

УДК 665.775.4

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ПРИ ВОВЛЕЧЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОСКОВ

© 2023 г. В. И. Лукина^{а, *}, С. Г. Дьячкова^а, Р. Г. Житов^б

^аИркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

^бООО “Байкальский битумный терминал”, Ангарск, Россия

*e-mail: Lukina020895@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Доказана структурная трансформация полимерно-битумных вяжущих при вовлечении в них синтетических восков. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено наличие химических взаимодействий между макромолекулами восков и соединениями нефтяной дисперсной системы, детектируемое по исчезновению полосы поглощения при 260 нм в ультрафиолетовом спектре композиции воск + битум. Это свидетельствует в пользу образования сшитых, армирующих пространственных структур, объясняющих наблюдаемое нами улучшение эксплуатационных свойств полимерно-битумного вяжущего при вовлечении синтетических восков: повышение температуры размягчения и температуры хрупкости, снижение пенетрации, увеличение их динамической вязкости. Установлено, что трансформация физико-химических характеристик полимерно-битумного вяжущего при вовлечении воска зависит от его химической природы. Воски, с алифатической разветвленной полиэтиленовой структурой (Plastobit 430F, Plastowax 200TD, Plastowax 725T, Honeywell Titan 7686) сильнее изменяют физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего, по сравнению с восками марок ProPolymer MA123 и ProPolymer MA-СК-02, представляющие собой линейный полиэтилен с привитым малеиновым ангидридом.

Ключевые слова: нефтяные дисперсные системы, полимерно-битумные вяжущие, синтетические воски, дорожный нефтяной битум, УФ-спектроскопия, битумно-восковая композиция, экстракт остаточный селективной очистки, бутадиен-стирольный термоэластопласт

DOI: 10.31857/S0040357123060143, EDN: IGVPYX

ВВЕДЕНИЕ

В условиях сложившейся экономической и политической ситуации, связанной с введением ограничительных санкций на закупки импортных товаров и услуг, в том числе технологий, возрастает интерес к методам и способам, позволяющим повысить эффективность переработки нефтяного сырья без внушительных материальных и временных затрат. Одной из фундаментальных основ разработки таких способов является рассмотрение нефти и ее продуктов с позиции нефтяных дисперсных систем и внедрение выявленных закономерностей для улучшения технико-экономических показателей работы предприятия в целом. Нефтяные дорожные битумы – дисперсные системы, имеющие твердую или вязкую консистенцию, в которых дисперсионной средой являются ароматические углеводороды, масла и смолы, а дисперсной фазой – асфальтены [1–4]. Сложность изучения процессов структурообразования в битумах обусловлена тем, что в зависимости от температуры они могут быть отнесены как

к твердым телам (при отрицательных температурах), так и к неньютоновским жидкостям [5]. Битумы склонны к межмолекулярным и химическим взаимодействиям с компонентами полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) [4], приводящим к изменению их структурно-механических свойств, коллоидной структуры (перехода “золь-гель”), группового состава и, как следствие, к изменению химмотологических характеристик битумов. Вместе с тем теоретически обоснованное создание структурных образований битумов с высокомолекулярными соединениями позволит получать новые вяжущие материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами для дорожных покрытий. Актуальность и востребованность данного вида, вяжущего на дорожно-строительном рынке РФ привела к многочисленным исследованиям в этом направлении [6–15].

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование структурной трансформации и эксплуатационных свойств полимерно-битум-

ных вяжущих при вовлечении в них синтетических восков различной химической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались:

1. Дорожный нефтяной битум марки БНД 100/130 (1) – товарный продукт, полученный на битумном производстве по типичной технологии окисления остаточных нефтепродуктов кислородом воздуха с использованием пустотелых колонн-окислителей.

2. Синтетические воски (номер): Plastobit 430F (2), Plastowax 200TD (3), Plastowax 725T (4), Honeywell Titan 7686 (5), ProPolymer MA123 (6), ProPolymer MA-СК-02 (7).

3. Битумно-восковые композиции (номер): Битум + Plastobit 430F (8), Битум + Plastowax 200TD (9), Битум + Plastowax 725T (10), Битум + Honeywell Titan 7686 (11), Битум + ProPolymer MA123 (12), Битум + ProPolymer MA-СК-02 (13).

4. Базовая композиция исследуемого ПБВ (14) состоит из бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБС Л 30-01А), пластификатора (Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к) и битума (БНД 100/130).

5. Полимерно-битумные вяжущие: ПБВ (14) + Plastobit 430F (15), ПБВ (14) + Plastowax 200TD (16), ПБВ (14) + Plastowax 725T (17), ПБВ (14) + Honeywell Titan 7686 (18), ПБВ (14) + ProPolymer MA123 (19), ПБВ (14) + ProPolymer MA-СК-02 (20).

