

властивості частково брикетованих шихт, але не настільки, щоб помітно змінити властивості, одержуваного з них коксу.

Показано, що отримання досить міцних брикетів можливо в прийнятних умовах брикетування ($P = 20$ МПа) при використанні в якості зв'язуючого суміші кислій смолки і фусів з кам'яновугільної смолою.

Смоли та масла біохімустановки менш ефективні як зв'язуюче в порівнянні з кам'яновугільної смолою. Використання відсіву пеку в якості зв'язуючого недоцільно в зв'язку з тим, що одержувані з його участю брикети повністю руйнуються вже при першому скиданні.

Ключові слова: вуглеводневі продукти коксохімічного виробництва, вугільні концентрати, вугільна шихта, брикетування, міцність брикетів.

Спеціальність: 161. УДК 665.775.4

ЗАСТОСУВАННЯ ІНДЕН-КУМАРОНОВОЇ ФРАКЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ АДГЕЗІЙНОЇ ДОБАВКИ ДО НАФТОВИХ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

© * М.Є. Швед¹, Ю.В. Присяжний², О.Т. Астахова³, А.Ю. Колісник⁴

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С.Бандери, 12, 79013

¹Швед Марія Євгенівна, канд. техн. наук, н.с. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (ХТНГ), e-mail: mari4ka.ved@ukr.net

²Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ,

³Астахова Олена Тарасівна, м.н.с. кафедри ХТНГ,

⁴Колісник Анастасія Юріївна, студент кафедри ХТНГ

Робота присвячена дослідженню можливості використання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами, як полімерного додатка до нафтових дорожніх бітумів.

Сировиною для одержання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами (ІКСМ) була інден-кумаронової фракції (ІКФ), відібрана на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна), в складі, якої містилось 6,73 % мас. стиролу, 5,75 % мас. кумарону та 44,45 % мас. індену. Для одержання модифікованого бітуму використовували окиснений бітум виробництва ПАТ «Транснаціональна фінансово-промислова нафтова компанія Укртатнафта» (Україна, м. Кременчук), який має такі характеристики: температура розм'якшення – 46 °С, пенетрація – 70·10⁻⁴ м, розтяжність – 63·10⁻² м, адгезія до скла – 33 %. З ІКФ та з додаванням метилметакрилату (ММА) за радикальною коолігомеризацією з використанням як ініціатору 2,2'-азабіс-азабіс (2-метил-пропіонітрил) отримано ІКСМ. Структуру синтезованої смоли підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Досліджено вплив кількості ІКСМ, температури та тривалості приготування на характеристики бітумів, модифікованих полімерами (БМП). Встановлено оптимальні умови приготування БМП та запропоновано використовувати дану смолу як адгезійну добавку до нафтових дорожніх бітумів.

На основі проведення експериментальних досліджень можна зробити висновок, що найкращі результати, які стосуються адгезії, досягаються при кількості ІКСМ в БМП 3 % мас., температурі 190 °С та тривалості приготування 60 хв. За цих умов утворена суміш за температурою розм'якшення та пенетрацією практично співпадає із характеристикою бітуму, який не містить полімерної складової, проте практично втричі підвищується адгезія та на 25 % підвищується розтяжність. З отриманих результатів можна зробити висновок, що смолу, яка отримується за реакцією інден-кумаронової фракції з додаванням метилметакрилату та ініціатора 2'-азабіс (2-метил-пропіонітрилу), можна використовувати як адгезійну добавку до нафтових дорожніх бітумів.

Ключові слова: іден-кумаронова смола, легка фракція кам'яновугільної смоли, метакрилатні фрагменти, бітум, модифікований полімерами.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27

Сьогодні при побудові автомобільних доріг використовують матеріали, до складу яких входять нафтовий бітум та полімерний додаток [1-3]. Як полімерні добавки рекомендовано застосовувати еластомери,

* Автор для листування

термопластичні та реакційноздатні полімери, різноманітні смоли [1]. Введення у склад дорожнього бітуму полімерної складової значно покращує експлуатаційні характеристики покриття, зокрема, адгезію до мінеральних наповнювачів, еластичність, зменшує крихкість [4].

На кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету "Львівська політехніка" впродовж останніх років ведуться роботи по вивченню можливості використання як полімерних додатків до нафтових бітумів нафтополімерних [5-7], феноло-формальдегідних [8] та епоксидних [9] смол.

