

В настоящее время наиболее актуальными в мировой и отечественной нефтеперерабатывающей промышленности остаются наряду с проблемами углубления переработки нефти проблемы, связанные с повышением качества ее продуктов, к которым относятся и дорожные битумы. Одним из главных сдерживающих факторов в широком использовании нефтяных остатков для производства качественного битума является непостоянство их состава, часто выраженное в большом содержании твердых парафинов. В свою очередь, в зарубежной и отечественной практике для улучшения упруго-деформационных, прочностных свойств битумов используются широкий спектр полимерных добавок [1, 2]. В этом случае представляется весьма интересным подходом использование в процессе окисления полимерных добавок, способных распределяться в дисперсионной среде нефтяного остатка, изменяя при этом его физико-химические свойства [3, 4].

В качестве полимерной добавки в работе был выбран сополимер этилена с содержанием винилацетатных групп от 12 до 28%мас. Выбор обоснован способностью сополимера иммобилизовать максимально большой объем дисперсионной среды нефтяного остатка без самодеструкции и при этом образовывать в битуме полимерную структуру [3], способную не только сохранять прочность и эластичность при высоких температурах, но и обеспечивать адгезионные свойства [4].

Общая формула сополимера имеет вид $[-CH_2-CH_2-C(CH_3COO)H-CH_2-]_n$. В качестве сырья процесса окисления в работе использовались тяжелые нефтяные остатки с температурой кипения выше 500°C, обладающие плотностью при 20°C 987,8 кг/м³, условной вязкостью при 800C 27,1 ВУ и содержанием общей серы 0,887%мас. Модификация тяжелых остатков, заключающаяся в смешении их с сополимером, проводилась при температуре 1200C, при интенсивном перемешивании (4000 об/мин.) до образования гомогенной композиции. Однородность оценивалось по значениям пенетрации при 250C в 4 срезах образца (рис. 1) [5].

С увеличением содержания сополимера в нефтяном сырье выше 20%мас., происходит инверсия фаз с последующим расслоением системы, разница в значениях пенетрации (П25) для срезов в одном образце достигает 18×0,1мм. С увеличением концентрации полимера в массе нефтяного остатка возрастает вероятность коалесценции молекул сополимера, приводящий к обращению фаз нефтяной дисперсной системы. Оптимальной концентрацией сополимера в гудроне, с точки зрения однородности, является концентрация 8-20 %мас. Обращает на себя внимание тот факт, что модифицированный гудрон обладает улучшенными адгезионными и низкотемпературными свойствами (рис. 3). Адгезия значительно улучшается с ростом содержания сополимера в гудроне и винилацетатных звеньев в сополимере. Необходимо отметить высокий температурный интервал работоспособности модифицированного гудрона, особенно сополимерами с низкими содержаниями винилацетатных групп (12 и 19%мас.), что

