

Р. М. Гадельшин, Д. А. Ибрагимова, Р. Р. Закиева,
Я. И. И. Абдельсалам, С. М. Петров

МОДИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ключевые слова: битум, кислородсодержащий, соединение, модификатор, сополимер, этилен.

Установлены закономерности изменения структурно-группового состава, концентрации парамагнитных центров, микроструктуры битума, модифицированного смесью карбоновых кислот с многоатомными спиртами и сополимером этилена с винилацетатом. Определены оптимальные содержания кислородсодержащих соединений с сополимером этилена и с винилацетатом в составе модификаторов с целью улучшения адгезионных, упруго-деформационных и низкотемпературных свойств битума. Разработаны составы модификаторов для битумов дорожного назначения, улучшающих их основные эксплуатационные характеристики.

Keywords: bitumen, oxygenate, modifier, copolymer, ethylene.

The regularities of changes in the structural-group composition, the concentration of paramagnetic centers, the microstructure of modified bitumen mixture of carboxylic acids with polyhydric alcohols and ethylene vinyl acetate. The optimum content of oxygenated compounds with a copolymer of ethylene with vinyl acetate in the composition of modifiers to improve adhesion, the elastic-deformation and low temperature properties of bitumen modifiers .. Compositions of bitumens for road purpose of improving the basic operational characteristics.

В настоящее время предъявляются повышенные требования к деформационной устойчивости битумов, используемых в дорожном строительстве, связанных с ростом интенсивности движения и повышением грузоподъемности транспортных средств [1]. Регулирование структурно-группового, дисперсного состава дорожных битумов варьированием технологических параметров при окислении нефтяного остатка не позволяет получить вяжущий материал с приемлемым уровнем адгезии и деформационной стойкости к высоким нагрузкам [2]. Одним из способов решения этой задачи является введение в окисленный битум поверхностно-активных веществ с полимерными материалами [3, 4]. Вместе с этим известные адгезионные добавки «Dinogam», «Polirgam», БП-КСП, «Адгизол», «Дорос», «АМДОР» имеют ряд недостатков: дороговизна, термическая неустойчивость, вредное воздействие на организм человека и окружающую среду. Полимерные добавки, широко применяемые в практике США и Европы, предназначенные для остаточных битумов, оказывают не всегда положительное влияние на окисленные битумы, произведенные в России, а их совмещение порой представляют собой сложную техническую задачу.

В статье приведены результаты исследований, направленных на разработку модификаторов для основных пород каменных материалов, сочетающих в себе свойства известных адгезивов и полимерных добавок, улучшающих упруго- деформационные показатели битумов, на базе доступных и экологически чистых источников сырья.

Известно [4, 5], что высокомолекулярные кислоты широко применяются в качестве адгезионных добавок, исходя из этого были выбраны высокомолекулярные непредельные карбоновые кислоты, многоатомные спирты, высокодисперсные частицы оксида марганца. Введение в состав модификатора оксида марганца объясняется его катализирующим действием при взаимодействии карбоновых и гидроксильных групп. Высокие

адгезионные свойства вяжущих будут обеспечиваться введением в их состав большого количества кислородсодержащих групп, способные образовывать ассоциативные водородные, связи с поверхностью минерального материала. В качестве полимерной добавки, улучшающей адгезионные и упруго-деформационные, прочностные свойства битума был выбран сополимер этилена с содержанием винил ацетатных групп 7-10%мас., обладающий комплексом желательных свойств для дорожного битума: высокой адгезией, ударопрочностью и гидроизоляцией, химической стойкостью к антигололёдным системам, физиологической безвредностью и низкой стоимостью. Для испытаний был использован битум марки БНД 90/130, обладающий плохим сцеплением с поверхностью минерального материала, что соответствует контрольному образцу №3 (табл. 1). Приготовление модифицированного битума осуществлялось с помощью планетарного смесителя, снабженного термостатированной емкостью с мешалками. С целью получения однородной композиции в обезвоженный битум, нагретый до температуры 100⁰С, вводили в заданном количестве компоненты модификатора, в том числе мелко измельченный сополимер. Далее температуру смеси доводили до 150⁰С с интенсивным перемешиванием в течение 30-40 мин.

Для оценки качественного содержания структурных фрагментов в битуме был использован метод инфракрасной спектроскопии [6]. Полосы поглощения спектров в интервале частот от 500 см⁻¹ до 1780 см⁻¹, полученных с помощью ИК Фурье спектрофотометра «Vector», дают качественную информацию о присутствии преобладающих типов структурных групп в битумах.

Данные о расположении атома кислорода в соединениях модифицированного битума, свидетельствуют о высоком присутствии карбонильных структур 1706 см⁻¹, расположенных преимущественно в метиленовой группе 1460 см⁻¹, при этом связанных водородной связью, что в значительной

степени обуславливает ассоциацию смол и асфальтенов. Отметим появление широкой полосы, соответствующей сложнотермическим группам $1190-1070\text{ см}^{-1}$ [160]. Интересно подчеркнуть, что присутствующая в спектре для исходного битума полоса поглощения в области 1680 см^{-1} относится к карбонильным группам, не связанным водородной связью, например, диарилкетон; их количество значительно меньше карбонильных групп модифицированного битума. Напротив широкая линия от 3200 см^{-1} до 3450 см^{-1} , говорит о наличии гидроксильных групп, связанных водородной связью, как видно полоса поглощения в этой области для модифицированного битума несколько меньше, т.е. дополнительно происходит процесс этерификации и по хинонным и асфальтеновым группам расположенным в одном ароматическом кольце или в соседних периферийных положениях конденсированной циклической системы (1, 2) (рис.1).