Із наведених вище смол на особливу увагу заслуговують нафтополімерні смоли, позаяк їх синтезують із рідких побічних продуктів, отримуваних при піролізі вуглеводневої сировини з метою одержання етилену [10-12]. З використанням вуглеводневої фракції C_9 рідких продуктів піролізу, яка містить такі ненасичені вуглеводні, як стирол, вінілтолуоли, діциклопентадієн, інден тощо, синтезовано нафтополімерні смоли з епоксидними [13], карбоксильними [14] та гідроксильними [15] групами. Нафтополімерні смоли, що містять різні за природою функціональні групи, використовують як добавки до нафтових бітумів при сумісному окисненні нафтового гудрону до бітуму, так і для приготування бітум-полімерних сумішей [16].

Непогані результати при створенні бітум-полімерних сумішей досягнуті і у випадку використання як полімерний компонент феноло-формальдегідних та епоксидних смол, що містять у своїй структурі різні за природою функціональні групи [7, 8].

Недоліком таких сумішей є те, що використані для їх приготування смоли є достатньо дорогими. Тому пошук сировинної бази, яка би дала можливість отримувати дешеві смоли (полімери), є надалі актуальним.

Відомо [17], що при коксування вугілля як побічний продукт утворюється кам'яновугільна смола та «сирий» (технічний) бензол. Внаслідок їх отримують інден-кумаронову фракцію (ІКФ) [18] та легку фракцію кам'яновугільної смоли (ЛФКВС). В обидвох вищенаведених продуктах містяться в достатній кількості інден, кумарон, стирол та інші ненасичені сполуки, і тому ці фракції слугують для одержання так званих інден-кумаронових смол (ІКС). Одним із шляхів застосування ІКС є використання їх як полімерних компонентів при створенні бітум-полімерних сумішей [19]. Одержання ІКС із функціональними групами, зокрема, епоксидними та карбоксильними та метакрилатними групами, описані в роботах [20-22].

Дана робота присвячена дослідженню можливості використання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами, як полімерного додатка до нафтових дорожніх бітумів.

Сировиною для одержання ІКСМ була ІКФ, відібрана на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна), в складі, якої містилось 6,73 % мас. стиролу, 5,75 % мас. кумарону та 44,45 % мас. індену.

Мономером, який мистив метакрилатний фрагмент, слугував метилметакрилат (ММА) виробництва VWR

Prolabo Chemicals (CAS) з показником заломлення $n_D^{20} = 0,935$. Окрім ММА, як додатковий мономер, використовували стирол, який перед експериментом висушували, твердим лугом та очищували внаслідок перегонки за 150°C під вакуумом 300-400 Па. Його характеристика: $n_D^{20} = 1,5468$, густина $d_4^{20} = 0,9060$. Як ініціатор коолігомеризації ЛФКС використовували 2,2'-азабіс (2-метил-пропіонітрил), виробництва Aldrich.

Сировиною для одержання ІКСМ була ІКФ, відібрана на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна), в складі, якої містилось 6,73 % мас. стиролу, 5,75 % мас. кумарону та 44,45 % мас. індену. Для одержання модифікованого бітуму використовували окиснений бітум (БНД 60/90) виробництва ПАТ «Транснаціональна фінансово-промислова нафтова компанія Укртатнафта» (Україна, м. Кременчук), який мав такі характеристики: температура розм'якшення 46°C , penetрація $70 \cdot 10^{-4}$ м, розтяжність $63 \cdot 10^{-2}$ м, адгезія до скла 33 %.

Радикальну коолігомеризацію ІКФ проводили в металічних ампулах об'ємом 100 мл. В ампули завантажували 50 мл (48,51 г) ІКФ, 10 мл (9,35 г) метилакрилату, 8 мл (8,4 г) стиролу та 7,5 мл (0,25 г) 2'-азабіс (2-метил-пропіонітрилу). Далі систему продували інертним газом, закривали і поміщали в термостат. Радикальну коолігомеризацію проводилась протягом 6 год. за температури 120°C . Після закінчення коолігомеризації ампулу охолоджували до кімнатної температури, а не прореаговану сировину відганяли від ІКСМ вакуумною дистиляцією. Отриманий залишок висушували у вакуум-сушильній шафі за температури 40°C до постійної маси.

В результаті синтезу було отримано ІКСМ з наступними характеристиками: вихід 12,8 г (26,4 %); молекулярна маса 830 г/моль. Структура одержаної смоли, а саме присутність метакрилатних фрагментів, підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями (рис. 1).