свидетельствует об эффективной работе полимерной структуры при температурах ниже нуля. В тоже время низкие значения температуры хрупкости ($T_{хр}$), до -300°C , характерные для образцов с малым содержанием сополимера, в первую очередь обусловлены наличием большого количества дисперсионной среды в гудроне. Вместе с этим, образцы модифицированного гудрона не проходят испытания на термостабильность: резко изменяются значения показателей потери массы и температуры размягчения после прогрева, что свидетельствует о низкой устойчивости к старению при высоких температурах, образцы показывают низкий показатель температуры вспышки 2070°C , что приводит к выводу о недопустимости применения такого рода композиций в качестве органических вяжущих в асфальтобетонных смесях дорожного назначения. Получение дорожных битумов окислением гудрона совместно с сополимером этилена с винилацетатом осуществлялось на лабораторной установке периодического действия, при температуре процесса 2500°C и расходе воздуха $1,7 \pm 0,1$ л/мин на кг сырья, содержание сополимера в гудроне составляло 2%мас. на сырьё. Физико-химический анализ образцов модифицированных битумов осуществляли периодическим отбором проб с окислительной установки в ходе всего окислительного процесса. В свою очередь, увеличение содержания сополимера в гудроне свыше 2%мас. приводило к получению неоднородного битума, что связано с увеличением концентрации асфальтенов в ходе окисления и со снижением дисперсионной среды, растворяющей в себе сополимер. Рост концентрации полимера в гудроне также ведёт к повышению его вязкости и увеличению времени окисления, увеличение же сложноэфирных групп в сополимере приводит к увеличению времени окисления гудрона в среднем на 20%. Анализ представленных данных, показывает заметное уменьшение П25 для окисленных гудронов с содержанием винилацетатных групп в сополимере 23 и 28%мас. до $35 \times 0,1\text{мм}$ при одновременном увеличении Тразм с 25 до 500°C . Таким образом, можно идентифицировать дисперсную структуру окисленных битумов: чем больше развит коагуляционный каркас и выше степень его структурированности, тем больше градиент в показателях Тразм и П25. Отметим, что с увеличением степени структурированности резко повышается и температура хрупкости полученного битума до 50°C (рис. 1). Рис. 1 - Зависимость температуры хрупкости модифицированного гудрона от времени окисления. Напротив, при уменьшении концентрации сложноэфирных звеньев в сополимере до 19%мас., наблюдается снижение значений $T_{хр}$ до -260°C и увеличение П25 битума до $80 \times 0,1\text{мм}$. Полученные образцы обладают высоким рабочим интервалом пластичности ($ИР = Тразм - T_{хр}$), незначительными изменениями показателей устойчивости битума к старению, так изменение Тразм после прогрева у полученных образцов составляет менее чем 10°C . Поскольку сополимер имеет достаточно высокую молекулярную массу ($500000-700000$ а.е.) и значительное количество ацетатных

групп (28%мас.), можно предположить, что окисление модифицированного гудрона приведет к получению битумов, представляющих собой связнодисперсные системы. Частицы сополимера в такой системе, связанные друг с другом силами межмолекулярных взаимодействий, образуют своеобразные пространственные структуры, передавая битуму свои прочностные и адгезионные свойства. Рис. 2 - структурно-групповой состав в ходе окисления модифицированного нефтяного сырья. Для количественной оценки содержания структурных групп были рассчитаны также спектральные коэффициенты, определенные отношением плотностей полос поглощения различных частот, с использованием базовой линии 1600 см⁻¹ спектра (рис. 2) [7]. В полученных образцах повышается содержание карбонильных структур до 0,18 о.е., снижается длина цепи метиленовых углеводородов CH₂ с 0,18 до 0,14 о.е., незначительно растет доля сульфоксидных групп SO. Уменьшение длины цепи метиленовых углеводородов до 0,14 о.е. с повышением содержания карбонильных структур связано с окислительной деструкцией сополимера. В свою очередь, увеличение степени замещенности ароматических колец при одновременном снижении алифатических фрагментов и ростом кислородсодержащих соединений (рис. 3) приводят к увеличению вязкости системы и к росту адгезионных свойств. Известно [7, 9, 10], что окисление полимеров проходит по радикально-цепному механизму, также рядом ученых установлена роль свободных радикалов в долговечности окисленных битумов [2, 10, 11]. С этих позиций представлялось крайне интересным исследование концентрации свободных радикалов в ходе окисления модифицированного гудрона с помощью электронного парамагнитного резонанса. Оценку содержания стабильных свободных радикалов (IR) оценивали по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Спектры ЭПР снимали на стандартном радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1301. Были получены спектры, состоящие из двух групп линий: центральной, обусловленной неспаренным электроном углеводородного радикала, и наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала (CP), соответствующей ванадильным комплексам (VO₂⁺) асфальтеновых молекул. Полученные значения интенсивностей свободных радикалов и ванадил-комплексов приводились к массе исследуемых образцов (рис. 3). Спектры ЭПР исходного гудрона и окисленных продуктов отличаются соотношением интенсивности сигналов: в исходном гудроне отношение интенсивностей свободнорадикальной линии и центральной линии ванадия (IR/I_{VO₂⁺}) составили 2,25, в окисленных образцах их соотношение стало 2,8-2,6. Так образцы битумов содержат в два раза больше парамагнитных центров, чем в гудроне, можно предположить, что у битума более высокая активность взаимодействия асфальтенов со смолами. Введение в окисляемое сырье сополимера практически не влияет на характер изменения концентрации