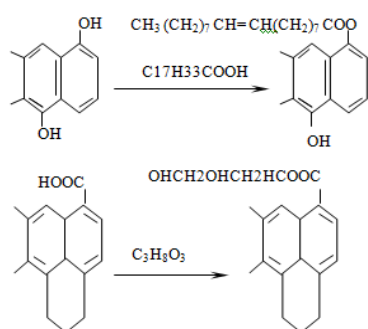


Рис. 1 – Процесс этерификации по хинонным и асфальтеновым группам

В литературе отводится определенная роль в формировании надмолекулярных структур высокомолекулярных соединений в битумах свободным радикалам [6, 7]. С этой позиции с помощью метода электронного парамагнитного резонанса, на приборе РЭ-1306, исследовались парамагнитные центры полученных образцов битумов.

Так, концентрация парамагнитных центров модифицированных битумов значительно снижается (до 30% и больше) по сравнению с исходным, что предопределено склонностью асфальтенов к ассоциации с полимерной добавкой, в известной мере это способствует «стабилизации» надмолекулярных образований [7]. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными [8], где показывается зависимость концентрации парамагнитных центров от количества гетероатомных соединений, особенно кислородных, которые, по-видимому, в нашем случае имеют хиноидную структуру. Необходимо также отметить, что порфириновые комплексы являются достаточно стойкими соединениями, хотя, исходный образец битума обладает более высокой интенсивностью сигнала $I_{VO^{2+}}$ по сравнению с модифицированным образцом (рис. 2). В первую очередь это связано с тем, что порфирин-подобные ванадиевые комплексы в пачечной организации асфальтенов могут, располагаются как между слоями, так и во внутренних дефектах самих монослоев [8]. Комплексы первого типа в условиях модификации в результате разрыхления надмолекулярных структур

разрушаются и перестают быть парамагнитными, а комплексы с внутрислойным размещением, являясь более устойчивыми, сохраняются.

Резюмируя вышеизложенное, действие модификатора заключается в необратимых реакциях его компонентов, а также в вовлечении соединения битума в эти превращения. Таким образом, улучшение физико-химических свойств вяжущего обеспечивается не только вовлечением дополнительных активных функциональных групп и полимерного составляющего, которые со временем в рядовом случае претерпевают изменения и теряют свои положительные свойства, а главным образом за счёт изменения непосредственно структурно-группового и химического состава битума. В свою очередь, качество модифицированного битума во многом зависит не только от свойств и реакционной способности составляющих компонентов модификатора, но и от способа их совмещения.

Для визуальной оценки распределения сополимера в битуме, были проведены исследования микроструктуры образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Сканирование поверхности образцов осуществлялось на приборе РЭМ-100Y.

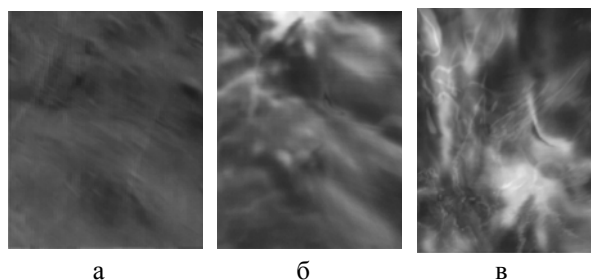


Рис. 2 – Микрофотография: а) битума, б) битум модифицированный образец № 1, в) битум модифицированный образец № 2

При введении модификатора в окисленный битум частицы сополимера абсорбируют часть мальтеновой фракции, с образованием пространственной полимерной структуры [9]. Что происходит за счет ассоциативных связей между кислородсодержащими фрагментами модификатора и имеющимися структурными хинонными и асфальтеновыми фрагментами битума. Таким образом, обеспечивается стабильность модифицированной системы, при этом улучшаются адгезионные и упруго-деформационные, прочностные показатели битума.

