

УДК 678.049.2 : 665.775

DOI: 10.15372/KhUR20160113

Использование жидких продуктов пиролиза шин для приготовления модификаторов нефтяного битума на основе маслостойких нитрильных каучуков

В. И. ШАРЫПОВ¹, В. П. КИСЕЛЕВ², Н. Г. БЕРЕГОВЦОВА¹, Н. В. КЕМЕНЕВ², Б. Н. КУЗНЕЦОВ¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: sharypov@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 10.07.15; после доработки 23.09.15)

Аннотация

Разработаны модификаторы свойств нефтяного дорожного битума на основе двух видов акрил-нитрильных каучуков БНКС-18 АМ (ТУ 38.30313–2006) и БНКС-28 АМ (ТУ 38.30313–2006) и фракции жидких продуктов пиролиза шин без доступа кислорода воздуха с температурой кипения выше 170 °С. Содержание каучука в смеси не превышало 30 мас. %, температура механической гомогенизации составляла 100–120 °С, продолжительность 3 ч. Предварительные исследования показали, что приготовленные в этих условиях смеси не разделяются на фазы при их выдерживании в горячем состоянии в течение 6 ч. Добавки модификатора в количестве 3–5 мас. % в расчете на каучук улучшают эластичность битума и, что особенно важно, существенно снижают температуру хрупкости. Благодаря этому повышаются морозостойкость и трещиностойкость дорожного асфальтобетона.

Методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии определен состав фракции жидких продуктов пиролиза шин, который включает более 100 индивидуальных соединений с содержанием >0.1 % от суммы площадей всех детектируемых пиков. Эти вещества преимущественно представлены ароматическими углеводородами, в основном производными бензола и нафталина, которые в качестве заместителей содержат алифатические фрагменты с суммарным количеством атомов углерода от 4 до 10 (43 отн. %). Кроме того, обнаружены углеводороды со структурой ментена (31 отн. %) и алифатические ациклические углеводороды с количеством атомов углерода в цепи от 16 до 27 (18 отн. %). Азотсодержащие соединения представлены гексагидро-2Н-азерин-2-оном (капролактам) – 0.5 отн. %, а также 1,2,3-бензотриазолом – 0.9 отн. %.

Ключевые слова: автомобильные шины, пиролиз, модификаторы, дорожные битумы

ВВЕДЕНИЕ

Качество асфальтобетонных покрытий во многом определяется свойствами вяжущих материалов, используемых для их приготовления. Один из эффективных методов улучшения качества нефтяных дорожных битумов – их модифицирование синтетическими полимерами. По данным European Asphalt Pavement Association (ЕАРА), в ряде европейских стран

примерно 20 % от объема годового производства вяжущих, используемых для приготовления асфальтобетонов, представлены полимер-битумными композициями. Наиболее широко в качестве модификаторов используются термопластические эластомеры, такие как бутадиен-стирольные, стирол-изопрен-стирольные и стирол-этилен-бутилен-стирольные каучуки [1].

Известно [2, 3], что применение эластомеров типа сополимеров бутадиена и стирола

(СБС) в качестве модификаторов улучшает свойства получаемого полимербитумного вяжущего (ПБВ): расширяется интервал пластичности за счет снижения температуры хрупкости и повышения температуры размягчения, возрастает его трещиностойкость и сдвигоустойчивость. По данным [4, 5], возрастают прочностные свойства асфальтобетона. Авторы связывают наблюдаемый эффект с повышением адгезионной способности ПБВ по сравнению с аналогичными характеристиками исходных битумов. Однако известно, что в структуре СБС отсутствуют реакционно-способные функциональные группы, которые могли бы обеспечить значительное увеличение адгезии модифицированного вяжущего к минеральным материалам, входящим в состав дорожных покрытий. Вероятно, изменения характеристик асфальтобетона, отмеченные авторами [4, 5], в основном обусловлены увеличением когезионной прочности вяжущих, т. е. повышением их способности противостоять разрушающей нагрузке. Применение в качестве органических вяжущих материалов битумов с недостаточной адгезией (“клеющей способностью”) к поверхности минеральных материалов кислых пород (гравий, щебень кислых пород и песок в составе асфальтобетона) — одна из причин преждевременного разрушения асфальтобетонных покрытий на автомобильных дорогах [3].