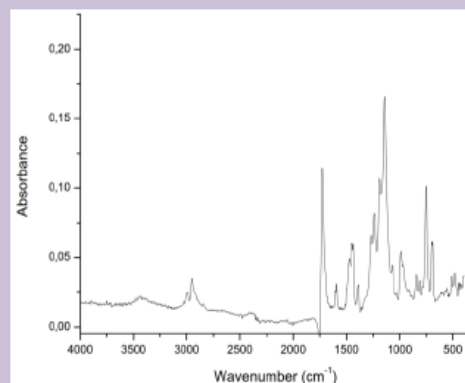


Рис. 1 ІЧ-спектр ІКСМ

Присутність цих фрагментів у синтезованій смолі підтверджено валентними коливаннями ($\nu_{\text{C=O}}$) карбонільної

групи при 1725 см^{-1} . Крім цього, такій групі відповідають коливання при 3428 см^{-1} , які є характерними для карбонільної групи в етерах. Наявність $-\text{CH}_3$ групи в $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ доведено симетричними деформаційними коливаннями при 1386 см^{-1} . Група $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, яка входить у метакриловий фрагмент, підтверджена асиметричними валентними коливаннями при 1145 м^{-1} . Присутність фрагменту індену доказана асиметричними валентними коливаннями при 2950 см^{-1} CH_2 групи, яка безпосередньо зв'язана з бензольним кільцем у молекулі індену. Фрагменти кумарону, які входять у структуру ІКСМ, доказані валентними коливаннями при 1190 см^{-1} групи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, яка міститься у молекулі кумарону. Бензольні кільця, які можуть відповідати молекулам стиrolу, кумарону та індену, доказані присутністю у спектрах валентних коливань в області $1592-1434\text{ см}^{-1}$, а також деформаційних коливань при $752, 696, 692\text{ см}^{-1}$ групи CH у заміщених бензольних кільцях. Залишки азобініціатора, які входять у структуру отриманих смол, доведені валентними коливаннями $-\text{C}\equiv\text{N}$ групи при $2377, 2358\text{ см}^{-1}$.

Бітум нагрівали у реакторі до заданої температури, додавали необхідну кількість ІКСМ та перемішували суміш ($\text{Re}=1200$) протягом заданого часу.

Молекулярну масу ІКСМ визначали криоскопічним методом [23]. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили у спектроскопічній лабораторії технічного університету Гданська на спектрометрі Nicolet 8700 (Thermo Electron Co.), обладнаним кристалом алмазу GoldenGate ATR. Кожен спектр знімали із роздільною здатністю 4 см^{-1} . Спектр відкореговано з використанням ATR алгоритму (частина програмного забезпечення OMNIC).

Аналіз фізико-технологічних показників бітумів та бітумів, модифікованих полімерами, здійснювали згідно стандартизованих методик:

- температуру розм'якшення – методом «кільця та кулі» відповідно до [24];
- пенетрацію (глибину проникнення голки) – згідно [25];
- дуктильність бітумів – відповідно до [26];
- показник «зчеплення зі склом» (адгезія) – згідно [27];

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями підтверджено наявність у синтезованій смоли метакрилатних фрагментів. Присутність метакрилатних фрагментів у інденкумароновій смоли мали б покращити адгезійні властивості нафтових дорожніх бітумів. Тому, проводились дослідження з метою підтвердження вищеподаної гіпотези.

У процесі дослідження необхідно було встановити як впливає кількість полімерної складової, тривалість та температура приготування на властивості бітумів, модифікованих полімерами (БМП).

Метою першого етапу досліджень було встановлення впливу кількості модифікатора на характеристики БМП. Для порівняння досліджували бітум без додавання ІКСМ (табл. 1) та БМП з кількістю смоли в ньому 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 % мас.

Якісні показники БМП порівнювали з вимогами до бітумів, дорожніх в'язких, модифікованих добавками адгезійними (згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 та ДСТУ 4044).

