе БНД 90/130

3. Разработка технологии производства битумно-резиновых композитов

Потребность в улучшении качества дорожного покрытия, большое количество требуемых к утилизации отходов резинотехнических изделий (до 1 млн. тонн в год, только, амортизированных автомобильных покрышек), а также выявленные положительные свойства БРК, получаемого растворением резиновой крошки в битуме с добавкой НФКУС, способствовали созданию технологии и опытного производства БРК. На основании проведенных лабораторных и опытно-конструкторских исследований была спроектирована и изготовлена опытно-промышленная установка производительностью 15 тонн композита в смену (рис. 11), которую можно встроить в технологическую схему любого стандартного асфальтобетонного завода.

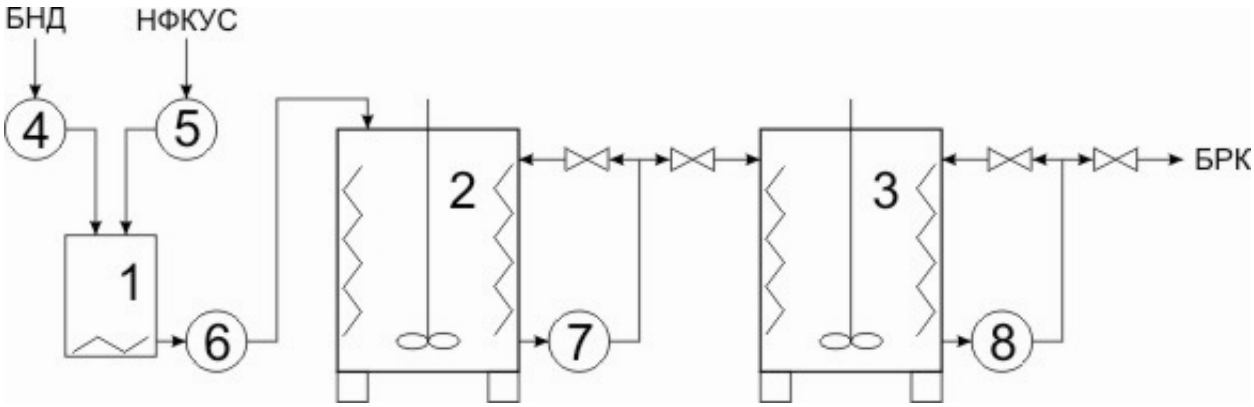

Рис. 11. Принципиальная схема промышленной установки производства БРК: 1 – дозатор (БНД и НФКУС); 2 и 3 – цилиндрические реакторы № 1 и № 2 (1,7 × 2,7 м), снабженные лопастной мешалкой и электронагревом; 4 – 8 – шестеренчатые насосы марки НШ.

Производство БРК осуществляется с использованием двухреакторной установки, обеспечивающей максимальную производительность получения композиции. В реакторе № 1, снабженном системой подачи и дозирования битума, каменноугольной смолы и резиновой крошки (разовая загрузка смеси исходных ингредиентов – 3.5 тонны), при 210 – 220 ^{o}C при постоянном перемешивании в течение 2 часов происходит активация (набухание) резиновой крошки перед растворением. Затем смесь с помощью насоса НШ № 1 подается в реактор № 2, где при температуре 130 – 150 ^{o}C подвергается механическому воздействию посредством циклической циркуляции через насос НШ № 2 в течение 2 часов. После чего готовый композит подается в емкость для хранения или непосредственно на приготовление асфальтобетонной смеси. Оба реактора работают в автономном режиме. Поэтому после перекачки реакционной массы в реактор № 2 реактор № 1 вновь заполняется исходными ингредиентами и работает параллельно с реактором № 2. Такой режим работы обеспечивает выпуск готового вяжущего с периодичностью в 3 часа. Хранение композиционного битумно-резинового вяжущего в битумных емкостях допускается при рабочей

температуре не более 160 – 180°С. При хранении следует осуществлять периодическое кратковременное перемешивание всего объема композиционного битумно-резинового вяжущего с помощью низкооборотных мешалок или путем рециркуляции через битумный насос.

Ориентировочный состав смеси для приготовления БРК:

– резиновая крошка (размер частиц 3-10 мм) 10-30 мас. %
– каменноугольной смолы (НФКУС) 5-10 мас. %
– битум нефтяной дорожный (БНД 90/130) 70-80 мас. %

Получаемый по данной технологии композит, согласно разработанному ТУ, удовлетворяет требованиям к битумно-резиновым вяжущим.

Получаемая асфальтобетонная смесь на основе БРК отличается улучшенными эксплуатационными характеристиками при пониженных и повышенных температурах, водостойкостью. Прочностные свойства при высоких эксплуатационных температурах в 2.5 раза выше, а в водонасыщенном состоянии на 10 – 20% выше, чем для асфальтобетона на основе битумов БНД.

Немаловажным аспектом производства и использования БРК является экономическая сторона. Она предусматривает получение вяжущего с улучшенными эксплуатационными характеристиками, при этом цена, согласно расчетов стоимости БРК, полученного термомеханическим способом, практически не отличается от стоимости исходного БНД 90/130.