Приготовление композиции синтетического воска с битумом марки БНД 100/130, № 8–13 (общая методика). Смесь битума и воска (1.5 мас. %) нагревали при перемешивании (обороты мешалки 400 об/мин) при 175°C в течение 2 часов. Охлаждали до 20–22°C. Определяли характеристики композиции.

Приготовление полимерно-битумного вяжущего, (общая методика). Состав: Воск – 1 мас. %, СБС Л 30-01А – 3 мас. %, Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к – 12.3 мас. %, битум БНД 100/130 – 83.7 мас. %. Смесь битума и воска, СБС Л 30-01А, экстракта остаточным селективной очистки нагревали при перемешивании (обороты мешалки 400 об/мин) в течение шести часов при температуре 175°C, далее при температуре 145°C в течение двух часов. Охлаждали до 20–22°C. Определяли характеристики ПБВ.

Ультрафиолетовые (УФ) спектры получены на спектрофотометре UNICO 1201 Specord 210 Plus в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм в растворе с применением метода компенсации поглощения растворителя. Растворы готовили путем взятия навески образца с последующим растворением ее в определенном объеме растворителя.

Испытания проб дорожного битума и композиций проводили по стандартизированным методикам:

1. Глубина проникания иглы при 0 и 25°C по ГОСТ 33136-2014 с использованием автоматического пенетрометра ПН-20Б.

2. Температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 33142-2014 с использованием автоматического аппарата КиШ-20М4.

3. Температура хрупкости по ГОСТ 33143-2014 с использованием автоматического аппарата АТХ-20.

4. Изменение массы образца по ГОСТ 33140-2014 с использованием испытательной печи RTFOT.

5. Изменение температуры размягчения после старения по ГОСТ 33140-2014 и ГОСТ 33142-2014 с использованием испытательной печи RTFOT и автоматического аппарата КиШ-20М4.

6. Индекс пенетрации по ГОСТ 33134-2014.

7. Растяжимость при 25°C по ГОСТ 33138-2014 с использованием аппарата для определения растяжимости ДБ-20-100.

8. Динамическая вязкость при 135°C по ГОСТ 33137-2014 с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда модификация DV2TRV.

9. Низкотемпературная устойчивость: жесткость S и параметр m, по ГОСТ Р 58400.8-2019 с использованием реометра для определения деформации, модуля упругости и предела ползучести асфальтовых связующих под постоянной нагрузкой VBR3.

10. Сдвиговая устойчивость исходного битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.10-2019 с использованием реометра ротационного Kinexus DSR.

11. Сдвиговая устойчивость битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT по ГОСТ Р 58400.10-2019 с использованием реометра ротационного Kinexus DSR и испытательной печи RTFOT.

12. Усталостная устойчивость битумного вяжущего, состаренного по методу PAV по ГОСТ Р 58400.10-2019 и ГОСТ Р 58400.5 с использованием печи старения под действием давления и температуры тип 20-44000 PAV и реометра ротационного Kinexus DSR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура дорожного покрытия должна быть достаточно пластичной, чтобы выдерживать сильные нагрузки и при этом сохранять монолитную структуру. Способность высокомолекулярных соединений вступать в межмолекулярные и химические взаимодействия с дисперсной системой битумов с образованием развитой пространственной структурной сетки является важной предпосылкой для вовлечения синтетических

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходного битума (1) и полученных из него битумно-восковых композиций (2–7)

№ образца	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	Температура хрупкости, °С	Глубина проникания иглы при 25°С, 0.1 мм	Растяжимость при 25°С, 0.1 мм	Динамическая вязкость при 135°С, Па с
1	49	–33	115	79	0.34
8	62	–25	77	21	0.38
9	60	–34	81	19	0.42
10	65	–32	74	22	0.43
11	65	–33	79	16	0.42
12	52	–30	93	13	0.63
13	53	–32	87	10	0.43

восков в композиции с дорожными битумами. При этом показателями эффективности добавки восков являются температурно-вязкостные характеристики, дуктильность и растяжимость (показатели стабильности к пластическим деформациям).

Нами установлено, что вовлечение исследуемых восков в дорожный битум марки БНД 100/130 (1) привело к улучшению температурных характеристик битумно-восковой композиции (БВК): во всех исследуемых образцах (2–7) – повысилась температура размягчения и температура хрупкости, уменьшилась пенетрация и растяжимость образцов, увеличилась их динамическая вязкость (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что макромолекулы восков при вовлечении в дисперсную систему битумов образуют армирующую пространственную структуру в БВК во время охлаждения, что придает дополнительную жесткость композиции в условиях нагрузки, способствует пластичности дорожного покрытия, чтобы выдерживать сильные нагрузки при

эксплуатации и при этом сохранять монолитную структуру.

