

УДК 691.161

Т.В. ШЕЙНА

А.А. САМОХИНА

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА, НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ЧАСТЬ I

RELATIONSHIP OF FRACTIONAL COMPOSITION, SUPRAMOLECULAR STRUCTURE
AND PERFORMANCE OF ROAD BITUMEN
PART I

Подробно рассмотрены состав, структура и свойства асфальтенов дорожных битумов. Показано влияние природы нефти и способа ее переработки на свойства асфальтенов и битумов, их долговечность в дорожных покрытиях.

Ключевые слова: битум, асфальтены, структура, свойства, ресурсосбережение.

Физико-химические свойства битумов являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а также сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия (рис. 1). Решающую роль в определении свойств битумов играют структура и концентрация асфальтенов. При обычной температуре асфальтены являются аморфными твердыми телами, однако при испытании на дифракцию рентгеновских лучей они показывают некоторую кристалличность [1]. Основные признаки асфальтенов: отношение С:Н=9–11; степень ароматичности 0,45–0,58; молекулярная масса 1800–2500; не растворимы в низкомолекулярных алканах; не разделяются на узкие фракции однородных веществ; обладают незначительной полидисперсностью. Величина молекулярного веса асфальтенов, приводимая различны-

In the article the composition, structure and properties of road bitumen asphaltenes component are viewed in detail. The influence of oil nature and processing of its refining on the properties of asphaltenes and road bitumen, their durability in pavements are shown.

Key words: bitumen, asphaltenes, structure, properties, resource saving.

ми исследователями, отличается на два-три порядка, в зависимости от способа определения (вискозиметрическим методом – 700–4000, осмотическим давлением – 42000–80000), что объясняется склонностью асфальтенов к ассоциации. С.Р. Сергиенко рекомендует как наиболее точный метод измерения молекулярного веса – криоскопическое определение в нафталине при высокой степени разбавления, поскольку высокая температура застывания нафталина препятствует явлению ассоциации [2–9].

Чем больше размер молекул асфальтенов и чем меньше их склонность к диссоциации при повышении температуры, тем больше теплоустойчивость битума и выше прочность битумной пленки в битумо-минеральных смесях. В свою очередь, чем выше молекулярный вес асфальтенов, тем более разветвленные и длинные боковые цепи молекулы, луч-



Рис. 1. Строение мицеллы битума

ше механические свойства, выше пластичность битума. Чем больше гибкость молекул асфальтенов и меньше время, за которое реализуется эта гибкость, а также чем меньше склонность их к ассоциации при понижении температуры, тем больше теплоустойчивость битума и тем быстрее будет происходить релаксация напряжений в асфальтобетонном покрытии, что предотвратит появление трещин при отрицательных температурах [1].

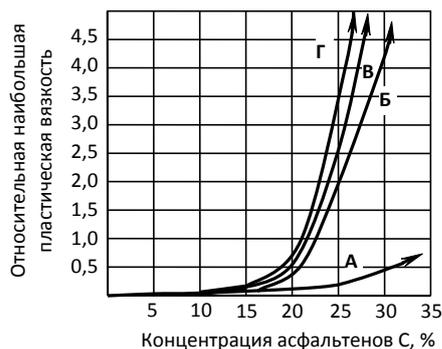


Рис. 2. Кривые структурообразования битумов, полученных различными способами:
 А – окисление остатков термического крекинга;
 Б – вакуумная перегонка;
 В – окисление тяжелых гудронов;
 Г – глубокое окисление легких гудронов

Концентрация асфальтенов в битуме в значительной степени определяет его вязкость (рис. 2). На кривых структурообразования битумов различают три участка. Начальный участок характеризуется ньютоновской жидкостью (разбавленной суспензией асфальтенов) и отличается малыми концентрациями асфальтенов и незначительным по величине ростом вязкости системы, пропорциональным количеству введенной дисперсной фазы. На втором участке эта закономерность нарушается с возникновением некоторой критической концентрации агрегатов или других вторичных структурных надмолекулярных образований асфальтенов, на поверхности которых адсорбируются тяжелые смолы. При дальнейшем незначительном повышении объемного заполнения среды частицами дисперсной фазы на кривой образуется третий участок резкого возрастания вязкости. Такое явление объясняется повышением числа вторичных структур и агрегатов асфальтенов до появления их второй критической концентрации, при которой весь объем системы оказывается иммобилизованным структурной сеткой из асфальтенов [3, 4].