Наличие в модификаторах битумов азотсодержащих функциональных групп повышает совместимость смеси синтетического полимера и нефтяного битума и увеличивает адгезию ПБВ к поверхности минеральных материалов кислых пород [6, 7]. Эти обстоятельства определяют актуальность разработки модификаторов нефтяных битумов на основе нитрильных каучуков.

Важным аспектом модифицирования является способ введения каучука в битум. Непосредственное добавление каучуков к битуму не получило широкого распространения, поскольку этот метод обладает рядом недостатков: высокая температура (до 200 °С) и продолжительность смешивания каучуков с битумами; значительное увеличение вязкости получаемой смеси, препятствующее гомогенному распределению компонентов в полимербитумном связующем. Так, время полного рас-

творения дивинилстирольного термоэластопласта ДСТ-30 в товарном битуме составляло 4–5 ч, на протяжении которых в системе поддерживалась температура на уровне 170 °С [8]. Авторы отмечают, что повышение температуры может ухудшить качество получаемых ПБВ. Кроме того, полимер набухает и растворяется в масляной части битума, имеющей в основном ароматическое строение. Если содержание масляной фракции в битумах низкое, то введение полимера может привести к выпадению асфальтенов в виде твердой фазы [9].

В связи с этим эластомеры (ДСТ разных марок, Кратон, Финапрен, Европрен и др.) вводят в битум преимущественно в виде их растворов в органических растворителях. Наибольшее распространение получило использование в этом качестве индустриального масла. Однако практика его применения в случае термоэластопластов типа СБС вызывает обоснованную критику [10]. Индустриальное масло как пластификатор увеличивает растяжимость битума при 25 и 0 °С, но почти не влияет на температуру хрупкости и не улучшает адгезионные свойства вяжущего [11]. Кроме того, нитрильные каучуки не набухают и не растворяются в индустриальном масле, поскольку оно состоит из углеводородов нафтенового строения и не содержит в заметных количествах ароматические углеводороды. Разрабатываются модификаторы битумов с использованием других растворителей, таких как ксилол, бензин, керосин, сольвент, дизельное топливо, сланцевое масло [8, 12].

Ранее нами было показано, что бутадиев-нитрильный каучук и отход его производства (коагулум) создают устойчивые гомогенные смеси с жидкими продуктами термопревращения углей, которые характеризуются высоким содержанием ароматических веществ. Добавки полученных модификаторов в количестве 2.5–5.0 мас. % к битуму БНД 90/130 приводят к снижению температуры хрупкости ПБВ, увеличению эластичности и его устойчивости к “старению” [13]. При этом значительно повышается адгезия композитного материала по отношению к мрамору [7].

Пиролиз без доступа кислорода представляет собой перспективный метод утилизации

отработанных автомобильных шин. В результате термического превращения резины с выходом до 38 мас. % образуются жидкие продукты, содержащие до 74.8 % ароматических веществ [14, 15], которые можно рассматривать в качестве потенциальных растворителей нитрильных каучуков при разработке модификаторов [16].

Цель настоящей работы – разработка модификаторов дорожных битумов на основе акрил-нитрильных каучуков и жидких продуктов пиролиза автомобильных шин и исследование свойств ПБВ, полученных с их добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификаторы дорожного битума получали методом растворения нитрильных каучуков в смолах, образующихся в процессе термического превращения шин. Пиролиз проводили на установке “Пиротекс” производительностью по сырью 6 т/сут, созданной ООО “Технокомплекс” (Ростов-на-Дону, www.tkomplex.ru/ru/products/pirotex). Шины нарезали ножницами типа “гильотина” на крупные куски длиной до 25 см, загружали в реакторы и нагревали до 500 °С без доступа воздуха. Образующиеся летучие продукты отсасывали с помощью дымососов и разделяли в холодильнике-сепараторе на следующие фракции (при нормальных условиях): газообразные продукты; жидкие продукты, выкипающие до 170 °С; жидкие продукты с температурой кипения выше 170 °С. В качестве растворителя каучуков использовали фракцию жидких продуктов пиролиза шин (ФППШ), кипящую выше 170 °С, выход которой составил 23 % в расчете на массу загружаемого сырья.