Таблиця 1

Дослідження впливу кількості ІКСМ на властивості БМП;

Умови одержання БМП		Характеристики модифікованих бітумів				
Вміст бітуму, % мас.	Вміст ІКСМ, % мас.	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, $^{\circ}\text{C}$	Розтяжність, $\text{м}\cdot 10^{-2}$ (см)	Глибина проникнення голки за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{м}\cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %	Однорідність
100,0	0	46	70	63	33	+
99,5	0,5	46	70	69	40	+
99,0	1,0	46	85	67	45	+
97,0	3,0	47	80	65	94	+
95,0	5,0	48	75	60	85	+
93,0	7,0	48	65	55	68	-
Вимоги згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 та ДСТУ 4044 до бітумів марки БНД-А 60/90		47-53	≥ 55	61-90	≥ 75	Не нормується

Примітка. Температура приготування БПС – $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, тривалість – 1 год.

Як видно з табл. 1, введення в БПМ від 0,5 до 7 % мас. смоли практично не змінює температуру розм'якшення. При цьому дещо зменшуються пенетрація, а значення дуктильності проходить через максимум, який припадає на вміст смоли 1 % мас.

Водночас, значно підвищується адгезія утворених сумішей. БПМ при додаванні ІКСМ, за винятком 7 % мас., є однорідними.

Відсутність однорідності у БПМ впливає і на його характеристику. Пояснюється це тим, що при збільшення

кількості смоли понад 5% у БМП смола утворює великі глобули і не розчиняється у бітумній масі. Залежність адгезійних властивостей БПМ від кількості ІКСМ продемонстровано на рис. 2. Як видно з рис. 2. та табл. 1, найкращі адгезійні властивості (майже втричі більша адгезія у порівнянні з бітумом, який не містить такого додатку) спостерігаються за вмісту ІКСМ 3%.

На основі даних, наведених в табл. 1 та на рис. 2, приймаємо, що достатніми експлуатаційними властивостями характеризується суміш, яка складається із 97 % мас. бітуму та 3 % мас. ІКСМ. Тому наступні дослідження проводили при такому вмісті ІКСМ.

Вплив температури приготування суміші на властивості БПМ поданий у табл. 2. та на рис. 3. Перемішування модифікатора і смоли до 210 °С незначно покращує

температуру розм'якшення, але погіршує penetрацію і розтяжність. Найкращі адгезійні властивості спостерігаються за температури 190 °С, що проілюстровано на рис. 3. Тому дослідження впливу тривалості приготування БПМ проводили за температури 190 °С.

Вплив тривалості приготування БМП на його властивості поданий у табл. 3. та на рис. 4.

З табл. 3 знаходимо, що збільшення часу приготування БМП призводить до зменшення penetрації та розтяжності, проте призводить до незначного підвищення температури розм'якшення БМП. Щодо впливу тривалості на адгезійні властивості БМП, які продемонстровано на рис. 4, то найкращі показники спостерігаються при тривалості 60 хв. Тому найбільш сприятливим часом для приготування БПМ є 60 хв.

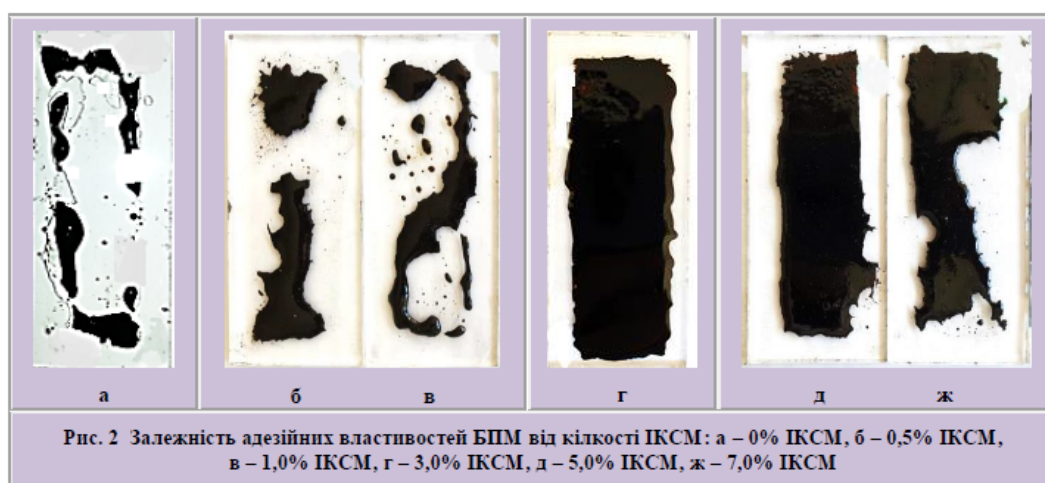


Рис. 2 Залежність адгезійних властивостей БПМ від кількості ІКСМ: а – 0% ІКСМ, б – 0,5% ІКСМ, в – 1,0% ІКСМ, г – 3,0% ІКСМ, д – 5,0% ІКСМ, ж – 7,0% ІКСМ