парамагнитных центров от продолжительности процесса, хотя количество этих частиц в полученных битумах значительно ниже, снижается интенсивность свободнорадикальной линии. Рис. 3 - Изменение концентрации парамагнитных центров, о.е. Необходимо отметить, что в спектрах сополимера подобных сигналов СР не наблюдается. С увеличением времени окисления модифицированного гудрона (до 600 мин.), содержание парамагнитных центров повышается до 250 о.е. в первые 300 мин., достигая предельного значения 260 о.е. практически не меняется (рис. 3). Схожая зависимость наблюдается при изучении окисления гудрона с сополимером по карбонилсодержащим соединениям (ИК-спектроскопия) рис. 2, где их накопление происходит так же в первые 300 мин. окисления. Факт согласованного изменения в ходе окисления модифицированного гудрона содержания парамагнитных центров и карбонилсодержащих соединений, а также характерное изменение алифатичности объясняется наличием способных к радикальному окислению винилацетатных групп сополимера.

Таблица 1 - Технические требования к вяжущим материалам

Наименование	Показатели	Битум ГОСТ 22245-90	EN 12591	Требования Росавтодора
1	2	БНД 90/130	Марка 70/100 БНД 90/130	Пенетрация, 0,1 мм, не менее при 250С
120	105	91-130	70-100	91-130 при 00С
20	28	28	28	28
Растяжимость, см, не менее при 250С	100	90	65	65 при 00С
4,5	16	4,0	0	4,0
Температура размягчения по КиШ, 0С, не ниже	45	52	43	43-51
45	Температура хрупкости, 0С, не выше	-14	-28	-17
-10	-20	Температура вспышки, 0С, не ниже	230	255
230	230	Изменение температуры размягчения после прогрева, 0С, не более	5	0,5
5	8	5	Индекс пенетрации	-0,2
1,3	от -1 до +1	Сцепление с мрамором или песком	3	1
не норм.	2	Битум 1 - битум полученный окислением тяжелых нефтяных остатков;	Битум 2 - битум полученный окислением тяжелых нефтяных остатков совместно с сополимером этилена с винилацетатом.	Процесс окисления основан на цепных радикальных реакциях [8, 9], следовательно, можно заключить, что введение сополимера в гудрон приводит к уменьшению и прекращению генерации свободных радикалов. В определенной степени это объясняет снижение скорости окисления гудрона с сополимером этилена с винилацетатом, однако с другой стороны указывает на долговечность битума. Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что при окислении гудрона создаются условия для деструкции сополимера с последующими реакциями радикальной полимеризации с образованием пространственных полимерных структур. Появление в структуре окисленных образцов битума избыточного количества функциональных кислородосодержащих групп создает поле дополнительных ассоциативных сил, обеспечивающих повышенную адгезию и стабильность гетерогенной системы битума. Физико-химические свойства, полученных образцов битумов приведены в табл. 1, там же представлены современные стандарты качества ГОСТ 22245-90, EN 12591, и требования Росавтодора. В качестве заключения отметим,

определены закономерности получения битума путем совместного окисления гудрона с сополимером этилена с винилацетатом, по данным ИК-спектроскопии, ЭПР получены зависимости изменения структурного состава, содержания свободных радикалов и ванадильных комплексов в гудроне в ходе окисления. Представлены зависимости физико-химических и эксплуатационных свойств окисленных гудронов от количества винилацетатных групп в сополимере.