Процесс структурирования в битумах при повышающейся концентрации дисперсной фазы асфальтенов зависит также от степени структури-

рованности углеводородной дисперсионной среды смолами. На рис. 3 даны кривые структурообразования битумов, содержащих различное количество смол – серия А – 23 %, Б – 51 % и В – 32 %. Из рисунка видно, что величина участка прямолинейной зависимости вязкости модельной системы от концентрации асфальтенов определяется степенью структурированности дисперсионной среды и уменьшается с повышением содержания смол в системе.



Рис. 3. Кривые структурообразования битумов в зависимости от степени структурирования дисперсионной среды смолами

По данным С. Р. Сергиенко, элементный состав асфальтенов различных нефтей включает в себя углерод 80-86 %, водород 7,3-9,4 %, а также гетероатомы, содержание которых колеблется в широких пределах в зависимости от природы нефти: сера 0-9 %, азот 0-1,5 % и кислород 1-9 %. Около половины всех атомов водорода в асфальтенах находится в метиленовых и метиновых группах. Содержание водорода в ароматических структурах не превышает 8-10 %. Ароматическая часть в асфальтенах составляет 30-50 %, чаще всего 40-50 %, редко 60 %.

Мнения о положении гетероатомов в молекуле асфальтенов не всегда совпадают. Фишер и Шрам считают, что S и O входят в основном в мостиковые связи и легко удаляются при гидрировании. Другие ученые установили, что большая часть S входит в циклические структуры асфальтенов и устойчива к гидрированию. Между содержанием серы в асфальтенах и нефтях существует определенная зависимость, которая для 17 месторождений асфальтенов описывается уравнением (в %): $S_{асф.} = 1,6S_{нефть}$ (с точностью $\pm 0,34$ %). Между содержанием серы в нефтях и степенью ароматичности асфальтенов существует вполне устойчивая положительная корреляция. В асфальтенах за небольшим исключением содержание гетероатомов можно расположить в ряд $S > O > N$. В то же время, чем выше содержание серы, тем больше азота. Так, с увеличением содержания серы в асфальтенах от 1 до 3 % количество основного азота возрастает с 0,025 до 0,075 %. Число соединений азота в асфальтенах значительно меньше, чем серы, и присутствует он

в основном в виде ароматических (содержащих ядро пиридина и хинолина), гидроароматических (ядро пиперидина) и нейтральных (ядро индола, карбазола и пиррола) соединений, которые включены в общую полициклическую систему. Кислородсодержащие соединения асфальтенов включают в себя четыре основные функциональные группы – гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные.

Соотношение между гетероатомами и атомами углерода в асфальтенах следующее: Н:С = 1,15±0,05, N:С = 0,015±0,008, O:С = 0,003...0,45, S:С = 0,0001...0,049. Так называемые первичные асфальтены с меньшими значениями С:Н (от 0,78) обладают большей волюминозностью и значительно лучше набухают в мальтеновой фракции, что способствует получению стабильной структуры битумов. Асфальтены с высоким значением С:Н (от 0,94), выделенные из продуктов термического или каталитического крекинга, значительно обогащенные углеродом, заметно хуже набухают в мальтеновой фракции, и поэтому система битума поддается синергизму при тепловом воздействии, что снижает погодоустойчивость битумов, получаемых из крекинг-остатков. Однако установлено, что для асфальтенов соотношение С:Н относительно постоянно, что является наиболее веским доказательством наличия определенного состава асфальтенов, в соответствии с которым они осаждаются. Наличие в макромолекуле асфальтенов полярных групп (например, атомов S, N, O, групп OH, COOH и т.п.) делает молекулу менее гибкой, так как взаимодействие между ними повышает энергетический барьер, а кроме того, обуславливает увеличение взаимодействия между полярными группами соседних молекул [1, 4, 9].