Согласно полученным данным по физико-химическим свойствам модифицированных битумов (табл. 1) при оптимальном соотношении олеиновой кислоты и глицерина образец 5 в количестве 2%мас. по показателю «адгезия вяжущего» соответствует контр.обр.№1, при этом значительно улучшаются низкотемпературные свойства и изменение температуры размягчения после прогрева. При других соотношениях компонентов (образцы 2, 4), полученные модификаторы улучшают адгезию битума до контр. обр.№2, главным образом, за счет присутствия сополимера этилена с винилацетатом, при этом максимальный эффект достигается при

введении модификатора в больших количествах 3-8%мас. При этом $T_{разм}$ находится в прямой зависимости от количества вводимого сополимера и достигает 60°C при 3%мас., образец 13. Вместе с этим

P_{25} и D_{25} имеют экстремальную зависимость, достигая максимальных значений при минимальном содержании EVA соответственно $120 \times 0,1 \cdot 10^{-1}$ мм и более 100 см, образец 2.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики модифицированных битумов

Модифицированный битум	Пенетрация, 0,1 мм		Температура, °C			Растяжимость, см		Изменение $T_{разм}$ после прогрева, °C	Адгезия, контр.обр.№
	25°C	0°C	Размягчения	хрупкости	вспышки	25°C	0°C		
Исходный битум	120	20	45	-15	230	>100	4,5	5,0	3
Образец 1	120	24	45	-16	230	>100	5,0	4,5	3
Образец 2	125	32	44	-26	230	>100	5,2	4,5	2
Образец 3	140	42	43	-32	240	>100	5,0	4,0	1
Образец 4	110	25	45	-17	240	>100	4,5	3,8	2
Образец 5	100	36	45	-24	245	98	7,0	1,2	1
Образец 6	92	38	48	-28	245	87	8,5	0,5	1
Образец 7	95	22	48	-22	240	96	6,0	3,4	2
Образец 8	90	28	56	-27	245	80	9,6	2,5	1
Образец 9	91	36	46	-24	245	75	12,0	1,6	1
Образец 10	96	24	44	-21	250	54	5,6	1,2	2
Образец 11	110	18	48	-16	250	80	3,8	1,6	2
Образец 12	80	18	52	-18	260	65	3,5	0,8	2
Образец 13	68	15	56	-14	260	40	2,0	0,2	2
Норма для битума марки БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90	91-130	не менее 28	не менее 43	не более -17	не менее 230	не менее 65	не менее 4,0	не более 5	-

Наибольший положительный эффект связан с оптимальным соотношением жировой композиции и глицеринового гудрона с сополимером (например, образец 6), в нем происходит улучшение низкотемпературных и адгезионных свойств, так, $T_{хр}$ снижается от -15 до -28°C, сцепляемость с минеральным материалом соответствует показателям контр.обр.№1, остальные показатели соответствуют значениям ГОСТ 22245-90 на дорожный битум марки БНД 90/130.

В результате проведенных исследований установлено, что выбранные органические соединения вступают в реакции этерификации, в том числе с вовлечением углеводов битума, в результате увеличивается содержание сложноэфирных и гидроксильных групп, при этом структура модифицированного вяжущего представляет собой двухфазную систему, в которой частицы сополимера образуют пространственную полимерную структуру с меньшим содержанием парамагнитных центров, что указывает на долговечность битума. С учетом результатов исследований определены оптимальные содержания кислородсодержащих соединений с сополимером этилена с винилацетатом в составе модификаторов с целью улучшения адгезионных,

упруго-деформационных и низкотемпературных свойств битума.

Литература

1. Дорожное хозяйство России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL <http://www.rosavtodor.ru/information> (дата обращения 10.01.2010).
2. Ипполитов Е.В. и др., ХТТМ. 2000.№ 4.С.13.
3. Басова С.П., Леоненко В.В., Сафонов Г.А., Нефтепереработка и нефтехимия. 2001.№2.С.19.
4. Поконова Ю.В., Нефтяные битумы. Скт.Пет.: Санкт-Петербургская издательская компания «Синтез».2005.154с.
- 5.Руденский А.В., Автомобильные дороги. 1993.№4.С.15.
6. Ремизов А. Б. ,Казань: Институт химико-технологический им. С. М. Кирова.1985.20с.
7. Унгер Ф.Г. и др., М.: Наука.1985.197с.
8. Посадов И.А., Поконова Ю.В. , Журнал прикладной химии. 1974.№11.С.2533.
9. Гохман Л.М., М.: Информавтотдор.2002.111с.
- 10.Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.// Вестник Казанского технологического университета//. 2013, Т. 16. № 3. С. 217-221.
11. Абдрафикова И.М., Рамазанова А.И., Каюкова Г.П., Вандюкова И.И., Петров С.М., Романов Г.В.// Вестник Казанского технологического университета. //2013. Т. 16. № 7. С. 237-242.

© Р. М. Гадельшин – бакалавр гр 4111-44 КНИТУ; Д. А. Ибрагимова – канд. хим. наук, доц. каф. ХТПНГ КНИТУ, khalidina@mail.ru; Р. Р. Закиева – бакалавр гр 4111-44 КНИТУ; Я. И. И. Абдельсалам – асп. каф. ХТПНГ КНИТУ, sailor013@mail.ru; С. М. Петров – канд. техн. наук, каф. ХТПНГ КНИТУ, psergeim@rambler.ru.

© R. M. Gadelshin - student KNRTU, gadelshin.ruslan1@yandex.ru; D. A. Ibragimova - associate professor of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing Department KNRTU, khalidina@mail.ru; R. R. Zakieva - student of KNRTU; Zakieva.raikhan@rambler.ru; Ya. I. I. Abdelsalam - post-graduate student of KNRTU, sailor013@mail.ru; S. M. Petrov - associate professor of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing Department KNRTU, psergeim@rambler.ru.