Таблиця 2

Вплив температури на властивості на властивості БМП

Умови одержання БПС	Характеристики модифікованих бітумів					
	Температура, °С	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, $\text{м} \cdot 10^{-3}$ (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %	Однорідність
	170	46	75	68	51	+
	190	47	80	65	94	+
	210	48	62	57	74	+
Вимоги згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 та ДСТУ 4044 до бітумів марки БНД-А 60/90		47-53	≥ 55	61-90	≥ 75	Не нормується

Примітка. Склад БМП: 97 % мас. бітуму та 3 % мас. ІКСМ; тривалість – 60 хв.

Таблиця 3

Вплив тривалості приготування БПМ на характеристику БПМ

Умови одержання БПС	Характеристики модифікованих бітумів				
	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, $\text{м} \cdot 10^{-3}$ (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %	Однорідність
30	46	86	68	68	+
60	47	80	65	94	+
120	49	54	63	71	+
Вимоги згідно СОУ 45.2-00018112-067:2011 та ДСТУ 4044 до бітумів марки БНД-А 60/90	47-53	≥ 55	61-90	≥ 75	Не нормується

Примітка. Склад БПМ: 97 % мас. бітуму та 3 % мас. ІКСМ. Температура -190 °С.

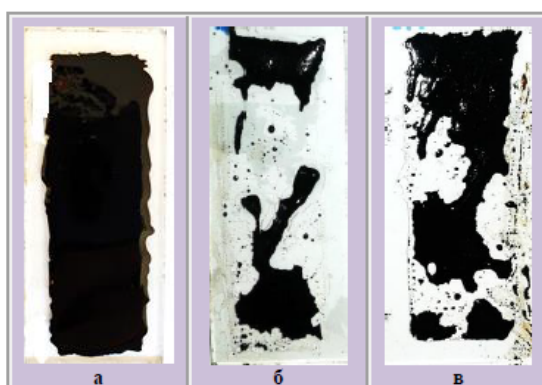


Рис. 3. Залежність адгезійних властивостей БПС від температури приготування: а – 170 °С, б – 190 °С, в – 210 °С

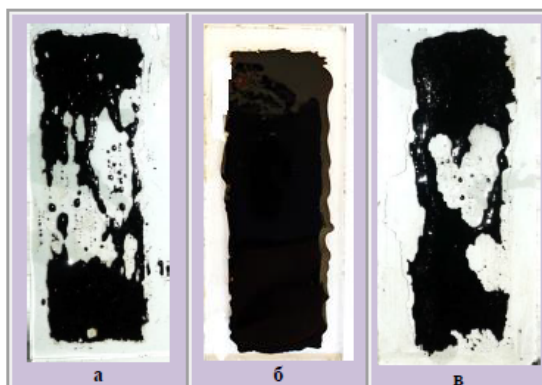


Рис. 4. Залежність адгезійних властивостей БПМ від тривалості приготування: а – 30 хв, б – 60 хв, в – 120 хв

Висновки

На основі проведення експериментальних досліджень можна зробити висновок, що найкращі результати, які стосуються адгезії, досягаються при кількості ІКСМ в БПМ 3 % мас., температурі 190 °С та тривалості приготування 60 хв. За цих умов утворена суміш за температурою розм'якшення та пенетрацією практично співпадає із характеристикою бітуму, який не містить полімерної складової, проте практично втричі підвищується адгезія та на 25 % підвищується розтяжність. З отриманих результатів можна зробити висновок, що смола, яка отримується за реакцією інден-кумаронової фракції з додаванням метилметакрилату та ініціатора 2'-азабіс (2-метилпропіонітрилу), можна використовувати як адгезійну добавку до нафтових дорожніх бітумів.