В состав асфальтенов в незначительном количестве входят различные металлы V, Ni, Fe, Co и др., из которых V, U, Cu и Ni обычно связаны в порфириновые комплексы – соединения, состоящие из сложных внутрикомплексных циклических структур с включением атомов азота. Порфириновые комплексы металлов играют значительную роль в структурообразовании и погодоустойчивости битумов. Гетероатомы, входящие в полярные группы асфаль-

тенов, придают им заряд, за счет чего они способны перемещаться в электрическом поле. Благодаря полярности асфальтены склонны к ассоциации. Известны следующие частные зависимости между содержанием серы, азота и металлов в асфальтенах: $асф. = 0,0795 \cdot S_{общ.} + 1,770$ ($r = 0,95$); $N_{общ.} = 0,039асф. + 0,536$ (0,77); $асф. = 34,190 \cdot N_{нейтр.} - 6,20$. Наличие в макромолекуле асфальтенов полярных групп (например, атомов S, N, O, групп OH, COOH и т.п.) делает молекулу менее гибкой, так как взаимодействие между ними повышает энергетический барьер и обуславливает увеличение взаимодействия между полярными группами соседних молекул. Короткие и частые боковые цепи увеличивают жесткость макромолекул. Более редкие и длинные ответвления способствуют уменьшению межмолекулярных взаимодействий и разрыхлению макромолекулы, в результате чего снижается температура хрупкости асфальтенов, что, в свою очередь, способствует снижению температуры хрупкости битума [14].

Установлено, что полярная и неполярная фракции асфальтенов при нагревании плавятся с разложением, но температуры начала разложения резко отличаются (соответственно 160-170 и 290-300 (табл. 1).

Метод ТСХ показал, что кислые компоненты асфальтенов содержат пиррольные фрагменты (азотистый гетероцикл C_4H_5N), а основные – пиридиновые и ириламиновые [4].

Углеводородный состав асфальтенов представлен тремя гомологическими рядами – алканы, циклоалканы и арены. По данным ПМР, в алифатических структурах асфальтенов битумов ромашкинской нефти (Поволжье) содержится 11,9 % углерода, из них на метильные группы приходится 6,4 %, метиленовые и метиновые группы – 30,7 % и группы в α -положении к ареновому кольцу – 11,9 %. Количество углерода в ароматических структурах составляет 51 %, из них 21 % в периферийном положении и 30 % в конденсированном. Ароматические фрагменты в молекулах асфальтенов сильно замещены. Степень их замещения находится в пределах 0,5-0,8. Средняя длина алифатических цепей асфальтенов 4,1-5,0, а степень их разветвленности 5,3-7,9 [7].

Таблица 1

Элементный состав фракций асфальтенов

Фракция (молекулярный вес)	С, %	Н, %	S, %	N, %	O, % (по разности)	С:Н	V, вес. %·10 ⁴
Полярная (1200–1350)	89,35–90,70	6,50–6,91	0,80–1,23	1,59–1,94	0,32–0,76	12,90–13,40	0,58–1,01
Неполярная (10000–12000)	84,60–86,45	8,03–8,40	2,60–4,47	0,85–1,17	1,28–2,33	10,30–10,60	1,13–2,16

Вязкость нефтей и нефтяных фракций связана с химическим составом и повышается с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия. Наименьшей вязкостью обладают алканы, а наибольшей – циклоалканы. С повышением температуры вязкость фракций понижается, причем это изменение не является прямолинейным и носит индивидуальный характер для каждой фракции. Хорошими вязкостно-температурными свойствами обладают алканы и циклоалкано-алканы. С увеличением числа циклов в молекуле вязкость и крутизна вязкостно-температурной кривой повышаются. Рост числа боковых цепей в молекулах ухудшает вязкостно-температурные свойства углеводородов. Оптическая активность различных углеводородов нефтей падает в ряду: циклоалканы полициклические – циклоалканы-арены – арены полициклические – арены моноциклические – алканы [20-22].

