

Сополимеризация стирола с метакрилатами в среде нефтяного битума и свойства получаемых композитов

Станков Максим Алексеевич

Студент,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет (ИРНИТУ),
Россия, Иркутск

Научный руководитель: **Житов Роман Георгиевич**
Кандидат химических наук, доцент, кафедра химии,
Иркутский государственный университет (ИГУ),
Россия, Иркутск

Научный руководитель: **Алексеев Виктор Викторович**
Кандидат химических наук, доцент, кафедра строительного производства,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет (ИРНИТУ),
Россия, Иркутск

Аннотация: *Изучена закономерность сополимеризации стирола с метил- или бутилметакрилатом в среде битума нефтяного дорожного. Установлено, что в битумной среде сополимеризация выбранных сомономеров протекает по тем же закономерностям, что и в массе и зависит от концентрации метакрилатов. Получены и изучены полимер-битумные композиты, которые потенциально могут быть использованы в качестве конструкционных полимерных материалов.*

Ключевые слова: *сополимеризация, стирол, метилметакрилатом, бутилметакрилатом*

Нефтяной битум являясь многотоннажным продуктом нефтепереработки и нашёл широкое применения в дорожном и гражданском строительстве, что в первую очередь обусловлено его уникальными физико-механическими и физико-химическими свойствами, а так же низкой стоимостью [1, с. 540].

Практически все марки битумов обладают высокой адгезией, широким интервалом пластичности даже при отрицательных температурах [2, с. 744]. Все это позволяет потенциально использовать нефтяной битум как связующее для новых композиционных материалов особенно с учетом его высоких гидрофобных свойств. Однако, высокая пластичность нефтяного битума, весьма полезная при отрицательных температурах, не позволяет использовать композиты на его основе при комнатной температуре. Для решения данной проблемы необходимо изменять физико-механические и термо-механические свойства нефтяных битумов. В настоящий момент основным подходом для этого является совмещение (растворение) уже готового полимера с битумом. Однако подобный подход нельзя назвать универсальным, поскольку существует весьма ограниченный ряд полимеров, совместимых с битумом в узком интервале концентрации [3, с. 1260; 4, с. 1059; 5, с. 3347]. Альтернативой данного подхода является полимеризация виниловых мономеров непосредственно в битумной среде. Но проведённые ранее исследования показали, что гомополимеры не позволяют получить необходимых физико-механических свойств ПБК [6, с. 580], поэтому необходимо искать новые мономеры или новые соотношения сомономеров для получения необходимых свойств. В настоящей работе представлены результаты исследования совместной полимеризации стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) или с н-бутилмет-акрилатом (БМА)

в среде битума нефтяного дорожного в условиях радикального инициирования и некоторые свойства получаемых полимер-битумных композитов.

Для исследования процесса совместной полимеризации Ст с ММА и Ст с БМА в битумной среде были выбраны два соотношения сомономеров одно с преобладанием Ст (молярная доля Ст 0,6) и с преобладанием метакрилатов (молярная доля БМА или ММА 0,6). Полимеризация выбранных сомономерных систем в битумной среде имеет место только в условиях вещественного инициирования (инициатор ДАК) [7, с. 209; 8, с. 506].

С использованием ДАК при 70 °С процесс полимеризации Ст в битумной среде, в отличие от полимеризации ММА и БМА, сопровождается наличием индукционного периода (Рис. 1). В связи с этим можно было ожидать появления индукционного периода при полимеризации систем сомономеров с большим содержанием Ст, но результаты исследования показали его отсутствие. При этом выход выделяемого полимерного продукта существенно зависит от соотношения сомономеров в исходных смесях и снижается с увеличением концентрации Ст (Рис. 1) в обеих системах.

Параллельно незначительно уменьшается и молекулярная масса выделяемых продуктов совместной полимеризации (табл. 1) с увеличением концентрации Ст. Нужно также заметить, что несмотря на существенное различие молекулярных масс, получаемых в битумной среде ПС и ПММА, значения молекулярных масс полученных сополимеров близко к значениям молекулярных масс ПММА и ПБМА, полученных в битумной среде в аналогичных условиях, как для системы Ст — ММА, так и для системы Ст — БМА.

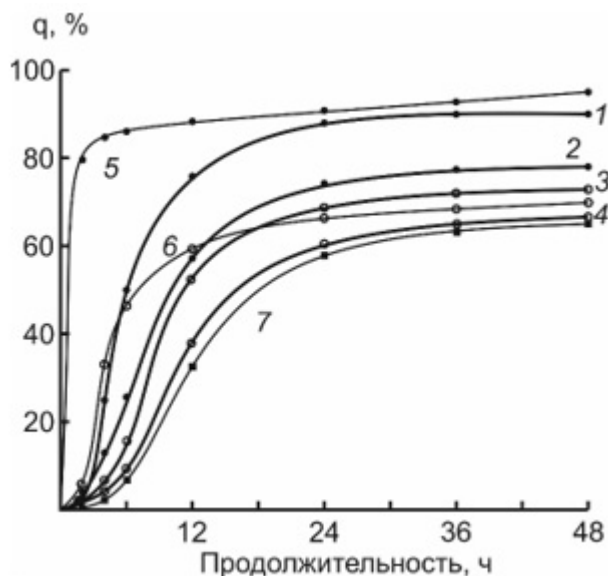


Рисунок 1 — Зависимость конверсии от продолжительности сополимеризации стирола с метилметакрилатом (1, 2), стирола с бутилметакрилатом (3, 4) и гомополимеризации стирола (7), метилметакрилата (5) и бутилметакрилата (6) в среде нефтяного битума.

