

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Губайдуллина А.М.
Муллахметов Н.Р., Фаттахов Д.Ф., Галиев А.А., Идрисов М.Р.
Бадретдинов Р.Ш., Файзрахманов А.Т.

Казанский государственный технологический университет, г. Казань
Научно-технологический центр «Природные битумы»
ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань

Проблема повышения качества и долговечности, эксплуатирующихся в атмосферных и подземных условиях битумных материалов приобретает особую актуальность в современных условиях, характеризующихся увеличением энергетических, материальных и трудовых затрат особенно при строительстве и эксплуатации зданий, сооружений, мостов и трубопроводов.

Современная насыщенность рынка кровельных материалов отечественными и импортными аналогами требует от производителей высокой конкурентоспособности выпускаемой продукции по всем показателям. В связи с этим разработка технологий композиционных битумных материалов различного назначения с целью получения кровельных и гидроизоляционных материалов с заданными свойствами является актуальной народнохозяйственной задачей.

Известно, что в процессе старения битумов происходит структурно-фазовый переход, связанный с изменением их группового химического состава и дисперсности, что приводит к снижению реологических свойств. При этом битумы из структурного типа золь-гель переходят в структурный тип гель, вследствие уменьшения растворяющей способности дисперсионной среды /1-2/. Вследствие старения битума понижается пластичность, увеличи-

вается хрупкость кровельного покрытия, что приводит к необходимости замены старого материала на новый. В этом случае оптимальное решение вопроса возможно при применении вторично использованного битума (ВИБ). Создание на основе ВИБ и товарных марок битумов новых технологий производства битумных материалов, попутно решает проблемы экологической и экономичной утилизации.

Основная задача регенерации отработанного битума заключается в восстановлении дисперсности путём создания требуемого баланса межмолекулярных связей в системе. Наиболее рациональный способ решения этой задачи заключается в введении регенерирующих добавок-пластификаторов. Эти добавки должны оказывать комбинированное воздействие на отработанный битум – пластифицировать его и, одновременно, структурировать. Другими словами, полимерные добавки должны обеспечить восстановление соотношения объёмов дисперсной фазы и дисперсионной среды, увеличивая при этом степень дисперсности системы за счёт образования мелких дисперсных частиц (необходимость достижения двух взаимоисключающихся свойств битумов – пластичности и структурно-механической прочности). Эффективность комбинированной добавки достигается за счёт синергетического эффекта, т.е. неаддитивности эффективности действия совокупности компонентов полимерного модификатора.

Кровельные и гидроизоляционные материалы предназначены для устройства верхнего элемента покрытия – кровли, изоляции мостов и трубопроводов, предохраняющие сооружение и конструкции от проникновения атмосферных осадков и агрессивных сред. В процессе эксплуатации кровельные и гидроизоляционные материалы (КГМ), материалы из которых они изготовлены, многократно подвергаются увлажнению и высушиванию, замораживанию и оттаиванию в водонасыщенном состоянии, температурным деформациям, ветровым нагрузкам, а также воздействию прямого солнечного излучения и агрессивных по отношению к некоторым КГМ кислорода и озона воз-

духа, от чего битум-полимерный материал (БПМ) разрушается быстрее других конструктивных элементов здания и сооружений.

Чтобы достаточно долго и безотказно выполнять свои функции в столь агрессивных условиях КГМ должны обладать одновременно совокупностью следующих свойств: водо-, морозо-, свето- и теплостойкостью, быть достаточно прочными, устойчивыми к воздействию агрессивных сред.

Решением в сложившейся ситуации является разработка и синтез серии полифункциональных модификаторов («ПФМ - 07»), обладающих всем рядом выше перечисленных свойств. Продление срока службы, тем самым сокращение затрат на КГМ можно реализовать, изменяя структуру органических вяжущих материалов путем введения специально подобранных полимерных модификаторов в соответствии с их химической природой и реакционной способностью непосредственно в условиях эксплуатации в строительстве /3/.

Данная работа является результатом исследования вторично используемого и нефтяного строительного битума и компаундов на их основе с целью практической реализации идеи о создании модифицированных КГМ, применяемых в строительстве зданий, сооружений, мостов и магистральных трубопроводов.

Объектами исследований являлись образцы двух типов битумных материалов: вторично используемый битум (ВИБ), нефтяной строительный битум марки БН 90/10 и компаунды на их основе.

В качестве полимерных материалов были использованы реактопласт получаемый сополимеризацией алкенилароматических углеводородов - термопластичные смолы (ТПС) /4/, содержащихся во фракциях $C_8 - C_{10}$ и сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ).

