

Т.В. ШЕИНА**А.А. САМОХИНА****ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА, НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ. ЧАСТЬ II***THE INTERRELATIONSHIP OF FRACTIONAL COMPOSITION, SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND PERFORMANCE OF ROAD BITUMEN. PART II*

Подробно рассмотрены состав, структура и свойства мальтеновой составляющей дорожных битумов. Показано влияние природы сырья и способов его переработки на деформативные свойства вяжущего, а также количественное соотношение углеводородов мальтеновой фракции на его структурные характеристики.

Ключевые слова: битум, мальтены, углеводородные масла, смолы, ресурсо- и энергосберегающие технологии.

Мальтены представляют собой дисперсную систему с пространственной структурой, полученную после выделения асфальтенов из битума, которая состоит из фракций масел и смол. Мальтены имеют вязкость, близкую к вязкости парафино-нафтеновых углеводородов (ПН); прочность, аналогичную прочности бензольных смол (БС), а степень их структурированности значительно ниже, чем ароматических углеводородов масел [1].

Основные свойства мальтеновой фракции: вязкостно-весовая константа (ВВК) 0,8-0,9; молекулярный вес 600-800 к. е.; плотность 0,9-0,96 г/см³; отношение С:Н 0,63-0,72; вязкость 1·10³ пуаз [2].

На рис. 1 представлена схема отделения углеводородных масел от смол по методу ВНИИ НП.

Смолы, в отличие от асфальтенов, растворимы в углеводородах нефти, сами являются растворителями асфальтенов и той средой, которая обеспечивает переход полярной части нефти к неполярной. Они более полидисперсны, чем асфальтены. Мальтены хорошо растворяют асфальтены при большом содержании ароматических углеводородов, посредственно – при большом содержании циклопарафиновых углеводородов (нафтеновых) и очень плохо – при большом содержании парафиновых углеводородов [3].

The paper thoroughly investigates the composition, structure and properties of road bitumen malthenes. It describes the influence of the nature of raw materials and ways of their processing on the deformation properties of the binder and the influence of quantitative relation of malthenes faction hydrocarbons of their structural characteristics.

Key words: bitumen, malthenes, hydrocarbon oils, resin, of resources and energy saving technologies.

Длина молекул смол составляет 0,00764-0,00831 мкм, поперечные размеры 0,00127-0,00156 мкм, поверхностное натяжение 25,0-31,2 дин/см. По данным Н.И. Черножукова смолам нельзя приписать одинаковую химическую структуру. Их молекулы характеризуются большой разветвленностью, степень которой зависит от соотношения и природы структурных элементов. В смолах найдены железо-, кобальт-, хром- и марганецпорфирины, а также соединения золота и серебра в виде комплексов с тетраденатными лигандами. Высокая полярность, а следовательно, поверхностная активность смол, обуславливаемая несимметричным распределением электрических зарядов в их молекулах, объясняется тем, что в них сконцентрирована основная масса сернистых, кислородных, а также в большинстве случаев азотистых соединений. Большую часть смол составляют нейтральные вещества (растворимы в петролейном эфире), меньшую – кислые (нерастворимы в петролейном эфире, но растворимы в спирте – асфальтогеновые кислоты и их ангидриды). Действия различных активных реагентов, в частности окислителей, указывают на практическое отсутствие в смолах активных кислородных групп. Кислородсодержащие соединения смол включают в себя в основном четыре основные функциональные груп-



Рис. 1. Разделение смолисто-асфальтовых веществ по методу ВНИИ НП

пы – гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные [4].

Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов в смолах колеблется в значительных пределах 0,3-4,9, а атомное отношение О:С – 0,003-0,45 и S:С изменяется 0,0001...0,049. Содержание кислорода может существенно меняться при контакте с кислородом воздуха, а контакт с элементарной серой и серосодержащими минералами может привести к увеличению ее содержания. В связи с этим можно говорить лишь об общих тенденциях в изменении гетероатомов. Число атомов углерода в соединениях смол доходит до 80-100. По сравнению с асфальтенами смолы имеют большее число и длину боковых алифатических цепей. Присутствие поликонденсированных систем, состоящих главным образом из двух колец, в смолах возможно в небольшом количестве. Аromaticность смол возрастает с преобладанием ароматических колец и коротких боковых цепей, а уменьшается – с повышением содержания нафтеновых колец и длинных боковых цепей. Ароматические фрагменты в молекулах смол сильно замещены, и степень их замещения находится в пределах 0,4-0,6 [1-4].