В асфальтенах различного происхождения, а также в их фракциях ароматичность и длина алкановых цепей изменяется незначительно и составляет 9,9-11,8, что указывает на постоянство структурной единицы. Одинаковое количество углерода, приходящееся на алкильные заместители, у асфальтенов различных месторождений еще раз подтверждает, что их структурная единица сформирована в большей степени по сравнению со смоляными молекулами.

Сложность и разнообразие химического строения смолисто-асфальтеновых веществ затрудняют единое представление на их структурные характеристики. Анализ многих гипотетических моделей асфальтенов показал, что их можно разделить на несколько типов (рис. 4).

Первая модель по С.Р. Сергиенко построена преимущественно ареновых конденсированных циклов. Такая модель объясняет поведение асфальтенов при термическом разложении, однако противоречит данным ЯМР-спектроскопии. Другой распространенный тип моделей асфальтенов – наличие общей компактной поликонденсированной структуры (по Спейту). Отличительная особенность такой модели заключается в том, что конденсированные ароматические фрагменты расположены по периферии, что подтверждается данными масс-спектроскопии. Кроме того, такая модель асфальтеновой молекулы объясняет адсорбцию асфальтенов по отношению к ароматизированным смолам, с которыми формируются надмолекулярные образования. Третий тип моделей (по Альтельту) представляет собой отдельные конденсированные циклоалкано-арено-гетероциклические фрагменты, соединенные между собой метиленовыми цепочками. В зависимости от природы и степени метаморфизма нефти, метиленовые цепочки, по-видимому, смогут замыкаться с

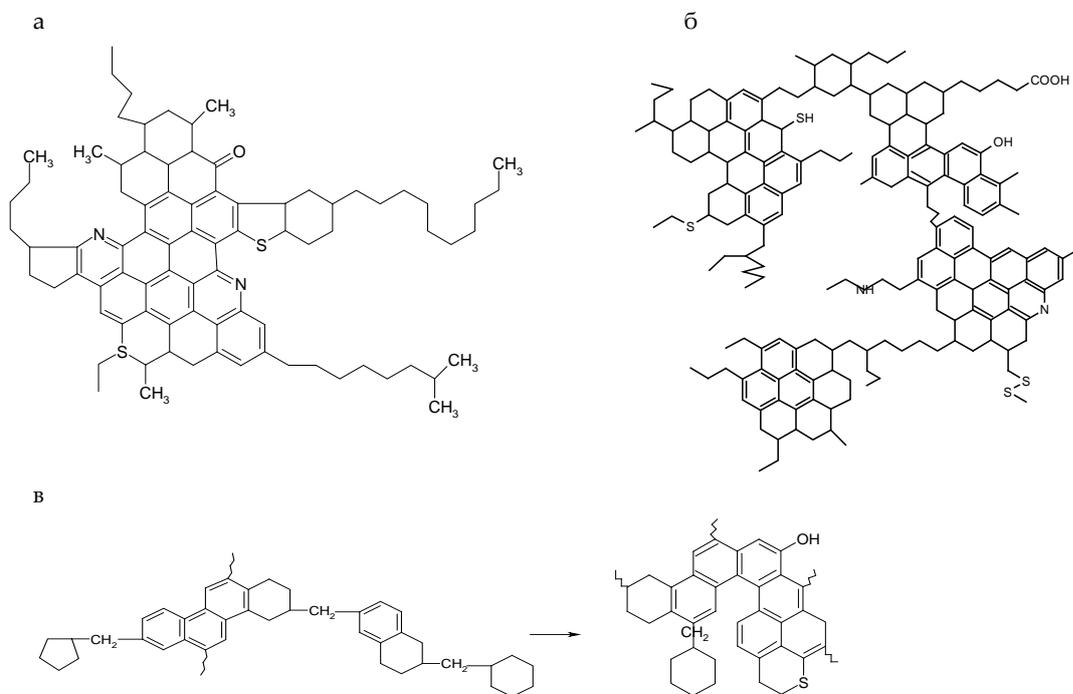


Рис. 4. Типы гипотетических моделей асфальтенов: а – по С. Р. Сергиенко; б – по Спейту; в – по Альтельту

образованием циклоалкановых колец различной величины с получением более или менее компактной поликонденсированной структуры [18, 23-25].