Выбор в качестве одного из полимеров СЭВ обусловлено рядом его ценных свойств: высокой ударпрочностью, стойкостью к растрескиванию при низких температурах, хорошей адгезией как к металлическим, так и к бетонным поверхностям, безвредностью и относительно низкой стоимостью.

В качестве растворяющих агентов использованы следующие раствори-

тели: масло растительного происхождения, относящийся к классу полувысыхающих масел (ПВМ) и фракция линейных α -олефинов, которые являются продуктами производства линии олигомеров /4/.

Анализ ранее проведённых исследований /5/, позволил определить компонентный состав «ПФМ 1» (70% мас. ТПС + 30% мас. ПВМ), компоненты перемешивались в течении 15-20 мин при 100-120°C; «ПФМ 3» («ПФМ 1» + 20% мас. СЭВА) и «ПФМ 5» («ПФМ 3» + фр. α – олефина C₂₀-C₂₆).

Исследуемые образцы являются сложными многокомпонентными НДС (табл.1). По данным группового химического состава изучено распределение добавок в дисперсной системе битумов (ВИБ и строительного битума марки БН 90/10) и компаундах на их основе.

Таблица 1 - Групповой химический состав ВИБ и БН 90/10 и продуктов их модификации

Компонентный состав БПВ, % мас.	Содержание компонентов ССЕ, % мас.			
	масла	смолы бензольные	смолы спирто-бензольные	асфальтены
ВИБ	34,9	15,8	11,8	37,5
ВИБ+15% «ПФМ 3»+10% ПВМ	27,4	17,2	24,7	30,7
БН 90/10	24,3	25,4	15,6	34,7
БН+5% «ПФМ 1»+5% ПВМ	22,6	23,7	18,1	35,6
БН+10% «ПФМ 3»	27,0	21,1	16,5	35,4
БН+10% «ПФМ 5»+5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	32,9	21,9	11,6	33,6

Одной из первых задач при определении группового химического состава ВИБ и продуктов его модификации, явилось оценка влияния каждого из компонентов пакета «ПФМ 3» (как наиболее оптимального, с точки зрения достижения улучшенных физико-химических свойств КГМ на его основе) на изменение группового химического состава ВИБ и его взаимосвязь с основными свойствами кровельного и гидроизоляционного материала (КГМ), которые представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Компонентный состав и некоторые физико-химические свойства КГМ на основе ВИБ

Компонентный состав, % масс. и наименование показателей	Образцы КГМ					ГОСТ 30693-2000
	ВИБ	100	97	91	87	75
СЭВ	-	3	-	-	-	ГОСТ Р 51164-98
ТПС	-	-	9	-	-	
ПВМ	-	-	-	13	10	
«ПФМ 3»	-	-	-	-	15	
1. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	52	90	93	80	107	100
2. Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	105	108	112	87	95	-
3. Гибкость на брусе Ø 10 мм, °С	-3	-4	-2	-8	-17	-15
4. Теплостойкость в течение 2 часов, °С	103	105	108	83	93	85
5. Разрывная сила при растяжении, кгс	60	65	70	35	85	30

Введение пакета «ПФМ-3» с ПВМ увеличивает содержание бензольных и спирто-бензольных смол (табл. 1), которые изменились с 15,8 до 17,2 и 11,8 до 24,7 %мас. соответственно. Таким образом, при модификации ВИБ пакетом «ПФМ- 07» наибольшему количественному изменению подверглись бензольных и спирто-бензольных смолы ВИБ, что положительно повлияло на изменение физико-химических свойств КГМ на его основе, а именно удалось достичь и, в некоторых случаях превысить, показатели ГОСТ 30693-2000 «Мастики кровельные и гидроизоляционные», ГОСТ 30547 – 97 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные», ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные», а именно: температура гибкости на брусе R=5 мм уменьшилась с -3 до -17 °С, относительное удлинение при разрыве увеличилось с 52 до 107 %..

Анализ полученных результатов (табл. 1) свидетельствует о том, что при модификации ВИБ происходит монотонное снижение масел и асфальтенов (34,9 до 27,4 и 37,5 до 30,7 %мас. соответственно), при значительном

увеличении суммарного количества смол (от 27,6 до 41,9 % мас.) в БПВ и это приводит к увеличению соотношения сложных структурных единиц и дисперсионной среды с 1,87 до 2,65.