Условия полимеризации: соотношение мономер или сомомеры : битум = 1: 1; молярная доля Ст в исходной смеси сомономеров 0,4 (1, 3), 0,6 (2, 4); ДАК 1% от массы сомономеров или мономера; 70 °С; 48 ч.

Полученные полимеризацией всех сомономерных систем в битумной среде композиты представляют собой однородные битумоподобные массы без видимых признаков фазового разделения в широком диапазоне температур (0 — 200 °С). Физическо-механические характеристики композитов изменяются в зависимости от природы и соотношения сомономеров в них. Так, твердость по Шору (шкала D) всех композитов, как на основе гомополимеров, так

и на основе сополимеров в разы выше, чем у исходного битума БНД 90/130 (твёрдость составила 5 ед. Шора) (Рис. 2).

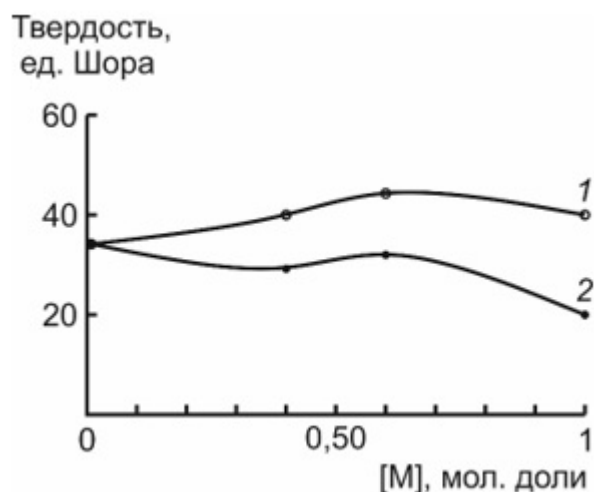


Рисунок 2 — Зависимость твердости по Шору (при 25 оС, по шкале D) полимер-битумных композитов от мольной доли метил или бутилметакрилата в исходной смеси сомономеров.

Таблица 1

№ п/п	Мольная доля сомономеров в исходной смеси			Молекулярная масса	Мольная доля звеньев сомономеров в полученных сополимерах		
	Ст	БМА	ММА		Ст	БМА	ММА
1	0,40	-	0,60	110000	0,42	-	0,58
2	0,60	-	0,40	105000	0,60	-	0,40
3	0,40	0,60	-	79000	0,50	0,50	-
4	0,60	0,40	-	66000	0,60	0,40	-
5	1	-	-	19000	1	-	-
6	-	1	-	118000	-	1	-
7	-	-	1	111000	-	-	1

Состав и молекулярная масса сополимеров Ст — ММА и Ст — БМА полученных полимеризацией в битумной среде (ДАК 1% от массы сомономеров, 70 оС, 48 ч)

Термо-механические свойства полученных композитов так же определяются природой исходных мономеров и полимерных продуктов на их основе. Так для ПММА и ПБМА, полученных в битумной среде, температура расстеклования составила 60 °С, в то время как для ПС эта же температура превышает 90 °С, несмотря на меньший выход ПС и его меньшую молекулярную массу. При этом эластичность ПБМА и ПММА более на 50 %, чем у ПС. У композитов на основе сополимеров Ст — ММА и Ст — БМА зависимость термо-механических свойств отличается от свойств гомополимеров. Так, для композитов на основе сомономерной системы Ст — БМА и композитов на основе ПБМА температуры расстеклования не отличаются, но эластичность падает по мере увеличения содержания Ст в исходной сомономерной системе. Для композитов на основе сомополимеров

на основе Ст — ММА температура расстеклования резко увеличивается до 90°С независимо от содержания Ст в исходной сомономерной системе, при этом эластичность резко падает по сравнению с эластичностью композитов на основе ПММА, полученного в битумной среде, что можно связать с наличием ПС звеньев в составе сополимера.

Список литературы:

1. Highway engineering: pavements, materials and control of quality / N.Athanassios, 2015.- P. 538.
2. Polymer modified bitumen: properties and characterisation / Tony McNally, 2011.- P. 743.
3. Blends of bitumen with polymers having a styrene component / A.H.Fawcett, T.McNally, 2001.- P.1251.
4. Rheological properties of bitumen modified with ethylene butylacrylate glycidylmethacrylate / O.V.Bulatovic´, V.Rek, J.Markovic´, 2014.- P. 1056.
5. Internal structure of bitumen/polymer/wax ternary mixtures for warm mix asphalts / D.Rossi, S.Filippi, F.Merusi, F.Giuliani, G.Polacco, 2013.- P. 3341.
6. Polymerization of vinyl monomers in petroleum bitumen and properties of the related composites / V.N.Kizhnyaev, R.G.Zhitov, V.V.Alekseenko, 2013.- P. 577.
7. Polymerization of butyl acrylate and butyl methacrylate in the presence of *o*-quinone methacrylate / N.Yu.Shushunova, M.V.Arsenyev, T.A.Glukhova, S.D.Zaitsev, S.A.Chesnokov, 2015,- P. 207.
8. Renewable Polymers: Synthesis, Processing, and Technology / V.Mittal, 2011,- P. 502.