Для модификации свойств битума использовали два вида акрил-нитрильных каучуков – БНКС-18 АМ (ТУ 38.30313–2006) и БНКС-28 АМ (ТУ 38.30313–2006), которые гомогенизировали в смолах пиролиза механическим перемешиванием при 100–120 °С в течение 3 ч. Содержание каучука в смеси составляло не более 30 мас. %. Предварительные исследования показали, что приготовленные в этих условиях смеси не разделяются на фазы при их выдерживании в горячем со-

стоянии в течение 6 ч. Полученный модификатор добавляли к битуму в количестве 1.5–12 % в расчете на массу добавляемого каучука и определяли физико-механические характеристики по стандартным методикам.

Элементный состав смолы пиролиза шин установлен с помощью анализатора HCNS-0 EA-1112 (Flash, США). Образец смолы исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Vektor 22 (Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с помощью программы OPUS/YR (версия 2.2). Смолы пиролиза шин анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на хроматографе Agilent 7890А, снабженном детектором селективных масс Agilent 7000А Triple Quad (Agilent, США) Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН при регистрации полного ионного тока. Продукты разделяли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа, ФППШ имеет следующий состав, мас. %: С 86.2, Н 10.2, N 0.4, S 1.3, O 2.1.

Установлено, что при получении ПБВ путем добавления к нефтяному битуму при нагревании 1.5–5.0 мас. % каучука в виде его раствора в органическом растворителе (фракция жидких продуктов пиролиза автомобильных шин состава 30 мас. % каучука, остальное – органический растворитель) образуется вязущее, по качеству превосходящее стандартный битум (табл. 1, 2).

Видно, что добавление к битуму растворов каучуков БНКС-18 АМ или БНКС-28 АМ в количестве 3–5 мас. % улучшает эластичность битума и существенно снижает температуру хрупкости. Благодаря этому повышается морозостойкость и трещиностойкость дорожного асфальтобетона. Можно предположить, что дорожный асфальт, приготовленный на основе этого ПБВ, будет более устойчивым к воздействию низких температур. При добавлении 8 мас. % каучуков показа-

ТАБЛИЦА 1

Физико-механические свойства нефтяного битума БНД 60/90, модифицированного раствором каучука БНКС-18 АМ во фракции жидких продуктов пиролиза автомобильных шин

Физико-механические свойства битума и ПБВ	Содержание каучука в ПБВ, мас. %					Свойства битума БНД 60/90		Метод испытания
	1.5	3	5	8	12	Исходный	ГОСТ 22245-90	
Глубина проникания иглы, мм 0.1, не менее, при T , °С:								ГОСТ 11501
25	76	84	90	125	136	65	61-90	
0	25	26	28	34	37	21	20	
Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	51	54	57	64	49	47	47	ГОСТ 11506
Растяжимость, см, при 25 °С, не менее	85	70	68	48	45	55	55	ГОСТ 11505
Эластичность при 25 °С, %	52	54	49	32	25	8	–	ГОСТ EN 13398-2013
Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	-22	-25	-26	-24	-21	-16	-15	ГОСТ 11507 дополнение по п. 3.2
Изменение температуры размягчения после прогрева 3	3	3	3	4	5	5	5	ГОСТ 11506
Сцепление с мрамором и песком по контрольному образцу № 2	+	+	+	+	+	+	+	ГОСТ 11508-74

Примечание. Здесь и в табл. 2: (+) – выдерживает; (–) – не выдерживает.

ТАБЛИЦА 2

Физико-механические свойства нефтяного битума БНД 60/90, модифицированного раствором каучука БНКС-28 АМ во фракции жидких продуктов пиролиза автомобильных шин

Физико-механические свойства битума и ПБВ	Содержание каучука в ПБВ, мас. %					Свойства битума БНД 60/90		Метод испытания
	1.5	3	5	8	12	Исходный	ГОСТ 22245-90	
Глубина проникания иглы, мм 0.1, не менее, при T , °С:								ГОСТ 11501
25	64	66	90	102	136	65	61-90	
0	24	26	28	29	32	21	20	
Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	53	55	59	67	53	47	47	ГОСТ 11506
Растяжимость, см, при 25 °С, не менее	75	69	61	42	25	55	55	ГОСТ 11505
Эластичность при 25 °С, %	57	58	72	58	27	8	–	ГОСТ EN 13398-2013
Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	-19	-21	-25	-24	-22	-16	-15	ГОСТ 11507 дополнение по п. 3.2
Изменение температуры размягчения после прогрева 3	3	3	4	4	5	5	5	ГОСТ 11506
Сцепление с мрамором и песком по контрольному образцу № 2	+	+	+	+	+	+	+	ГОСТ 11508-74

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

тель “растяжимость при 25 °С” для полученного ПБВ ниже значения, рекомендованного ГОСТ 22245–90, а показатель “глубина проникания иглы при 25 °С” – выше значения, рекомендованного ГОСТ 22245–90 для битума БНД 60/90. Следовательно, оптимальное содержание модифицирующих добавок составляет 1.5–5 мас. %, и превышать его не рекомендуется.