При введение пакета «ПФМ 3» в компаунд ВИБ с ПВМ в сложных структурных единицах происходит перестройка – снижается доля ядра и увеличивается доля сольватной оболочки (с 57,6 до 42,3 и с 42,4 до 57,7 % мас. соответственно), за счет компонентов как внутренней, так и периферийной частей сольватной оболочки.

Анализ полученных экспериментальных данных (табл. 4.3 и рис. 4.3) по определению группового химического состава строительного битума марки БН 90/10 и продуктов его модификации показывает, что по сравнению с ВИБ у БН 90/10 ниже содержание масел (табл. 1), но в 1,5 раза выше суммарное содержание смол (Сб + Сп-б). Содержание асфальтенов тоже ниже чем у ВИБ (34,7 против 37,5 % мас.), но повышенное содержание суммарных смол (Сб + Сп-б около 41 % мас.) приводит к более высокому соотношению сложных структурных единиц и дисперсионной среды (1,87 против 3,11 % мас.). В соответствии с этими фактами находятся и показатели температур размягчения ВИБ и БН 90/10 (105 и 88°С соответственно), что является косвенной характеристикой более окисленной структуры ВИБ, вследствие его эксплуатации на участках кровельных покрытий в течении 10 – 15 лет.

В составе сложных структурных единиц (табл. 1) толщина сольватной оболочки выше у БН 90/10, за счёт большего содержания компонентов как внутренней, так и периферийной частей сольватной оболочки.

Необходимо отметить, что методика оценки изменений группового химического состава строительного битума марки БН 90/10 и продуктов его модификации неразрывно связана с изменением физико-химических свойств КГМ на его основе, которые представлены в табл. 3

Таблица 3 – Компонентный состав и некоторые физико-химические свойства КГМ на основе БН 90/10

Компонентный состав, % масс. и наименование показателей	Образцы КГМ								ГОСТ 30693-2000
									ГОСТ 30547-97
БН 90/10	100	98	95	92	92	90	90	85	ГОСТ Р 51164-98
СЭВ	-	2	-	-	-	-	-	-	
ТПС	-	-	5	-	-	-	-	-	
ПВМ	-	-	-	8	-	5	-	-	
фр. С ₂₀ -С ₂₆	-	-	-	-	8	-	-	10	
«ПФМ 1»	-	-	-	-	-	5	-	-	
«ПФМ 3»	-	-	-	-	-	-	10	-	
«ПФМ 5»	-	-	-	-	-	-	-	5	
1. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	58	60	50	55	53	107	110	115	100
2. Температура размягчения по КиШ, °С, не ниже	88	90	93	79	77	86	102	99	-
3. Гибкость на брусе Ø 10 мм, °С	-10	-13	-6	-12	-11	-15	-16	-18	-15
4. Теплостойкость в течение 2 часов, °С	85	87	89	75	74	85	100	97	85
5. Разрывная сила при растяжении, кгс	56	61	68	40	42	76	78	80	30

Анализ изменения физико-химических показателей КГМ и группового химического состава БПВ на основе БН 90/10 показывает, что, как указывалось выше, добавки СЭВ и ТПС к БН 90/10 незначительно изменяет групповой химический состав битума, о чём свидетельствует и незначительное изменение физико-химических свойств КГМ с участием этих добавок (табл. 3).

При введении пакета «ПФМ 1» и ПВМ, происходит относительное увеличение внутренней части сольватной оболочки (содержание Сп-б увеличилось с 15,6 до 18,1 % мас.), за счёт чего достигается улучшение низкотемпературных свойств КГМ (снижение температуры гибкости на брусе R=5 мм от -10 до -15°С).

Введение же пакета «ПФМ 3» сопряжено с количественным увеличением всей мальтеновой части битума: содержание масел увеличивается с 24,3 до 27,0 и спирто-бензольных смол с 15,6 до 16,5 % мас. соответственно. Незначительное же количественное снижение содержания бензольных смол не привело к существенному ухудшению физико-химических показателей КГМ, а именно рабочий интервал, при модификации БН 90/10 пакетом «ПФМ 3» значительно расширился (102 до -16 °С).

Аналогично, при модификации БН 90/10 пакетом «ПФМ 5» и фр. С₂₀-С₂₆ содержание масел увеличивается с 24,3 до 32,9 % мас. достигается улучшение низкотемпературных свойств КГМ (показатель температуры гибкости на брусе снижается с -10 до -18°С).

