

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 544.576; 577.1; 665.63

*О. Н. ОПАНАСЕНКО, О. В. ЛУКША, О. Л. ЖИГАЛОВА, Н. П. КРУТЬКО, В. М. ЧЕРНЕЦКАЯ,
Т. А. КОЗИНЕЦ*

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ХИМИЧЕСКИХ
МОДИФИКАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ НЕФТЯНОГО БИТУМА**

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 18.03.2014)

Термическая нестабильность битума обусловлена протеканием реакций окисления, полимеризации и в некоторой степени улетучиванием низкомолекулярных компонентов [1]. Происходящий в процессе термоокисления битума структурно-фазовый переход связан с изменением его группового химического состава и дисперсности, что приводит к снижению необходимого уровня структурно-реологических свойств и является одним из основных факторов, влияющих на продолжительность срока службы дорожного покрытия [2, 3]. Эффективный способ направленного изменения структуры дисперсных систем – модифицирование различными химическими реагентами. Проблема выявления взаимосвязи между природой функциональных групп химических реагентов и проявляемыми свойствами модифицированных ими дисперсных систем представляет на сегодняшний день актуальную задачу и активно изучается специалистами в различных областях современной науки [4–7]. Исследования группового состава битума показали, что в структуре молекул асфальтенов (основных структурообразующих элементов битума) имеются полиароматические и полициклические кольца с алифатическими цепями и гетероатомами O, S, N и Me, например Ni, V, Fe, что обуславливает возможность асфальтенов вступать в специфические взаимодействия. Ранее [8, 9] было установлено, что введение в битум полимерных модификаторов, имеющих в составе реакционноспособные по отношению к молекулам асфальтенов группы, повышает термостабильность битума вследствие химического взаимодействия, приводящего к блокировке асфальтенов от коалесценции и вытеснения связанной с ними дисперсионной среды (мальтеновой фракции). Особое внимание при модифицировании битума также уделяется адгезионным добавкам, которые благодаря своему химическому составу способны образовывать прочные связи с силанольными группами минерального материала, в результате чего происходит гидрофобизация его поверхности. Нами сделано предположение, что из-за присутствия реакционноспособных функциональных групп в составе адгезионных добавок модифицируется не только поверхность минерального материала, но и граница поверхности раздела дисперсионной среды и дисперсной фазы битума, что позволяет изменять его структурно-реологические свойства и тем самым повышать устойчивость к процессам термоокислительной деструкции. В связи с вышеизложенным представляло интерес провести экспериментальное исследование влияния адгезионных добавок, в составе которых присутствуют аминогруппы [10], фосфорсодержащие группы [11], а также композиция этих групп, на изменение коллоидной структуры битума и оценить возможность ее стабилизации к процессам термоокислительной деструкции.

Методы исследований. Реологическое поведение битумных композиций определяли методом ротационной вискозиметрии. Величину внутренней энергии активации вязкого течения ΔH_B определяли как производную в любой точке экспериментальной кривой $\lg(\eta) = f(1/T)$ в соответствии с уравнением [12]

$$\frac{\Delta H_B}{2,3R} = \frac{d \lg(\eta)}{d(1/T)} \quad (1)$$

Величину энтропии активации вязкого течения ΔS_B рассчитывали из уравнения Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B, \quad (2)$$

где ΔG_B – свободная энергия активации вязкого течения, рассчитанная из уравнения:

$$\eta = A_0 e^{\frac{\Delta G_B}{RT}}, \quad (3)$$

где η – эффективная вязкость, мПа·с; R – универсальная газовая постоянная; A_0 – предэкспоненциальный член, равный 10^{-1} мПа·с.

Кинетический расчет тепловых измерений проводили с использованием программного обеспечения NETZSCH Termokinetics. Величину энергии активации термоокислительной деструкции определяли методом ASTM E698 [13].

Запись ЯМР-спектров производилась на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой для ^1H – 500 МГц, ^{31}P – 202 МГц. В качестве внутреннего рецептора в случае ядер ^1H использовали сигнал CH_3Cl ($\delta = 7.27$ м.д.), для ядер ^{31}P химические сдвиги приведены «по умолчанию», т. е. без применения внутреннего стандарта. Обработку экспериментальных данных проводили при помощи программ XWIN-NMR 3.5.