Помимо улучшения качественных показателей битумных вяжущих за счет использования ФПШ, решается важная экологическая проблема утилизации отходов резинотехнических изделий, а именно отработанных автомобильных шин.

Анализ результатов исследования ФПШ методом ИК-спектроскопии показал наличие интенсивных полос в области 3000–2800 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям групп CH_3 и CH_2 (рис. 1). Полоса с максимумом 1673 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в соединениях типа $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CHR}^3$ в стероидном кольце [17]. Поглощение в области 1625–1575 см^{-1} характеризует валентные колебания непредельных связей $\text{C}=\text{C}$ в ароматических структурах. Интенсивная полоса с макси-

мумом 1455 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CH_2 -групп, полоса 1377 см^{-1} – деформационным колебаниям групп CH_3 . Полосу 887 см^{-1} можно отнести к внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ ациклических алкенов, серию полос в области 850–650 см^{-1} – к внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в ароматическом кольце.

Согласно результатам хромато-масс-спектрометрических исследований, в состав ФПШ входят более 100 индивидуальных соединений с содержанием более 0.1 % от суммы площадей всех детектируемых пиков. Эти вещества преимущественно представлены ароматическими углеводородами, в основном производными бензола, которые содержат в качестве заместителей алифатические фрагменты с суммарным количеством атомов углерода от 4 до 10. Кроме того, эта фракция веществ включает производные нафталина. Общее содержание этих веществ в ФПШ составляет 43 отн. %, среди них преобладают: 1-метил-3-(1-метилэтил)-бензол (12.6 отн. %), 1-метил-4-(1-метилпропил)бензол (1.1 отн. %). В составе ФПШ выявлена группа углеводородов со структурой ментенов, среди которых

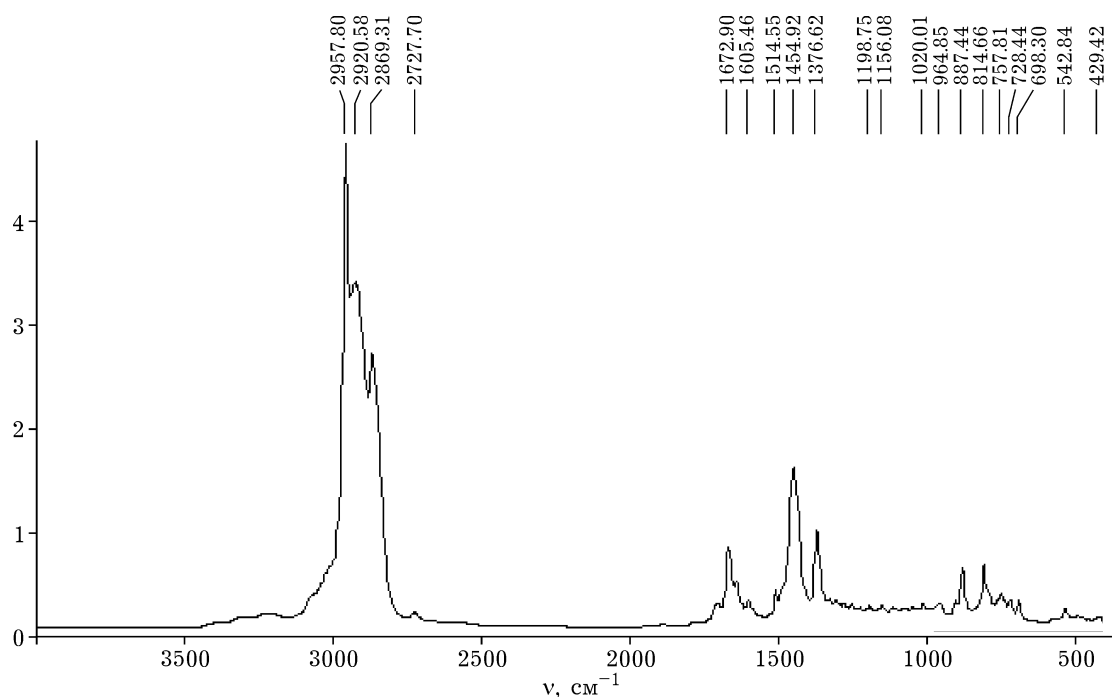


Рис. 1. ИК-спектр фракции пиролиза шин.