Как указывалось выше, повышение требований к эксплуатационным свойствам окисленных битумов (строительный битум марки БН 90/10 и ВИБ) при значительном расширении их производства требует более глубокого изучения их химического состава и характера изменений, происходящих в процессе модификации различного битумного сырья. Учитывая особенности физико-химических свойств, наиболее приемлемым методом анализа битумов оказалась ИК-спектроскопия (ИКС).

Регистрацию ИК-спектров и определение структурно-группового состава исследуемых объектов проводили на ИК спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, ближней ИК области 4000-400 см⁻¹.

Строение компонентов дисперсной системы ВИБ и БН 90/10 и продуктов их модификации оценивали по данным ИК спектроскопии (табл. 4 и б).

Для характеристики строения компонентов по полученным величинам интенсивностей рассчитывали спектральные соотношения:

алифатичность (Ал) - доля парафиновых фрагментов по отношению к ароматическим- $(\text{CH}_2 + \text{CH}_3) / \text{C} = \text{C}_{\text{аром}}$

разветвленность (Раз) парафиновых структур $\text{CH}_3 / \text{CH}_2$ - отношение содержания метильных и метиленовых групп.

доля карбонильных групп по отношению к ароматическим группам

$(C=O)/C=C_{\text{аром}}$ в кислотах,

доля карбонильных групп в сложных эфирах $-(C=O)/C=C_{\text{аром}}$;

доля карбонильных групп $(C=O)/C=C_{\text{аром}}$ в амидах;

доля сульфоксидных групп $(S=O)/C=C_{\text{аром}}$;

Анализ полученных экспериментальных данных по определению структурно - группового состава ВИБ и продуктов его модификации (табл. 4) показывает, что при введении пакета «ПФМ 3» и ПВМ, происходит увеличение алифатичности с 2,6 до 3,0 и снижение значений разветвлённости с 5,0 до 3,2, вероятно, из-за ароматической природы ТПС. Наряду с S=O-группами и C=O-группами в кислотах появляется поглощение C=O-групп в эфирах. Таким образом, добавка СЭВ к ВИБ приводит к незначительному увеличению ароматичности и окисленности средней молекулы ВИБ.

Алифатичность масел связана с парафиновыми углеводородами и парафиновыми цепями в циклических молекулах. При анализе структурно-группового состава выделенных компонентов (масел, смол и асфальтенов) ВИБ и продуктов его модификации, не было выявлено существенного влияния на строение масел ни одной из одиночных добавок к ВИБ, включая и пакет «ПФМ 3» и ПВМ.

Таблица 4 - Структурно - групповой состав ВИБ и продуктов его модификации

№ п/п	Компонентный состав БПВ, % масс.	Ал	Раз	SO	c=о кислоты	c=о эфиры
1	2	3	4	5	6	7
Образцы БПВ						
1	ВИБ	2,6	5,0	0,9	0,6	-
2	ВИБ+15% «ПФМ 3»+ 10% ПВМ	3,0	3,2	0,9	0,9	2,7
масла						
1	ВИБ	10,8	3,2	1,4	-	-
2	ВИБ+15% «ПФМ 3»+ 10% ПВМ	10,0	3,1	1,3	-	-
бензольные смолы						

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7
1	ВИБ	3,2	4,8	0,6	1,1	-
2	ВИБ+15% «ПФМЗ»+ 10% ПВМ	2,6	3,0	0,8	1,0	0,6
спирто-бензольные смолы						
1	ВИБ	2,6	6,2	1,1	1,5	0,4
2	ВИБ+15% «ПФМЗ»+ 10% ПВМ	2,5	2,8	0,8	0,9	0,6
асфальтены						
1	ВИБ	1,3	6,9	0,7	0,7	-
2	ВИБ+15% «ПФМЗ»+ 10% ПВМ	1,3	11,1	0,6	0,7	0,3

Добавка к ВИБ пакета «ПФМЗ» и ПВМ незначительно уменьшает долю парафиновых структур спирто-бензольных смол, причем они становятся менее разветвленными, из-за ароматической природы входящего в состав модификатора ТПС.

Тот факт, что модификация ВИБ с участием пакета «ПФМЗ» и его компонентов не сказывается на изменении структуры масел, подтверждается распределением углерода в ароматических (C_A), парафиновых (C_P) и нафтеновых (C_N) структурах (табл. 5). Это распределение во всех образцах масел, выделенных из продуктов модификации ВИБ, близкое к маслам, выделенным из исходного ВИБ.

