

Низкое качество дорожных битумов, неудовлетворительная и недостаточная для условий России трещиностойкость, эластичность и адгезия – это одни из главных причин преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных асфальтобетонных покрытий. Постоянно возрастает уровень требований потребителя к качеству дорожных кровельных и других битумных материалов. В частности, поэтому уже в течение нескольких лет для строительства автомобильных дорог федерального значения соответствующим нормативным актом разрешено использовать только битумы, модифицированные полимерами. Также экономическим стимулом для производства высококачественных битумов стала и появившаяся возможность их экспорта, не облагаемого налогом. Так, европейские цены на битум сегодня почти в 2 раза выше российских. В рамках данной работы нами изучено влияние на эксплуатационные свойства окисленных битумов добавок α -олефинов и серной кислоты в условиях возможного их взаимодействия с компонентами битума. В качестве объекта исследования был выбран битум Нижнекамского НПЗ ОАО «Таиф-НК», основные характеристики которого описаны в таблице 1. В качестве добавок использовались α -олефины фракции C8, C12-C14, C16-C18, C20-C26, а также промышленные образцы побочных продуктов олигомеризации пропилена. Приготовление полимермодифицированных битумов осложнено из-за их трудной растворимости в битуме. Поэтому нами была предложена идея, в которой сам битум использовался в качестве среды для проведения сложных химических процессов. Приготовление модифицированного битума происходило по следующей последовательности. Необходимое количество дорожного битума разогревали до 140-150 °С и при тщательном перемешивании в битум вводили α -олефины. Далее в эту смесь при непрерывном перемешивании по каплям добавляли серную кислоту. Полученную смесь перемешивали в течение 60 минут постепенно понижая температуру до 100-120 °С. Таблица 1 -

Характеристика битума Нижнекамского НПЗ ОАО «Таиф-НК»	Наименование показателя	Значение
Глубина проникновения иглы при 25 °С, 0,1 мм	55	
Глубина проникновения иглы при 0 °С, 0,1 мм	28	
Индекс пенетрации	-1,0-+1,0	
Растяжимость при 25 °С, см	100	
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	56	
Температура хрупкости, °С	не выше минус 16,4	
Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 240	

Известно применение продуктов взаимодействия серной кислоты с тяжелыми нефтепродуктами, а также продуктов превращения кислых гудронов для различных целей. Так, асфол (материал для защиты магистральных трубопроводов от почвенной и электрохимической коррозии) получают путем взаимодействия битума или асфальта деасфальтизации гудрона пропаном с абсорбентом, получаемым в производстве бутадиена, изопрена, изобутилена, в присутствии серной кислоты при их определенном соотношении. Другими словами, для создания эффективного защитного материала используют отходы нефтепереработки,

решая при этом не только проблему защиты трубопроводов, но и важнейший вопрос утилизации остатков и защиты окружающей среды [1]. На рисунках 1-3 графически изображены зависимости малакометрических характеристик битума от молекулярной массы α -олефина в смеси, состоящей из 5% соответствующего α -олефина и 1% серной кислоты. Рис. 1 – Изменение температуры размягчения битума в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α -олефина Рис. 2 – Изменение пенетрации битума при 25°C в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α -олефина Рис. 3 – Изменение температуры хрупкости битума в зависимости от числа углеродных атомов в цепи α -олефина Выяснилось, что при увеличении молекулярной массы α -олефина до C14 происходит уменьшение температуры размягчения и увеличение пенетрации, а при дальнейшем удлинении цепи ситуация меняется: температура размягчения повышается, а пенетрация уменьшается. С увеличением молекулярной массы олефина температура хрупкости битумной композиции уменьшается. Влияние количества добавок на свойства исследуемого образца исследовали на примере фракции α -олефинов C20-C26. Концентрация α -олефина варьировалась от 1% до 8%, а концентрация серной кислоты оставалась постоянной (1%). При повышении количества C20-C26 от 1% до 5% температура размягчения битума повышалась по сравнению с исходным значением, а при дальнейшем увеличении – снижалась, то есть на кривой появлялся экстремум. На кривых зависимостей пенетрации и температуры хрупкости от количества добавки наблюдалась точка минимума при 5% добавки α -олефина. Дальнейшее увеличение количества α -олефина приводило к изменению свойств битума, характерное разжижению битума. На наш взгляд такое поведение характеристик битума связано с образованием новых химических соединений вследствие полимеризации α -олефина, уплотнения компонентов сырья и, возможно, их алкилирования и сульфирования в присутствии серной кислоты. Нами также было рассмотрено поведение битума при отдельном введении добавок α -олефина и серной кислоты. Первоначально исследовались смеси битума с 1, 3 и 5% α -олефинов фракции C20-C26 без введения серной кислоты. Данные по изменению малакометрических свойств по мере увеличения количества α -олефинов в битуме показали монотонный рост пенетрации, и снижение температур хрупкости и размягчения, что связано с разжижением исходного образца (распределением α -олефинов в масляной фазе). Введение серной кислоты в исследуемый битум в количестве от 1 до 3% показало, что по мере увеличения количества кислоты битум становится все более тугоплавким и хрупким (температура хрупкости повышается). Было отмечено, что только при совместном введении α -олефина и серной кислоты в исходный немодифицированный битум происходит улучшение адгезионных свойств – изменение адгезии от 3 до 1 балла по трехбалльной шкале при одновременном снижении температуры хрупкости битума. Этот факт интересен еще и тем, что