Таким образом при вовлечении в дорожный битум синтетических восков достигается уникальное сочетание характеристик твердости, высокой температуры плавления и низкой вязкости.

Установлено, что трансформация физико-химических характеристик нефтяной дисперсной системы (1) зависит от химической природы синтетического воска. Так воски (2–5), представляющие собой алифатическую разветвленную полиэтиленовую структуру сильнее изменяют физико-химические характеристики битума (1), по сравнению с восками марок ProPolymer MA123 (6) и ProPolymer MA-CK-02 (7) представляющие собой линейный полиэтилен с привитым малеиновым ангидридом [16, 17]. Большее влияние восков (2–5) на свойства композиции с битумом можно объяснить образованием химических либо межмолекулярных взаимодействий дисперсной фазы битумов и воска.

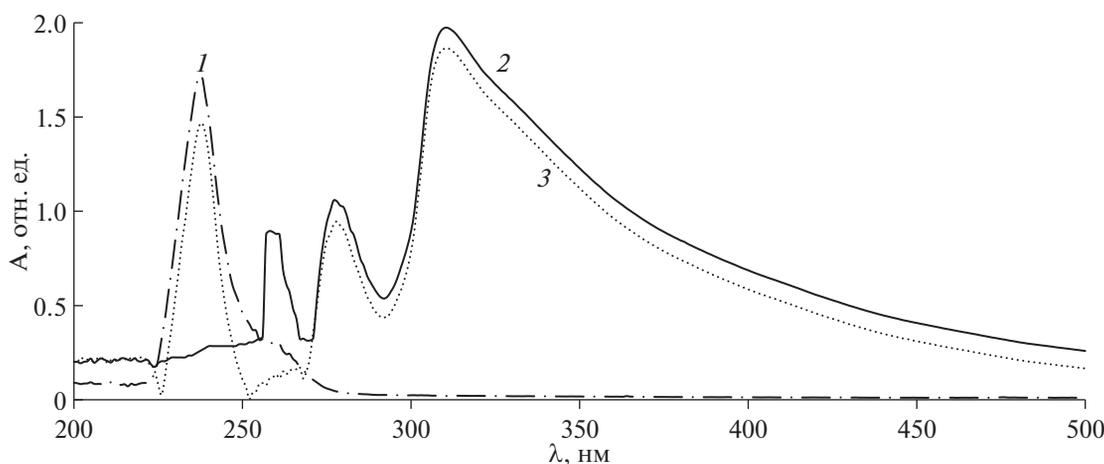


Рис. 1. Зависимость поглощения от длины волны: 1 – воск Plastowax 200TD; 2 – битум БНД 100/130; 3 – Битум БНД 100/130 + Plastowax 200TD.

Таблица 2. Физико-химические характеристики базовой композиции ПБВ (14) и полученных из него ПБВ с добавкой восков (15–20)

Образец		14	15	16	17	18	19	20
Температура размягчения по кольцу и шару, °С		71	75	73	76	80	69	73
Температура хрупкости, °С		–34	–38	–38	–41	–45	–39	–35
Глубина проникания иглы при 25°С, 0.1 мм		128	80	85	84	82	100	91
Растяжимость при 25°С, 0.1 мм		63	10	11	13	9	20	39
Эластичность при 25°С, %		98	70	75	95	68	90	90
Динамическая вязкость при 135°С, Па с		0.65	0.65	0.67	0.72	0.76	0.93	0.79
Низкотемпературная устойчивость	Температура испытания, °С	–24	–6	–12	–12	–6	–6	–12
	Жесткость S , МПа	119.2	16.4	23.1	22.5	14.8	14.5	20.2
	Параметр m	0.306	0.327	0.311	0.310	0.319	0.307	0.311
Усталостная устойчивость ($G*\sin\delta$), при 10 рад/с	Температура испытания, °С	16	31	28	28	31	31	28
	Значение усталостной устойчивости, кПа	1805	134	162	180	112	115	140
Изменение массы образца после старения, %		0.06	0.00	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04
Сдвиговая устойчивость ($G/\sin\delta$) исходного битумного вяжущего при 10 рад/с	Температура испытания, °С	58	76	76	76	82	76	76
	Значение сдвиговой устойчивости, кПа	1.15	1.19	1.27	1.16	1.14	1.09	1.13
Сдвиговая устойчивость ($G/\sin\delta$) битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT	Температура испытания, °С	58	70	70	70	70	70	70
	Значение сдвиговой устойчивости, кПа	3.10	3.09	3.01	3.05	3.08	3.11	3.10