Бібліографічний список

1. McNally T. *Polymer Modified Bitumen, 1st Edition Properties and Characterisation* / T. McNally. – WoodHead Publishing, 2011. – 424 p.
2. Airey G. D. *Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens* / G. D. Airey // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39, Issue 3. – P. 951-959 DOI: 10.1023/B:JMSS.0000012927.00747.83
3. Fang C. *Modification of asphalt by packaging waste polyethylene* / C. Fang, T. Li, Z. Zhang, D. Jing // *Polym. Composite*. – 2008. – V. 29, Issue 5. – P. 500-505. DOI: 10.1002/pc.20390
4. Pyshyev S. *Polymer modified bitumen: Review* / S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Grytsenko, M. Bratychak // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2016. – V. 10. – №4 (5). – P. 631-636. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.631>
5. Bratychak M. *Bitumen Production Via Tar Oxidation in the Presence of Petroleum Resin with Fluorine-Containing Groups* / Michael Bratychak, Taras Chervinsky, Olena Astakhova [at al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2010. – V.4, № 4. – P. 271-275.

6. Bratychak M. Functional Petroleum Resins Based on Pyrolysis by-Products and their Application for Bitumen Modification / M. Bratychak, O. Grynyshyn, O. Astakhova [et al.] // *Ecological Chemistry and Engineering*. – 2010. – V. 17. – № 3. – P. 309-315.
7. Bratychak M. Chemical Modification of ED-20 Epoxy Resin Peroxy Derivative by C₉H₄F₁₆O Fluorine-containing Alcohol-Telomer / M. Bratychak, T. Chervinsky, O. Shust [et al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2010. – V. 4. – № 2. – P. 125-130.
8. Strap G. Modified Phenol-Formaldehyde Resins and their Application in Bitumen-Polymeric Mixtures Technol / G. Strap, O. Astakhova, O. Lazorko, O. Shyshchak, M. Bratychak. // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – V. 7. – № 3. – P. 279-287.
9. Bratychak M., Carboxy derivative of dioxydiphenylpropane diglycidyl ether monomethacrylate as an additive for composites / M. Bratychak., O. Iatsyshyn., O. Shyshchak, O. Astakhova, H. Janik // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2017. – V. 11. – № 1. – P. 49-54
10. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products Hydrocarbon pyrolysis by-products / M. Bratychak, M. Gagin, O. Shyshchak, W. Waclawek // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*. – 2004. – V. 11. – № S1. – P. 15-20.
11. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products Methods of petroleum resins obtaining / M. Bratychak, M. Gagin, O. Shyshchak, W. Waclawek // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, – 2004. – V. 11. – № S1. – P. 21-26.
12. Gagin M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products Petroleum resins with epoxy groups / M. Gagin, M. Bratychak, O. Shyshchak, W. Waclawek // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, – 2004. – Vol. 11, № S1. – P. 27-40.
13. Chervinsky T. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products Petroleum resins with epoxy groups as active components of epoxy-polymeric composites / T. Chervinsky, M. Bratychak, M. Gagin, W. Waclawek // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* – 2004. – Vol. – 11. – № S1. – P. 1125-1130.
14. Skibitskiy V. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products 4. Resins with carboxy groups / V. Skibitskiy, O. Grynyshyn, M. Bratychak, W. Waclawek // *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* – 2004. V. 11 – № S1. – P. 41-51.
15. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products 12. Petroleum resins with hydroxyl groups / Bratychak M., Grynyshyn O., Shyshchak // *Chemia i inżynieria ekologiczna* – 2007, – V. 14. – № 2. – P. 225-234
16. Grynyshyn O. Petroleum resins for bitumens modification / O. Grynyshyn, M. Bratychak, V. Krynytskiy, V. Donchak // *Chemistry & Chemical Technology* – 2008. – V. 2. – № 1. – P. 47-53.
17. Wu Y. Determination of the volatile fraction of coal tar / Y. Wu, J. Li, J. Xu [et al.] // *Journal of Shanghai University (English Edition)*. – 2010. – V. 14. – Issue 5. – P. 313-321
18. Соколов Ю.В. Битумные эмульсии в дорожном строительстве: Учебно-справочное пособие / Ю.В. Соколов, В.Н. Шестаков – Омск: ГУИПП «Омский дом печати» – 2000. – 256 с.
19. Pyshyev S. Using Bitumen Emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / S. Pyshyev, Yu. Grytsenko, S. Solodkyi, I. Sidun, O. Vollis // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. – Vol 9, №3. – P. 359-366.
20. Bratychak M. Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of tar 1. Coumarone-indene resins with carboxy groups / M. Bratychak, O. Astakhova, O. Shyshchak, J. Namiesnik, O. Ripak, S. Pysh'yev // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2017. – V. 11. – № 4. – P. 509-516.
21. Bratychak M. Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 2. Coumarone-indene resins with epoxy groups / M. Bratychak, O. Ripak, J. Namiesnik, O. Shyshchak, O. Astakhova // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2018. – V. 12. – № 1. – P. 93-100.
22. Bratychak M. Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar. 3. Coumarone-indene resins with methacrylic fragments / M. Bratychak, O. Astakhova., Y. Prysiazhnyi, M. Shved, Shyshchak O., J. Namiesnik, M. Plonska-Brzezinska // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2018. – V. 12. – № 3. – P. 379-385.
23. Одабабян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабабян, В.Ф. Швец. – М.: Химия – 1992. – 240 с.
24. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 11506-73: 2008 – ГОСТ 11506-65: 2008. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.
25. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы: ГОСТ 11501-78: 2008 – ГОСТ 11501-73: 2008. – [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.
26. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости: ГОСТ 11505-75: 2008 – ГОСТ 11505-65: 2008. – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 4 с.
27. Будівельні матеріали. Битуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла та кам'яних матеріалів: ДСТУ Б В.2.7-81-98. – [Чинний від 12 грудня 1998, № 279]. – К.: Держстандарт України, 1998. – 7 с.