Результаты и их обсуждение. С целью оценки структурных изменений, происходящих в коллоидной системе битума при его модифицировании адгезионными добавками различного химического строения, были изучены структурно-реологические свойства битумных композиций, в составе которых присутствуют аминогруппы (БКА), фосфорсодержащие группы (БКФ), а также их сочетание (БКАФ) и проведен сравнительный анализ с немодифицированным битумом (табл. 1). Концентрация модификаторов в битуме составляла 0,5 %. На основании анализа полученных данных видно, что введение модификаторов изменяет коллоидную структуру битума, о чем свидетельствует изменение значений структурно-реологических характеристик для модифицированных композиций. Величина статического предельного напряжения сдвига P_{k1} , характеризующего сопротивление материала приложенным деформациям, для БКА и БКАФ превышает значение P_{k1} немодифицированного битума в 1,85 раза, а для БКФ в ~ 3 раза. Рост значений P_{k1} свидетельствует о структурировании битума и, как следствие, возрастании когезионной прочности его структуры. Для модифицированного битума характерно более значительное проявление упругопластичных свойств – значения P_{k2} для БКА и БКАФ превышают в среднем в 3 раза значения P_{k2} немодифицированного битума, а для БКФ – в 2 раза. Величина напряжения P_m , вызывающего разрыв сплошности тела, для БКА превышает значения P_m битума в 2,3 раза, для БКФ и БКАФ – в 2,9 и 3,2 раза соответственно. Полученные результаты исследования позволили выявить наличие как общих тенденций, так и оценить различие во влиянии химической природы модификаторов на изменение коллоидной структуры битума. Установлено, что введение аминогрупп как в индивидуальном виде,

Т а б л и ц а 1. Структурно-реологические показатели битума и его композиций, Па

Показатель	Битум	БКА	БКФ	БКАФ
P_{k1}	235	435	690	435
P_{k2}	650	2090	1380	2160
P_m	1310	3050	3760	4230

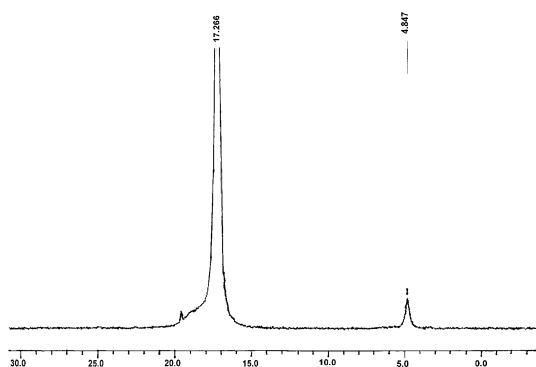


Рис. 5. Спектр ^{31}P ЯМР фосфорсодержащей добавки

формированию на их поверхности адсорбционных оболочек, препятствующих сближению, и образованию более однородной структуры дисперсной фазы. Пептизация асфальтенов приводит к повышению степени структурированности битума и, как следствие, более высоким значениям прочностных характеристик, определяемых показателями $P_{\kappa 1}$ и P_m , по сравнению со значениями для БКА и БКАФ, и величины энтропии активации вязкого течения ΔS_B для данных композиций (табл. 2).

Анализ структурно-реологических свойств и энергии активации вязкого течения немодифицированного и модифицированного битума (табл. 2) позволяет оценить эффективность действия структурно-механического барьера в результате формирования адсорбционных слоев органическими и неорганическими молекулами, а также их композицией на поверхности асфальтенов. Показано, что использование модификаторов приводит к росту значений энергии активации вязкого течения от 80 до 93–124 кДж/моль и параметра χ от 5,6 до 7–9,7, характеризующего прочность структурных связей. Установлено, что при сочетании amino- и фосфорсодержащих групп на поверхности частиц дисперсной фазы битума формируется структурированный слой, обладающий большей упругостью и механической прочностью, разрушение которого требует приложения больших деформаций, что обусловлено проявлением комплекса свойств, присущих индивидуальным компонентам. Информация о термической устойчивости модифицированного битума получена на основании сравнительного анализа результатов структурно-реологических свойств до и после термоокисления и с использованием метода ДТА. В табл. 3 представлены данные исследования реологического поведения композиции БКА после термоокисления в течение 1, 3 и 5 ч при температуре 163 °С. Показано, что после температурного воздействия система не теряет когезионную прочность – значение $P_{\kappa 1}$ не изменяется даже после 5 ч прогрева, однако наблюдается незначительная потеря упругопластичных свойств (на 290 Па), что связано с разрывом двойных $-\text{C}=\text{C}-$ связей в амине, и снижение прочности коллоидной структуры – значение P_m уменьшается на 350 Па, что обусловлено началом процесса увеличения количества асфальтенов вследствие перехода в них смол.