Таблица 5 - Содержание атомов углерода различных типов в маслах ВИБ и продуктов его модификации

№	Компонентный состав БПВ, % масс.	Содержание, %		
		C_A	C_P	C_N
1	ВИБ	13	64	23
2	ВИБ+15% «ПФМЗ»+ 10% ПВМ	13	64	23

С целью определения строения компонентов дисперсной системы строительного битума марки БН 90/10 и продуктов его модификации по данным ИК-спектроскопии, нами оценено распределение парафиновых структур и полярных гетероатомных группировок: сульфоксидных и карбонильных в кислотах, эфирах и амидах (табл. 6).

Таблица 6 - Структурно-групповой состав модифицированного строительного битума БН 90/10 и продуктов его модификации

№ п/п	Компонентный состав БПВ, % масс.	Ал	Раз	SO	с=о кислоты	с=о эфиры	с=о амиды
Образцы БПВ							
1	БН 90/10	3,2	4,3	0,7	0,5	-	0,6
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	3,0	4,0	1,0	0,4	0,8	0,6
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	3,2	4,3	0,6	0,4	0,8	0,6
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	3,5	3,7	1,0	-	0,5	0,8
масла							
1	БН 90/10	15,0	2,5	1,6	-	-	-
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	12,0	2,8	1,6	-	-	-
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	12,3	2,7	1,7	-	-	-
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	11,5	2,3	1,5	-	-	1,5
бензольные смолы							
1	БН 90/10	4,0	5,0	0,7	0,5	-	-
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	4,0	3,4	1,0	0,6	-	-
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	3,9	3,7	0,8	0,5	-	-
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	4,1	3,4	0,9	0,4	0,4	-
спирто-бензольные смолы							
1	БН 90/10	3,2	7,0	2,4	1,2	-	1,2
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	4,5	2,8	2,1	1,9	7,1	1,3
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	3,7	3,4	1,6	1,6	4,1	1,2
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	2,7	4,4	1,1	1,4	1,8	1,2
асфальтены							
1	БН 90/10	1,8	6,1	0,5	0,5	-	0,6
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	1,8	6,3	0,5	0,5	-	0,6
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	1,8	6,0	0,5	0,5	0,3	0,6
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	1,8	9,8	0,7	0,5	0,3	0,7

Анализ экспериментальных данных (табл. 6) показывает, что при введении каждой из описанной выше добавки в маслах БПВ происходит, в основном, монотонное снижение алифатичности с 15,0 до 11,5, при неизменной разветвлённости, и наибольший вклад в эти изменения вносят добавки с участием ТПС и ПВМ.

В смолисто-асфальтовых веществах алифатичность обусловлена парафиновыми заместителями в циклических структурах. Обращает на себя внимание увеличение доли парафиновых структур и снижение их разветвлённости в спирто-бензольных смолах (с 3,2 до 4,5 и с 7,0 до 2,8 соответственно), если добавкой или ее составной частью является ПВМ. Эфиры кислот, содержащиеся в нем, близки по полярности к спирто-бензольным смолам, поэтому при адсорбционной хроматографии выделяются вместе с ними. Вероятно, их алифатическая часть слабо разветвлена, поэтому разветвлённость парафиновых структур спирто-бензольных смол снижается.

Как видно из табл. 7, раздельное применение добавок приводит к уменьшению в составе масел углерода в ароматических структурах (с 18 и до 7) и незначительному увеличению углерода парафиновых структур (с 59 и до 64). Распределение углерода в нафтеновых структурах в образцах масел БН 90/10, модифицированных фр. α -олефинов C_{20} - C_{26} , определить не удалось, т.к. на поглощение CH_2 -групп в нафтеновых кольцах накладывается поглощение $C=C$ -связи α -олефинов.

Таблица 7 - Содержание атомов углерода различного типа в маслах строительного битума БН 90/10 и продуктов его модификации

№ п/п	Компонентный состав БПВ, % масс.	Содержание, %		
		C_A	C_{II}	C_H
1	БН 90/10	18	59	23
2	БН 90/10+5% «ПФМ1» + 5% ПВМ	11	64	25
3	БН 90/10+10% «ПФМ3»	10	65	25
4	БН 90/10+10% «ПФМ5»+ 5% фр. C_{20} - C_{26}	7	-	-

Анализ полученных данных (табл. 4 и 6) показывает, что в исходном БН 90/10 выше содержание углерода в ароматических структурах (18 против 13) и ниже - в парафиновых (59 против 64) по сравнению с ВИБ.