Методом УФ-спектроскопии нами были изучены исходные воски (2–5), битум БНД 100/130 и композиция синтетического воска с битумом. В УФ спектре восков (2–5) наблюдается полоса поглощения хромофора при 235 нм, обусловленного нерегулярным включением в полимерную структуру воска олефиновых хромофоров. В УФ спектре битума имеется 3 максимума при 260, 280 и 310 нм (рис. 1), которые можно отнести к поглощению хромофоров в олефинах, производных бензола и алкилнафталинах, соответственно [18]. Исчезновение полосы поглощения при 260 нм в УФ спектре композиции воск + битум свидетельствует в пользу образования сшитых структур, образующих армирующую пространственную структуру и обуславливающих наблюдаемые нами улучшение эксплуатационных свойств битума (табл. 1).

Полимерно-битумные вяжущие – материалы на основе традиционных битумов с добавлением полимеров типа СБС (стирол-бутадиен-стирол) и пластификатора. Нами изучено влияние вовлечения восков (2–7) в рецептуру ПБВ на его физико-химические характеристики. Базовая композиция исследуемого ПБВ (14) состоит из бутадиен-стирольного тепроэластопласта (СБС Л 30-01А), пластификатора (Экстракт остаточный селективной очистки ПН-6к) и битума (БНД 100/130). Нами установлено, что вовлечение восков в ПБВ улучшает эксплуатационные характеристики и увеличивает срок службы ПБВ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при вовлечении в дорожный битум синтетических восков в количестве 1%, достигается уникальное сочетание характеристик твердости, высокой температуры плавления и низкой вязкости. Это объясняется межмолекулярными химическими взаимодействиями между макромолекулами восков и соединениями дисперсной среды битумов, напрямую зависит от химической природы восков и детектируется по исчезновению полосы поглощения хромофора при 260 нм в БВК при вовлечении в нее воска.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	поглощение, отн. ед.
S	жесткость, МПа
m	абсолютное значение наклона кривой ползучести
λ	длина волны, нм
$G*\sin\delta$	усталостная устойчивость
$G/\sin\delta$	сдвиговая устойчивость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полякова В.И. К вопросу о структурообразовании дорожных вяжущих материалов // Дороги и мосты. 2016. № 2. С. 233.

2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН. 1995. С. 188.
3. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт. 1973. С. 264.
4. Гуреев А.А. Нефтяные вяжущие материалы. М.: Издательский дом "Недра". 2018. С. 242.
5. Гохман Л.М., Гурарий Е.М., Давыдова А.Р., Давыдова К.И. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. М.: Инфоравтодор. 2002. С. 111.
6. Ядыкина В.В., Михайлова О.А. Влияние температуропонижающих добавок на основе синтетических восков на свойства битума // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2023. № 3. С. 8.
7. Ядыкина В.В., Холопов В.С., Михайлова О.А. Изменение свойств битума, модифицированного температуропонижающими добавками // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2022. № 3 (155). С. 100.
8. Черепанов В.Д., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Дубровский Д.А., Лукина В.И. Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. № 3. С. 481.
9. Ахметшин Р.Ф., Ахметшина Г.Р., Закирова Л.Ю. Разработка состава полимер-битумного вяжущего для стабилизации щебечно-мастичного асфальтобетона // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 12. С. 31.
10. Навотный О.И., Стекольников А.А., Решетов В.А., Тиховский Д.А., Ромаденкина С.Б., Козлов А.М. О возможности использования полимерно-битумных вяжущих на основе асфальтов в дорожном строительстве // Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13. В. 4. С. 27.
11. Котенко Н.П., Шерба Ю.С., Евфорицкий А.С. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Известия вузов. Северо-кавказский регион. Технические науки. 2019. № 1. С. 94.
12. Мусостов Ш.И., Сангариева Э.Н., Анаева М.Х. Модификация битумов полимерами. // Вестник магистратуры. 2021. № 4-1(115). С. 29.
13. Вдовин Е.А., Буланов П.Е., Журавлев И.В. Влияние целлюлозных стабилизирующих добавок на физико-механические характеристики битума // Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. 2022. № 3(61). С. 103.
14. Мамадиев Н.А. Полимеры и полимерные нанокompозиты для производства битумных вяжущих // Вестник магистратуры. 2021. № 5–5(116). С. 26.
15. Гуторов К.В., Павлова В.А. Универсальные добавки, улучшающие характеристики асфальтобетонных смесей // StudNet. 2021. Т. 4. №. 4.
16. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якунов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 60.
17. Чешкова Т.В., Сергун В.П., Коваленко Е.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 9. С. 61.
18. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. М.: ФОРУМ ИНФРА-М. 2017. С. 336.