Т а б л и ц а 2. Значения прочности структурных связей и внутренней энергии активации вязкого течения битума и его композиций, кДж/моль

Показатель	Битум	БКА	БКФ	БКАФ
$\chi = P_m / P_{\kappa 1}$	5,6	7,0	5,4	9,7
ΔH_B	80	93	112	124
$T\Delta S_B$	73	86	104	117

Т а б л и ц а 3. Структурно-реологические показатели БКА после термоокисления, Па

Время нагрева, ч	$P_{\kappa 1}$	$P_{\kappa 2}$	P_m
1	435	2090	3050
3	435	2090	3050
5	565	1700	2700

Как было отмечено ранее, БКФ является более структурированной и, как следствие, более прочной по сравнению с композициями, в составе которых присутствует аминоксодержащая добавка, что в свою очередь оказывает существенное влияние на ее стабильность к процессам термо-

окислительной деструкции (табл. 4). Установлено, что после термоокисления БКФ даже в течение 10 ч существенных изменений в значениях структурно-реологических показателей не наблюдается, что, по всей видимости, связано с интенсификацией хемосорбционного взаимодействия фосфорсодержащих групп с реакционноспособными группами асфальтенов под действием температурного фактора и их дальнейшей пептизацией.

Т а б л и ц а 4. Структурно-реологические показатели БКФ после термоокисления, Па

Время нагрева, ч	$P_{\kappa 1}$	$P_{\kappa 2}$	P_m
3	587	1380	4230
5	587	1380	4230
10	587	1400	4190

В ходе термогравиметрических исследований установлено, что по термостабильности исследуемые композиции располагаются в ряду: БКАФ ~ БКФ > БКА > битум, на что указывает рост значений энергии активации термоокислительной деструкции от 190 до 307 кДж/моль (табл. 5). Максимальный модифицирующий эффект наблюдается при сочетании амино- и фосфорсодержащих групп, что объясняется синергетическим эффектом действия, проявляющимся в повышении структурирующего и термостабилизирующего действия для нефтяного битума.

Т а б л и ц а 5. Значения энергии активации термоокислительной деструкции битума и его композиций

Образец	$E_{акт}$ термоокислительной деструкции, кДж/моль
Битум	190
БКА	232
БКФ	290
БКАФ	307

Вывод. В ходе проведенного комплекса исследований установлено, что введение в битум адгезионных добавок, содержащих реакционноспособные по отношению к асфальтенам группы, способствует изменению его коллоидной структуры, что оказывает существенное влияние на процессы необратимых изменений, происходящих под действием кислорода воздуха и повышенной температуры. Максимальное замедление процессов термоокислительной деструкции оказывают добавки, в состав которых входят фосфорсодержащие группы как в индивидуальном виде, так и в композиции с аминогруппами, что является результатом их взаимодействия с асфальтенами битума.

Литература

1. Зайдуллин И. М. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, вып. 7. С. 1137–1142.
2. Гуреев А. А. Производство нефтяных битумов. М.: Нефть и газ, 2007.
3. Руденская И. М., Руденский А. В. Реологические свойства битумов М.: Высшая школа, 1967.
4. Юхневский П. И., Зеленковский В. М., Солдатов В. С. // Строительная наука и техника. 2011. №4. С. 25–27.
5. Прокопович В. П., Климовцова И. А. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2010. Т. 15, №4. С. 100–107.
6. Леоненко В. В., Сафонов Г. А. // Химия и технология топлив и масел. 2001. №5. С. 43–45.
7. Нептер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир, 1986.
8. Крутько Н. П., Опанасенко О. Н., Лукица О. В., Лобода Ю. В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 7. С. 1205–1208.
9. Опанасенко О. Н. // Междунар. науч.-практ. конф. «Проблемы повышения качества дорожного битума и асфальтобетонных покрытий»: Сб. науч. тр. М., 2007. С. 131–136.
10. ТУ ВУ 190512898.001-2012. Эмульгаторы «БЕЛЭМ». Технические условия.
11. БЕЛАД РЦ 190512898.001-2008 – СТБ 1463-2004.
12. Тагер А. А., Ботвинник Г. О. // Высокомолекул. соед. 1974. Т. (А) XVI, №6. С. 1284–1290.
13. ASTM E698 – 11. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method.

O. N. OPANASENKO, O. V. LUKSHA, O. L. ZHIGALOVA, N. P. KRUTKO, T. A. KOZINETS, V. M. CHERNETSKAYA

THE EFFECT OF CHEMICAL MODIFIERS' FUNCTIONAL GROUPS ON THE OIL BITUMEN THERMAL STABILITY

Summary

It has been established that introduction of adhesives, containing groups reactive towards asphaltens, into the bitumen causes its colloid structure change. This in turn affects the irreversible change processes caused by air oxygen and elevated temperature. Maximal deceleration of thermo-oxidative destruction processes is effected by additives containing phosphate groups, either individually or together with amino groups, as the result of their interaction with bitumen asphaltens.