В настоящее время отечественные ученые (Л.М. Гохман и другие), занимающиеся вопросами повышения качества битумных вяжущих, придерживаются модели асфальтенов, предложенной Т. Йеном. На основе данных рентгеноструктурных и электронографических исследований было установлено, что асфальтены имеют кристаллоподобную структуру с несовершенной гексагонально-плоскостной упаковкой атомов углерода. Она характеризуется хорошо организованными полициклическими системами – двухмерными дискообразными слоями диаметром 0,05-1,5 нм, расположенными на расстоянии 0,355-0,370 нм. Пять-шесть слоев толщиной 1,6-2,0 нм формируют стэкинг-структуру. При этом расстояние между циклоалкано-ареновыми звеньями в слоях составляет 0,555-0,6 нм. Диаметр дискообразных слоев асфальтенов возрастает с молекулярной массой до предельного значения [26, 27].

По данным Р.Б. Гуна, строение и структура асфальтенов зависят от природы сырья и технологии получения битума. Еще в 1927 г. А.Ф. Добрянский высказал предположение, что пригодность нефти для производства битума определяется не действительным содержанием в ней асфальтенов, а содержанием веществ, из которых могут быть получены асфальтены. Если процесс превращения протоасфальтенов в асфальтены прошел достаточно глубоко в недрах земли, то образовавшиеся асфальтены и особенно карбены и карбоиды остаются сорбированными горными породами, а нефть становится мало пригодной для получения битумов. Все асфальтены битумов, полученных из различных нефтей, обогащены углеродом и обеднены водородом, что приводит к увеличению степени их ароматичности. О значительной реакционной способности асфальтенов свидетельствуют их сравнительно высокие кислотные и йодные числа (соответственно 1,11–3,15 мг и 34,9–57,2 %). Молекулярные массы и элементарный состав для асфальтенов различного происхождения отличаются незначительно. Из некоторых нефтей, содержащих значительное количество парафиновых и циклопарафиновых углеводородов, выделяются асфальтены мазеподобной тягучей консистенции, а битумы, содержащие такие асфальтены, обладают большей пластичностью. Наиболее стабильными считают остаточные битумы, полученные из смолистых нефтей, а наименее стабильными – из крекинг-остатков, а также из парафинистых нефтей.

Достаточной химической стабильностью обладают битумы, не содержащие составляющих с молекулярным весом менее 400 [1, 5, 9].

Асфальтены образуются в процессе окисления битумов при дегидрировании с последующей конденсацией и полимеризацией смол и масел, а также вследствие дегидрирования и уплотнения асфальтенов, имевшихся в исходном сырье. Параллельно с этими процессами при окислении гудронов идет сшивка молекул через сложноэфирные мостики с возможным участием серы. Асфальтены окисленных битумов богаче O, H и C и беднее S и N, чем асфальтены исходного сырья. Окисленные битумы тем богаче асфальтенами, чем более легкое сырье берется на окисление [2, 5].

При температуре выше 220 °C в асфальтенах возникает подвижность у низкомолекулярных частиц, что определяет возникновение расклинивающего эффекта в межслоевом пространстве и приводит к смещению в блоках, вследствие чего асфальтены, расслаиваясь, приобретают высоковязкое пластичное состояние. Интенсивная термодеструкция в асфальтенах наблюдается только после 290–300 °C с выделением преимущественно летучих продуктов.

От электрохимической природы компонентов битумов зависят прочность прилипания битумов к поверхности каменного материала, сила внутреннего сцепления между молекулами битума, скорость смачивания и другие физические характеристики. Адгезия битумов объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела битума и каменного материала. Она характеризуется электропроводностью растворов асфальтенов и мальтенов в неполярных растворителях. С повышением молекулярного веса асфальтенов возрастает их электропроводность, улучшаются адгезионные качества битума, повышается коэффициент водостойчивости и понижается коэффициент теплостойкости асфальтобетонных смесей [8].