Необходимо отметить, что при анализе группового химического (табл. 1) и структурно-группового (табл. 4 и 6) состава различных, по своей природе, битумов (ВИБ и БН 90/10) и продуктов их модификации с участием разработанного пакета «ПФМ- 07» изменение как качественного, так и количественного состава БПВ происходит по - разному. Этот факт подтверждают и значения отношений «сложная структурная единица/дисперсионная среда» (ССЕ/ДС) у различных видов сырья: при аналогичном дозировании в битумы (ВИБ и БН 90/10) отдельных добавок и разработанных составов модификаторов, у БПВ на основе ВИБ наблюдается увеличение доли ССЕ/ДС с 1,87 до 2,65 % масс., а у БПВ на основе БН 90/10 - снижение с 3,11 до 2,04 % масс. Другими словами при модификации ВИБ мальтеновая часть битума расширилась, в основном, за счёт увеличения суммарных смол (с 27,6 до 41,9 % масс.), а у БН 90/10 за счёт увеличения масел (с 24,3 до 32,9 % масс.), за исключением образца № 2. Это обстоятельство обусловлено изначально высоким содержанием суммарных смол в БН 90/10 (41 % масс.) у БН 90/10 по сравнению с ВИБ (27,6 % масс.)

Известно, что битумные материалы термоактивны и кривые ДТА-ДТГ могут дать дополнительную информацию о свойствах анализируемых составов /6/. Для идентификации фазовых превращений, происходящих при температурном воздействии были исследованы исходные чистые битумы и их модифицированные разновидности. Термические исследования проводили на модернизированном комплексе дериватографов Q-1500D. Исследуемые материалы подвергались нагреву в динамических условиях - со скоростью нагрева 5 К/ мин, в воздушной стационарной среде в открытых корундовых тиглях из навесок 50 мг, в интервале температур 25-700°С.

На рис. 1 приведены термоаналитические кривые (ТГ-ДТГ, ДТА) для образца ВИБ.