Рукопис надійшов до редакції 26.04.2019



APPLICATION OF COUMARONE-INDENE RESINS FRACTION FOR ADHESIVE ADDITION TO OIL ROAD BITUMES

© M.Ye. Shved, PhD in technical sciences, Yu.V. Prysiashnyi, PhD in technical sciences, O.T. Astakhova, A.Yu. Kolisnyk (Lviv Polytechnic National University)

The article is devoted to the study of the possibility of using indene-coumarone resin with methacrylate fragments as a polymeric additive to petroleum road bitumen.

The raw material for the preparation of indene-coumarone resin with methylacrylate fragments was indene-coumarone fraction, selected at PJSC "Zaporizhkoaks" (Ukraine), which contained 6.73 % styrene by weight, 5.75 % wt. of coumarone and 44.45 % wt. indene. To obtain modified bitumen, oxidized bitumen was produced by PJSC "Transnational Financial and Industrial Oil Company Ukratnafta" (Ukraine, Kremenchuk), which had the following characteristics: softening temperature - 46 °C, penetration - $70 \cdot 10^{-4}$ m, elongation - $63 \cdot 10^{-2}$ m, adhesion to glass - 33 %.

It was shown that coumarone-indene fraction with methyl methacrylate on radical cooligomerization using 2-methyl-propionitrile as the initiator, forms coumarone-indene resins with methacrylic fragments. The structure of the synthesized substance has been confirmed by IR spectroscopy. The effect has been investigated of composition of coumarone-indene resins with methacrylic fragments, the temperature and reaction time on the yield of polymer modified bitumen. It has been installed the optimal conditions of preparation of polymer modified bitumen and proposed the using of resins as the adhesive additive for petroleum road bitumen.

On the basis of experimental studies, it can be concluded that the best adhesion results are achieved with an coumarone-indene resin with methyl methacrylate content in bitumen of 3 wt % with the help of its heat treatment by temperature of 190 °C during 60 min. Under these conditions, the final mixture according to it softening point and penetration practically coincides with the characteristics of bitumen, which does not contain a polymer component, but has an increased adhesion and the elasticity. It has been concluded that the resin obtained from the indene-coumarone fraction with the addition of methyl methacrylate and 2-methyl-propionitrile can be used as an adhesive additive to petroleum road bitumen.

Keywords: coumarone-indene resins, coal tar, methacrylic fragments, bitumen, polymer-modified bitumen.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДЕН-КУМАРОНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

© М.Е. Швед, к.т.н., Ю.В. Присяжний, к.т.н., Е.Т. Астахова, А.Ю. Колесник (НУ «Львовская Политехника»)

Статья посвящена изучению возможности использования инден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами в качестве полимерной добавки к нефтяному дорожному битуму.

Сырьем для получения инден-кумаронової смоли с метилакрилатними фрагментами (ИКФ) была инден-кумаронової фракції (ИКФ), отобранная на ОАО «Запорожжкокс» (Украина), в составе которой содержалось 6,73 % масс. стирола, 5,75 % масс. кумарона и 44,45 % масс. индена. Для получения модифицированного битума использовали окисленный битум производства ОАО «Транснациональная финансово-промышленная нефтяная компания Укратнафта» (Украина, г. Кременчук), который имеет следующие характеристики: температура размягчения – 46 °С, пенетрация – $70 \cdot 10^{-4}$ м, растяжимость – $63 \cdot 10^{-2}$ м, адгезия к стеклу – 33 %.