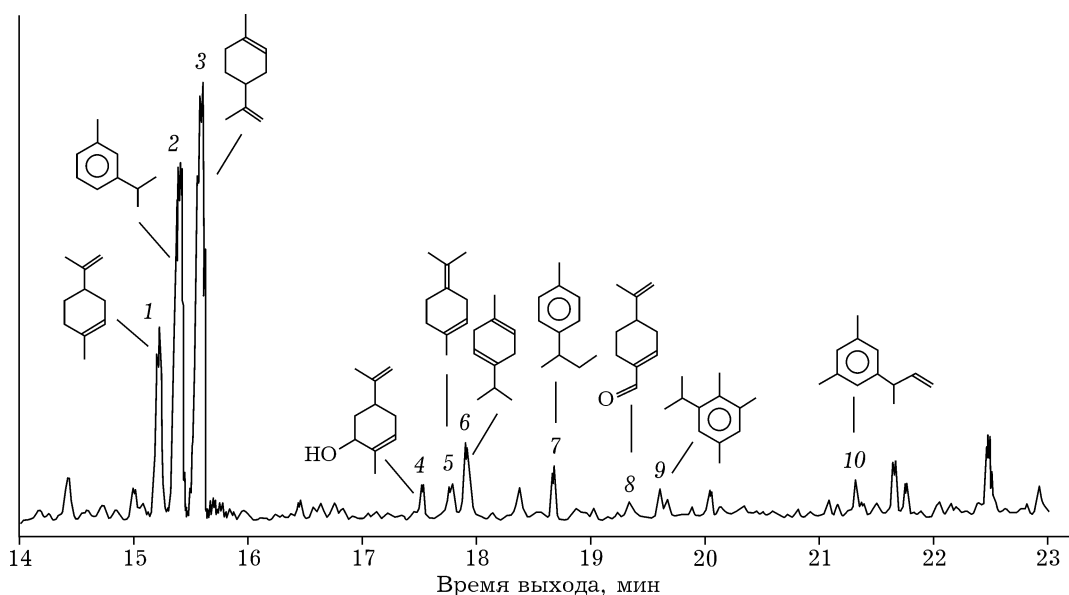


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы смолы пиролиза шин: 1 – 1-метил-(1-метилэтил)циклогексен; 2 – 1-метил-3-(1-метилэтил)бензол; 3 – 1-метил-4-(1-метилэтил)циклогексен (*d*-лимонен); 4 – 2-метил-5-(1-метилэтил)-2-циклогексен-1-ол; 5 – 1-метил-4-(1-метилэтил)циклогексан; 6 – 1-метил-4-(1-метилэтил)-1,4-циклогексадиен; 7 – 1-метил-4-(1-метилпропил)-бензол; 8 – 4-изопропенил-1-циклогексен-1-карбоальдегид; 9 – 1,3-диметил-5-(1-метилэтил)бензол; 10 – 1-метил-3-(1-метил-2-пропенил)бензол.

преобладают: 1-метил-4-(1-метилэтил)циклогексен (1,8-*n*-ментадиен или *d*-лимонен) – 16.7 отн. %; 1-метил-(1-метилэтил)циклогексен (1-*n*-ментен) – 5.2 отн. %; 1-метил-4-(1-метилэтил)-1,4-циклогексадиен(1,4 (8)-*n*-ментадиен) – 2.0 отн. % (рис. 2). Общее содержание этих веществ в ФПШ составило 31 % от суммы площадей всех детектируемых пиков. Ранее [15, 18, 19] *d*-лимонен был обнаружен в жидких продуктах пиролиза шин. Лимонен имеет широкое промышленное применение: при разработке промышленных растворителей, смол и клеев, в качестве диспергирующего агента для пигментов, как экологически безопасный растворитель [18]. Доля алифатических ациклических углеводородов, парафинов и олефинов с количеством атомов углерода в цепи 16–27 составила 18 отн. %. Азотсодержащие соединения представлены гексагидро-2Н-азерин-2-оном (капролактан) – 0.5 отн. %; 1,2,3-бензотриазолом – 0.9 отн. %.