ВЫВОДЫ

1. Продемонстрирована возможность получения устойчивых к фазовому разделению полимер-битумных композиций на основе несовместимых с битумом полимеров посредством (со)полимеризации виниловых мономеров непосредственно в среде нефтяного битума. Исследование свойств получаемых композитов показало, что подобный подход может стать концептуальным в плане создания полимер-битумных композитов с широким спектром физико-механических и эксплуатационных свойств.

2. Кинетическими исследованиями радикальной полимеризации виниловых мономеров в битумной среде установлено, что битум как реакционная среда, не отличается от обычных органических жидкостей, но обладает слабо выраженным ингибирующим действием, и является эффективным передатчиком цепи.

3. Изучены закономерности совместной полимеризации стирола с винилацетатом в среде битума нефтяного дорожного. Установлено, что в среде битума превосходство стирола в реакционной способности по сравнению с винилацетатом выражено не столь критично, как при сополимеризации в массе. Введение в макромолекулу полистирола звеньев винилацетата способствует получению полимер-битумных композитов с улучшенными по сравнению с битумом эксплуатационными характеристиками.

4. Разработан подход совмещения резины с нефтяным битумом посредством девулканизации резины и переводом ее в растворенное состояние с ис-

пользованием каменноугольной смолы в качестве растворяющей добавки. Исследование свойств получаемых битумно-резиновых композитов показало, что они пригодны для применения в качестве вяжущих материалов при производстве высококачественных асфальтобетонов.

5. Разработана и внедрена технология производства битумно-резиновых вяжущих материалов, основанная на растворении резиновой крошки (продукт переработки отработанных автомобильных шин) в битуме нефтяном дорожном в присутствии нафталиновой фракции каменноугольной смолы под действием термомеханического воздействия. Технология подкреплена соответствующим оборудованием, позволяющим производить до 15 т/сутки битумно-резинового вяжущего с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, и не превышающего по цене исходный битум.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Алексеенко В.В., **Житов Р.Г**., Кижняев В.Н., Митюгин А.В. Новые технологии получения битумно-резиновых композиционных вяжущих // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2010. – № 1. – С. 25 – 27.
2. **Житов Р.Г**., Кижняев В.Н., Алексеенко В.В., Смирнов А.И. Битумно-резиновые композиционные связующие для производства асфальтобетонов // Журн. прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 11. – С. 1898 – 1902.
3. **Житов Р.Г.**, Кижняев В.Н., Смирнов А.И. Радикальная полимеризация стирола и метакрилатов в среде нефтяного битума // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 3. – С. 25 – 29.
4. Патент № 2327719 РФ. Битумно-резиновая композиция и способ ее получения / Алексеенко В.В., Кижняев В.Н., Верещагин Л.И., **Житов Р.Г.**, Смирнов А.И., Митюгин А.В.; ГОУВПО «Иркутский Государственный Университет». – № 2007113596/04; Заявка. 11.04.2007; Опубл. 27.06.2008.
5. Патент № 2374198 РФ. Асфальтобетонная смесь / Алексеенко В.В., Кижняев В.Н., **Житов Р.Г.**, Митюгин А.В.; ГОУВПО «Иркутский Государственный Университет». – № 2008108614/03; Заявка. 04.03.2008; Опубл. 27.11.2009.
6. Патент № 2394852 РФ. Способ переработки резиносодержащих отходов / Алексеенко В.В., Кижняев В.Н., Верещагин Л.И., **Житов Р.Г.**, Смирнов А.И.; ГОУВПО «Иркутский Государственный Университет». – № 2009102782; Заявка. 28.01.2009; Опубл. 20.07.2010.
7. Заявка № 2012130340 РФ. Способ получения полимерно-битумных композиций / Кижняев В.Н., **Житов Р.Г.**, Алексеенко В.В., Смирнов А.И. – Заявл. 17.07.2012.
8. **Житов Р.Г.** Битумно-резиновые композиционные вяжущее на основе отходов вулканизированной резины // IX Всероссийская научно-практическая

конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2008: Сборник докладов. – Томск, 2008. – С. 301.
9. **Житов Р.Г.,** Кижняев В.Н., Алексеенко В.В., Митюгин А.В., Смирнов А.И. Битумно-резиновые композиционные вяжущее на основе отходов вулканизированной резины // VII Международная конференция «Химия нефти и газа», Томск, 2009: Сборник докладов. – Томск, 2009. – С. 614 – 616.
10. **Житов Р.Г.** Полимеризация виниловых мономеров в битуме / Р.Г. Житов, В.Н. Кижняев, А.И. Смирнов // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. / Под ред. Лаврова Н.А. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – С. 93 – 94.
11. **Zhitov R.G.,** Kizhnyaev V.N., Smirnov A.I. Styrene and methacrylates radical polymerization in medium of petrolic bitumen // Book of abstracts the 7th MoDeSt Conference. – Prague (Czech), 2012. – P. 102.