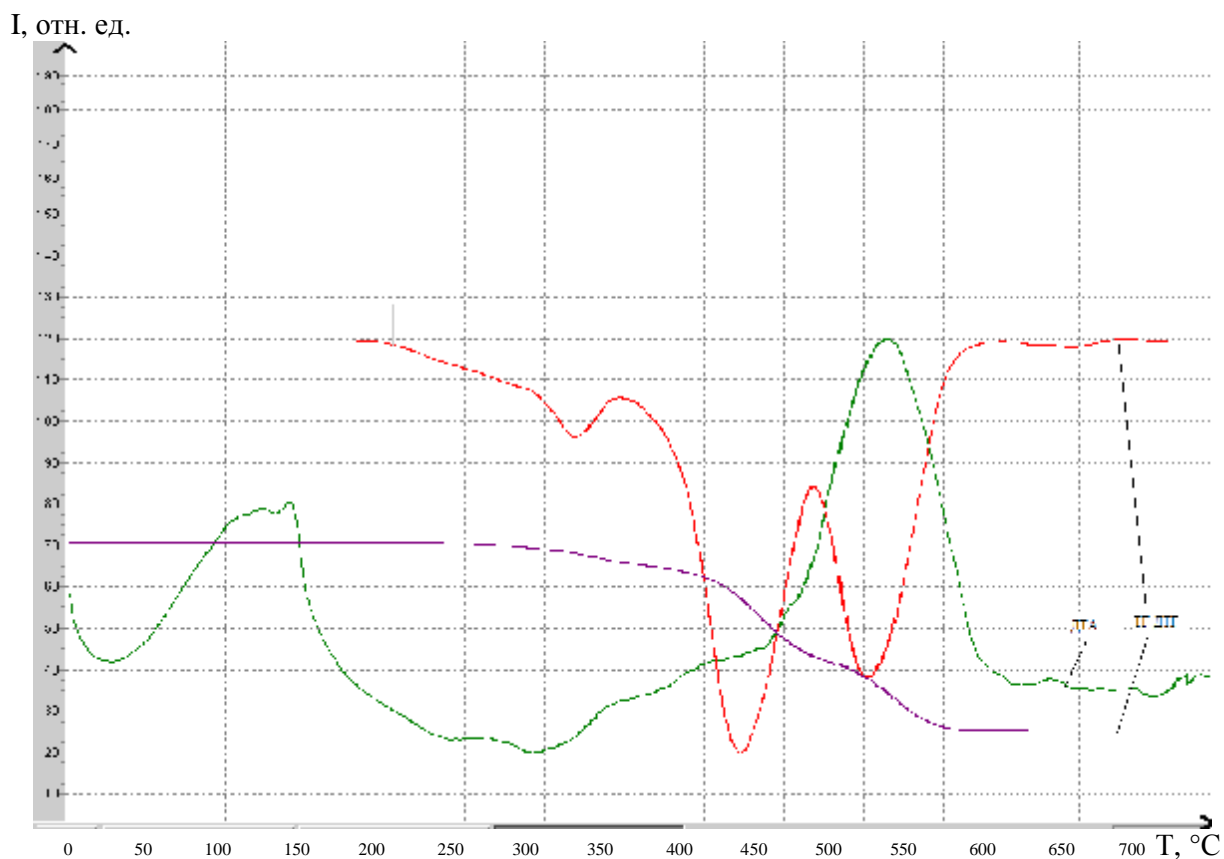


Рисунок 1-Термоаналитические кривые (ТГ-ДТГ, ДТА) образца вторично используемого битума

Полученные нами термические кривые образцов битумных материалов показали, что в основном они по конфигурации сходны. Разница заключается в температурах, при которых зарегистрированы термические эффекты, обусловленные размягчением, последующим плавлением и выделением летучих компонентов из расплава исследуемого битума. Характерным для всех образцов является наличие по ТГ-ДТГ-кривым трех эндотермических эффектов, характерных для термоокислительной деструкции битумов и модифицированных составов. Первый эндотермический эффект в интервале температур 200- 350°C свидетельствует о процессах размягчения и плавления, газовой выделении из расплава. На этой стадии происходит испарение легких углеводородов, окисление метил- метиленовых групп. По ДТА кривым на этой стадии (в интервале температур 35-250°C регистрируется экзотермический эффект). В интервалах температур 350-450°C и 450-580°C для всех об-

разцов фиксируются последовательно переходящие один в другой эндотермические эффекты, соответствующие разложению ароматических компонентов и остаточных карбоксил-карбонильных групп. По ДТА кривой на эти процессы накладывается экзотермический эффект (350-600°С), относящийся к процессам окисления (выгорания).

В таблице 8 приведены термогравиметрические характеристики композиционных битумных материалов, состав которых приведен в таблице 1. Как общая характеристика термоактивности веществ, также приведена общая потеря массы во всем исследуемом интервале.

Таблица 8 - Термогравиметрические характеристики композиционных битумных материалов

Компонентный состав БПВ, % мас.	Потеря массы % масс. в интервале температур °С, (максимум эндотермического эффекта)			Общая потеря массы, % масс. 25-745 °С
	200-350 Δm_1	350-450 Δm_2	450-600 Δm_3	
ВИБ	9,8	45,5	35,3	91,5
ВИБ+ 15% «ПФМ 3» + 10% ПВМ	11,5	21,4 27,1	35,8	96,3
БН 90/10	13,2	43,2	41,3	97,8
БН 90/10+5% «ПФМ 1» +5% ПВМ	14,3	43,7	40,9 *	98,5
БН 90/10+10% «ПФМ 3»	12,5	41,3	44,9 *	98,5
БН 90/10+10% «ПФМ 5» + 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	17,6	43,4	38,9 *	99,7

Поскольку термическая устойчивость алифатических, ароматических компонентов, циклопарафиновых углеводородов, ароматических соединений различна, прослеживание процесса деструкции термическими методами позволяет проводить оценку фазового состава путем сопоставления термических характеристик. Таковыми в нашем случае выбраны значения потери массы, соответствующие характеристичным для деструкции интервалам температур тех или иных углеводородов.

Оценка фазовых составляющих битумов была проведена по известной методике /7/. Согласно нее для идентификации составляющих компонентов БПВ вводятся параметры F, A и P. Параметр F, является отношением суммы значений потери массы при нагреве легких и средних фракций битума к значениям потери массы тяжелыми фракциями, определяется как $F = \Delta m_1 / (\Delta m_2 + \Delta m_3)$. Параметр A отражает отношение потери массы при нагреве суммы парафиновых и циклопарафиновых углеводородов и алкильных заместителей к ароматической части, определяется как $A = (\Delta m_1 + \Delta m_2) / \Delta m_3$. Параметр P, являясь отношением потери массы тяжелых фракций, определяется как $P = \Delta m_2 / \Delta m_3$ и характеризует долю периферийных заместителей в ароматических структурах. Значения этих параметров для исследуемых композиционных битумных материалов приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Оценка фазовых составляющих БПВ

Компонентный состав БПВ, % мас.	F	A	P	Зольный остаток
ВИБ	0,12	1,5	1,28	8,5
ВИБ+ 15% «ПФМ 3» +10% ПВМ	0,15	1,8	1,40	3,7
БН 90/10	0,16	1,4	1,05	1,5
БН 90/10+5% «ПФМ 1»+5% ПВМ	0,17	1,4	1,07	2,2
БН 90/10+10% «ПФМ 3»	0,15	1,2	0,92	1,5
БН 90/10+10% «ПФМ 5» + 5% фр. C ₂₀ -C ₂₆	0,21	1,6	1,11	0,7

Анализ рассматриваемых параметров показывает, что исходный ВИБ характеризуется преобладающим содержанием легких и средних фракций.