На долговечность битумов оказывает влияние количественное соотношение компонентов и их химическая природа. С уменьшением отношения C:H в асфальтенах возрастает число циклов при испытании битумов на искусственное старение [30].

Выводы. Разнообразие месторождений нефти, а также способов переработки такого сырья позволяет получать битумы с заданными технологическими свойствами. Так, окисленные битумы имеют структуру типа золь-гель, а неокисленные – структуру золь. Однако можно отметить, что лучшими упруговязкими свойствами обладают битумы со структурой типа гель. По совокупности физико-механических

свойств они тепло- и трещиноустойчивы при эксплуатации, однако резко стареют при технологической обработке. Поэтому для производства битумов структуры типа гель необходимо применять отходы промышленности для химической пластификации асфальтенов с целью снижения явления его старения при приготовлении асфальтобетонных смесей. Такой подход к увеличению доли ресурсосберегающих технологий является одним из принципов ресурсосбережения в рамках нашей страны, поскольку позволяет не только повысить долговечность дорожных покрытий, но снизить их себестоимость [10-16].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руденский А.В., Шумик А.А. Прочностные свойства асфальтовых вяжущих // Строительные материалы. 2008. № 6. С. 61-63.
2. Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы: Учебное пособие. М., 1973. 47 с.
3. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 264 с.
4. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
5. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. Изд 2-е. М.: Химия, 1964.
6. Koots J.A., Speight J.G. Fuel. 1975. 54. № 5. p. 179.
7. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с.
8. Руденский А.В., Лобанов В.В. Новая эффективная технология производства олигомербитумных вяжущих для дорожного строительства // Дороги и мосты. 2013. № 30. С. 294-308.
9. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 2010. 257 с.
10. Коренькова С.Ф., Давиденко О.В. Роль органо-минеральных комплексов в структуре битумно-композиционных вяжущих // Строительные материалы. 1998. №1. С. 36-37.
11. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Модификация резинотехническими отходами дорожных материалов // Труды секции «Строительство» Российской инженерной академии «Современные эффективные строительные технологии». М., 2010. Вып. 11. С. 140-147.
12. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Модификация резинотехническими отходами дорожных материалов // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексе: сборник трудов XI Международной научно-практической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2010. С. 185-187.
13. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Технологии переработки отходов РТИ и свойства регенерата // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 68-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2010 года / СГАСУ. Самара, 2011. С. 572-574.
14. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Композиционные вяжущие на основе технологических отходов предприятий бурового машиностроения // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2011. Вып. №1. С. 117-122.
15. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Битумно-резиновые композиции и способы их получения // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 69-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2011 года / СГАСУ. Самара, 2012. С. 176-179.
16. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Асфальтены – структурирующий компонент битума // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 70-й юбилейной Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР 2012 года / СГАСУ. Самара, 2013. С. 133-134. Ч. 1.

© Шеина Т. В., Самохина А. А., 2015

Об авторах:

ШЕИНА Татьяна Викторовна

кандидат технических наук, доцент кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет
443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194,
тел. (846) 242-37-02
E-mail: tatyana.sheina@inbox.ru

САМОХИНА Анастасия Александровна

соискатель кафедры строительных материалов
Самарский государственный архитектурно-строительный университет
443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194,
тел. (846) 242-37-02
E-mail: tusker.a.a@yandex.ru

SHEINA Tatyana V.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the
Production of Building Materials and Engineering Structures
Chair
Samara State University of Architecture and Civil Engineering
443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194,
tel. (846) 242-37-02
E-mail: tatyana.sheina@inbox.ru

SAMOKHINA Anastasia A.

Applicant of the Production of Building Materials and
Engineering Structures Chair
Samara State University of Architecture and Civil Engineering
443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194,
tel. (846) 242-37-02
E-mail: tusker.a.a@yandex.ru

Для цитирования: Шеина Т.В., Самохина А.А. Взаимосвязь фракционного состава, надмолекулярной структуры и эксплуатационных показателей дорожных битумов. Ч. I // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2015. Вып. № 1(18). С. 107-112.