улучшение адгезии происходит за счет добавок кислого характера, хотя известно, что все адгезионные добавки, как отечественные (БП-3, БП-КСП, СОНДОР), так и зарубежные (AKZONOBEL Wetfix BE) носят основной характер. Очевидно, что увеличение сцепляемости связано с появлением компонентов реакции в битуме, которые благоприятно повлияли на адгезионные и морозоустойчивые свойства исследуемого образца. В последние годы исследователи в области физики и химии высокомолекулярных соединений все чаще используют различные методы радиоспектрометрии, к ним относятся и импульсный метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), достоинством которого является высокая чувствительность к очень слабым взаимодействиям в веществе и к их изменению в широком диапазоне частот, сравнительная простота экспериментальной техники [6]. Тяжелые нефтяные остатки представляют собой совокупность масел, смол и асфальтенов [4]. ЯМР-релаксометр фиксирует изменения, происходящие в структуре нефтяного сырья по мере его нагревания благодаря изменению протонной населенности и времен релаксации фаз масел, смол и асфальтенов [10]. Как и ожидалось, по мере увеличения температуры происходило увеличение времён спин-спиновой релаксации T2 трех фаз для всех образцов битумов, что свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности. Однако темпы роста этих фаз различны: наиболее восприимчивы к температуре масла, менее - смолы, а асфальтены остаются практически без изменений. Из этих экспериментов можно заключить, что масла и смолы, связываясь с малоподвижными асфальтенами, образуют ассоциаты, а при нагреве эти межмолекулярные связи нарушаются, высвобождая масла более подвижные фазы. Количественно в исходном битуме преобладают смолы 62%, тогда как масляная фаза составляет лишь 7 %. По мере нагревания переход смол в масла происходит интенсивнее, чем переход асфальтенов в смолы и в масла. Такой сравнительно легкий переход фаз друг в друга (т.е. образование и разрушение ассоциатов) свидетельствует о превалировании межмолекулярных связей между ними по сравнению с химическими (ковалентными) связями [10]. Введение 5% α -олефинов фракции C8 и 1% серной кислоты повлияло на свойства исходного битума двояко: до достижения примерно до 70°C времена релаксации всех трех фаз были ниже соответствующих показателей исходного немодифицированного образца, а после, наоборот, стали превышать первоначальные значения. То есть при относительно низких температурах каталитический комплекс «связывает» наиболее подвижные масляную и смоляную фазы, а при высоких температурах, наоборот, разжижает. Данный факт на малакометрических показателях выявлен наличием экстремума. Введение модификаторов привело к изменению населенности фаз протонами, а именно: произошло снижение асфальтеновой фазы на 10% и увеличение масляной фазы на 20-30% по сравнению с исходным битумом и что α -олефин и возможные продукты его реакции концентрируются в

диспергирующей среде. Другими словами, за счет деструкции ассоциатов смолы и асфальтены переходят в масляную часть, а α -олефины и возможные продукты реакции накапливаются в масляной фазе. Изменения свойств битума при модификации объясняются не только влиянием α -олефина, но и серной кислоты, так как в присутствии кислоты помимо реакции полимеризации протекают еще и реакции сульфирования и алкилирования олефином ароматических фрагментов битума образуются новые связи между ароматическими фрагментами образца. Другими словами кислота способна химически взаимодействовать в матрице битума. ЯМР – релаксометр показал, что для образца, модифицированного только серной кислотой населенность протонами фазы масел 32%, что на 25 % больше, чем в исходном битуме, а асфальтеновой фазы 19% - это на 12% меньше по сравнению с исходным битумом. Показания времен релаксации компонентов образца битума, модифицированного только серной кислотой, монотонно возрастают, однако имеют значения ниже соответствующих показателей для всех трех фаз по сравнению с исходным битумом, что говорит о структуризации, за счет чего каркас образца становится более жестким и хрупким. Показания населенности протонами говорят о том, что при введении серной кислоты в исходный битум в образце образуются более крупные молекулы смол и масел из-за ассоциации, сульфирования и алкилирования, причем, чем больше молекулярная масса компонента, тем труднее серная кислота действует на него. Из полученных вышеуказанных данных можно сделать вывод, что при низких температурах действие серной кислоты на исходный битум в каталитическом комплексе α -олефина и кислоты преобладает над влиянием α -олефина, а при высоких температурах наоборот, α -олефин активнее, чем кислота. Также оказалось, что серная кислота способствует реакциям сульфирования и алкилирования масляной фазы, а асфальтены и смолы подвергаются химическому воздействию: они разрушаются и уплотняются, а их количество становится меньше в пользу масел. Сопоставление результатов ЯМР-исследований смесей битумов с добавлением α -олефинов различной молекулярной массы показало, что время релаксации компонентов битума с добавкой C20-C26 по сравнению с исходным битумом и битумом, модифицированным α -октеном возрастает интенсивнее и превышает показатели времени релаксации легких фаз. При модификации битума добавками фракции олефинов C20-C26 актуально такое же поведение, что и для образца с α -олефином фракции C8, однако заметно более значительное повышение подвижности фаз битума из-за реструктуризации первоначальных ассоциатов исходных фаз следствием чего становится заметное увеличение температуры размягчения, уменьшение пенетрации и температуры хрупкости и адгезии битума. В изученных нами условиях лучшие эксплуатационные параметры показал битум, модифицированный 5% α -олефинов фракции C20-C26 и 1% серной кислоты. При данной модификации

произошло увеличение температуры размягчения на 18°C, уменьшение пенетрации на 4 единицы и снижения температуры хрупкости на 6,3°C, кроме того отмечено улучшение адгезионных свойств и морозоустойчивости битума. Такое явление, на наш взгляд, связано с протеканием в матрице битума сложных химических процессов и структурных изменений.