Введение в ВИБ составляющих - 15% мас. «ПФМ 3» +10% мас. ПВМ приводит к увеличению параметра F с 0,12 до 0,15, т.е. возрастает доля легких фракций. При этом параметр A увеличивается с 1,5 до 1,8, свидетельствуя об увеличении доли парафиновых и циклопарафиновых компонентов, и увеличении доли периферийных заместителей в ароматических структурах. Значение параметра P увеличивается с 1,28 до 1,40. Таким образом, введение в ВИБ полифункционального модификатора и ПВМ приводит к составу с большим содержанием алифатических фракций, и большим содержанием пе-

риферийных заместителей в тяжелых конденсированных средах. Такие структурно-фазовые изменения связаны с изменением ССЕ битума, а именно образованием надмолекулярных структур в матрице битума.

В случае введения аналогичных модификаторов в строительный битум марки БН 90/10 наблюдается несколько другая картина. Сопоставление термических характеристик исходного и трех модифицированных составов (табл. 9) показывает, что наиболее заметные структурно-фазовые перестроения происходят при введении пакета «ПФМ 5» на основе фракции α -олефинов C_{20} - C_{26} . Введение α -олефинов вполне закономерно приводит к увеличению доли легких фракций, что фиксируется увеличением показателя F с 0,16 до 0,21. Также заметно увеличивается параметр A (с 1,4 для строительного битума до 1,6 – для рассматриваемого состава), отражая увеличение доли нафтно-ароматических структур. Модификация другими составами не приводит к каким-либо заметным изменениям.

Таким образом, в ходе комплексного решения научно – прикладных задач, направленных на разработку научных основ и создание новых рецептур КГМ, в работе с использованием методов адсорбционно-жидкостной хроматографии и ИКС установлены закономерности изменения группового химического и структурно-группового состава БПВ на основе пакета «ПФМ- 07» и определена их взаимосвязь с физико-химическими свойствами КГМ. Дополнительно, установлен синергетический эффект действия комбинированной полимерной добавки – пакета «ПФМ - 07» на основные физико-химические свойства товарных марок и вторично используемых битумов, при восстановлении соотношения объёмов дисперсной фазы и дисперсионной среды, а именно достижение улучшенной пластичности и структурно-механической прочности разработанных составов КГМ.

Необходимо отметить, что исследование термического поведения битумных композиций позволили проследить процессы структурных и фазовых превращений при термическом воздействии. Для исследуемых объектов были выделены температурные интервалы термических превращений, соот-

ветствующих термической деструкции составных компонентов модифицированных составов. Термические параметры позволили дать оценку фазово-структурным изменениям. Выявлено, что наиболее заметные и эффективные структурные изменения ССЕ достигаются при введении в ВИБ и БН 90/10 пакета «ПФМ - 07» на основе ПВМ и фр. C₂₀-C₂₆ соответственно.

Список литературы

1. Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный – М.: Химия, 1990. – 256с.
2. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. – 335с.
3. Кемалов, А.Ф. Итенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: автореферат. диссер. д.т.н – Казань, 2005.-41с.
4. Борисов, С.В. Модифицированные кровельные и гидроизоляционные материалы на основе вторично использованного сырья / С.В. Борисов, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, Е.А. Гладий // «Нефтепереработка и нефтехимия».- 2007.- №6.- 27-31с.
5. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Борисов С.В., Лыгина Т.З., Гревцев В.А. Структурные и физико-механические свойства композиционных битумных материалов // Материалы XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик-2008.- 29 с.
6. Афанасьева, Н.Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов: автореферат канд. дисс. ГАНГ им Губкина / Н.Н. Афанасьева. – М.:1987.-25с.
7. Юсупова, Т.Н. Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана / Т.Н. Юсупова, Л.М. Петрова, Г.В. Романов // НЕФТЕХИМИЯ.- 1999.-№4.- 254-259 с.