По-видимому, высокое содержание в ФПШ ароматических углеводородов обеспечивает набухание и образование гомогенных и стабильных смесей ФПШ с маслостойкими нитрильными каучуками. Хорошая совмести-

мость эластомеров и нефтяных битумов с повышенным содержанием ароматических углеводородов отмечается в работах [9, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовлены гомогенные стабильные смеси на основе фракции жидких продуктов пиролиза шин без доступа кислорода воздуха с температурой кипения выше 170 °С и маслостойких акрил-нитрильных каучуков БНКС-18 АМ и БНКС-28 АМ. Проведено их испытание в качестве модификаторов дорожного нефтяного битума. Добавки модификатора в количестве 3–5 мас. % в расчете на каучук улучшают эластичность битума и существенно снижают температуру хрупкости по Фраасу: до –24...–26 °С. Благодаря этому повышается морозостойкость и трещиностойкость дорожного асфальтобетона.

Методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии установлен состав фракции жидких продуктов пиролиза шин. В нем преобладают углеводороды со структурой ментена (31 отн. %), алкилпроизводные бензола и нафталина (43 отн. %), алифатические ацикличес-

кие углеводороды с количеством атомов углерода в цепи от 16 до 27 (18 отн. %). Азотсодержащие соединения представлены гексагидро-2Н-азерин-2-оном (капролактам) – 0,5 отн. %, а также 1,2,3-бензотриазолом – 0,9 отн. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гуреев А. А. // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 6. С. 6–8.
- 2 Гохман Л. М., Гурарий Е. М., Давыдова А. Р., Давыдова К. И., Гавриленко О. В., Прокофьева Т. В. // Автомобильные дороги. 2007. № 6. С. 63–64.
- 3 Гохман Л. М., Бабак О., Старков Т. // Дорожная техника и технологии. 2001. № 5. С. 72–76.
- 4 Гохман Л. М. // Наука и техника в дорожной отрасли. 2006. № 4. С. 29–30.
- 5 Branko V. M., Mansoori G. A., De Almedia Luise Xavier, Panc S. J., Manafi H. // J. Petroleum Sci. Eng. 2001. Vol. 32. P. 217–223.
- 6 Wang Q., Liao M., Wang Y., Ren Y. // J. Appl. Polymer Sci. 2007. Vol. 103, No. 1. P. 8–16.
- 7 Киселев В. П., Ефремов А. А., Бугаенко М. Б., Гурьев Д. Л., Кеменев Н. В., Филимонов В. С. // Вестн. Томск. гос. архитектур.-строит. ун-та. 2010. № 4. С. 129–138.
- 8 Соколов А. Б., Леванова С. В. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 6. С. 859–862.
- 9 Kraus G. // Rubber Chem. and Technol. 1982. Vol. 55, No. 5. P. 1389–1402.
- 10 Аминов Ш. Х., Струговец И. Б., Теляшев З. Г., Кутыин Ю. А. // Автомобильные дороги. 2010. № 1. С. 55–57.
- 11 Глазырин А. Б., Абдуллин М. И., Кочков Н. А., Карманов Р. В., Бурган С. Т., Шайхутдинов Н. В. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, Вып. 9. С. 1559–1562.
- 12 Лукша О. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Лобода Ю. В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 6. С. 1030–1034.
- 13 Шарыпов В. И., Киселев В. П., Береговцова Н. Г., Бугаенко М. Б., Кузнецов Б. Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, № 7. С. 1187–1191.
- 14 Roy C., Chaala A., Darmstadt H. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 1999. Vol. 51. P. 201–221.
- 15 Laresgoiti M. F., Caballero B. M., de Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2004. Vol. 71. P. 917–934.
- 16 Пат. 2330053 РФ, 2008.
- 17 Speight J. Lange's Handbook of Chemistry. 16th ed. NY: McGraw-Hill Education, 2005. 1000 p.
- 18 Islam M. R., Parveen M., Haniu H., Sarker M. R. // Int. J. Environ. Sci. Dev. 2010. Vol. 1, No. 1. P. 89–96.
- 19 Pakdel H., Pantea D. M., Roy C. // J. Analyt. Appl. Pyrol. 2001. Vol. 57. P. 91–107.
- 20 Zhu J., Birgisson B., Kringos N. // Europ. Polymer J. 2014. Vol. 54. P. 18–38.