Показано, что инден-кумаронової фракції с метилметакрилатом при радикальной коолигомеризации с использованием 2-метилпропионитрила в качестве инициатора образует инден-кумаронової смолы с метакриловыми фрагментами. Структура синтезированного вещества подтверждена методом ИК-спектроскопии. Исследовано влияние состава кумарон-инденовых смол с метакриловыми фрагментами, температуры и времени реакции на выход модифицированного полимером битума. Установлены оптимальные условия приготовления модифицированного полимером битума и предложено использование смол в качестве адгезионной добавки для нефтяного дорожного битума.

На основании экспериментальных исследований можно сделать вывод, что наилучшие результаты адгезии достигаются с инден-кумаронової смолой с содержанием метилметакрилата в битуме 3 % масс. путем ее термообработки при температуре 190 °С в течение 60 мин. В этих условиях конечная смесь по температуре размягчения и пенетрации практически совпадает с характеристиками битума, который не содержит полимерного компонента, но обладает повышенной адгезией и эластичностью. Сделан вывод о том, что смола, полученная из инден-кумаронової фракції с добавлением мети-

лметакрилата и 2-метилпропионитрила, может быть использована в качестве адгезивной добавки к нефтяному дорожному битуму.

Ключевые слова: инден-кумароновая смола, легкая фракция каменноугольной смолы, метакрилатные фрагменты, битум, модифицированный полимерами.

Спеціальність: 161. УДК 665.775.4

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НА ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКАТОРІВ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

© * С.В. Пшш'єв¹, Ю.Я. Демчук², В.М. Гунька³

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

Л.П. Банніков⁴

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

¹Пшш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, проф. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (ХТНГ), e-mail: gajva@polynet.lviv.ua

²Демчук Юрій Ярославович, аспірант кафедри ХТНГ, e-mail: yuriy_demchuk@ukr.net

³Гунька Володимир Мирославович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, e-mail: vgunka@gmail.com

⁴Банніков Леонід Петрович, канд. техн. наук, завідувачий хімічним відділом, e-mail: ukhnbannikov@gmail.com

Сьогодні традиційні асфальтобетони на основі немодифікованих бітумів не спроможні забезпечити необхідні фізико-механічні властивості дорожніх покриттів та їх довговічність. Тому необхідним є підвищення якості матеріалів та експлуатаційної надійності шарів дорожніх одязів. Ефективним напрямком реалізації вказаного завдання є покращення структури та властивостей бітумів шляхом використання недорогих модифікаторів різних типів. На кафедрі «Хімічної технології переробки нафти та газу» Національного університету «Львівська політехніка» впродовж останніх років ведуться дослідження, пов'язані з одержанням відносно дешевих і ефективних модифікаторів нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля. Попередніми дослідженнями було доведено, що феноло-крезоло-формальдегідна смола (ФіКС-Ф), отримана з фенольної фракції кам'яновугільної смоли та синтезована методом поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом, є ефективним модифікатором дорожніх нафтових бітумів. Однак це не вивчався вплив чинників на процес одержання ФіКС-Ф з урахуванням їх подальшого застосування у якості модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Саме це й послужило метою досліджень, викладених у цій статті.

В роботі викладено дослідження впливу кількості каталізатору на перебіг процесу одержання феноло-крезоло-формальдегідної смоли, що застосовується як модифікатор нафтових дорожніх бітумів. Як сировина в процесі використовувалася фенольна фракція кам'яновугільної смоли. З фенольної фракції кам'яновугільної смоли виділено «сирі» феноли. Методом поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом (при різній кількості каталізатора) були одержані феноло-крезоло-формальдегідні смоли новолачного типу. Одержаними смолами проводили модифікування окисненого нафтового бітуму. Встановлено оптимальну концентрацію каталізатора, при котрій спостерігається висока температура розм'якшення смоли (110 °С) при її значному виході (94,3 % за масою від сировини).

Одержана без каталізатора смола незначно змінює експлуатаційні характеристики бітуму (окрім адгезії). Смоли, отримані за присутності каталізатора (1-6 % за масою від «сирих» фенолів) практично однаково впливають на характеристики модифікованих бітумів.

Ключові слова: фенольна фракція, каталізатор, феноло-крезоло-формальдегідна смола, модифіковані бітуми.

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-27-33

* Автор для листування