Установлено, что одна часть смол растворяется в маслах, а другая – образует СБС- и БС-комплексы. Это предположение подтверждается одинаковыми значениями температуры размягчения для мальтенов и масел, так как разрушение системы при повышении температуры происходит по гранично-смазочным

прослойкам между частицами дисперсной фазы, а если пространственно-коагуляционный каркас отсутствует – то по среде (табл. 1). Кроме того, температура хрупкости для мальтенов заметно выше, чем для фракции масел [1, 5].

Несмотря на высокую теплоустойчивость СБС, температура размягчения мальтенов низкая, но она обеспечивается битуму присутствием асфальтенов. Трещиностойкость битума по сравнению с мальтенами ниже на 11,5 °С, а теплоустойчивость и температурный интервал работоспособности выше соответственно на 28,3 и 16,8 °С (табл. 2).

Масляные соединения, входящие в состав битумов, содержат парафино-нафтеновые углеводороды (ПН), моноциклоароматические (МЦА), бициклоароматические (БЦА), полициклоароматические углеводороды (ПЦА) и являются сильно структурированными жидкообразными системами ярко выраженного неньютоновского типа [6].

В группу парафино-нафтеновых углеводородов масел входят жидкие и твердые углеводороды. По данным Д.А. Розенталя они лиофобны по отношению к асфальтенам, поэтому большое их содержание (особенно твердых парафинов, входящих в состав этой фракции) в битумах считается нежелательным.

Парафиновый ряд углеводородов нормального и *изо*-строения с числом углеродных атомов 20-70 имеет плотность 0,79-0,82 г/см³, коэффициент рефракции 1,44-1,47, молекулярный вес 240-600, темпе-

Таблица 1

Характеристика смол, растворимых и нерастворимых в феноле, по данным И. М. Руденской

Смолы	Мол. вес, к.е.	Содержание, масс. %					С:Н	Эмпирическая формула
		С	Н	S	N	O		
Растворимые в феноле $\rho \approx 1,05 \text{ г/см}^3$	455 (470 - 550)	84,77	9,49	1,41	1,38	2,95	8,93	$C_{22,12}H_{12,24}S_{0,2}N_{0,15}O_{0,84}$
Нерастворимые в феноле $\rho \approx 1,0 \text{ г/см}^3$	679 (830 - 870)	84,64	10,62	0,71	0,62	3,41	7,97	$C_{17,80}H_{71,53}S_{0,15}N_{0,31}O_{1,45}$

Таблица 2

Показатели физико-механических характеристик битума марки БНД 60/90 и его компонентов

Компоненты битума и состав моделей	Содержание, масс. %		Температура, °С		Температурный интервал работоспособности ИР, °С
	компонентов	асфальтенов	размягчения T_p	хрупкости T_{xp}	
Парафино-нафтеновые (ПН)	13,2		39,0	-60	99,0
Моно-циклоароматические (МЦА)	9,4		20,0	-50	70,0
Би-циклоароматические (БЦА)	21,4		10,0	-30	40,0
Поли-циклоароматические (ПЦА)	2,7		10,5	-32	42,5
Масла (ПН+Ароматика)	46,7		21,7	-43	64,7
Бензолные смолы (БС)	16,9		37,0	+1,0	36,0
Спирто-бензолные смолы (СБС)	12,2		73,0	+21,5	51,5
Мальтены битума	75,8		21,7	-26,5	48,2
Битум БНД 60/90		24,2	50,0	-15,0	65,0
Масла (ПН+Ароматика) и асфальтены		5	33,5	-32,5	66,0
		10	38,5	-41,5	80,0
		20	75,0	-38,5	113,5
		30	103,5	-26,5	130,0
		40	132,0	-22,0	154,0

ратуру кипения 350-520 °С, температуру плавления 56-90 °С. Многими исследователями показано, что ни одним из существующих методов не удастся выделять чистые парафины и *изо*-парафины. Практически всегда в них входят молекулы, содержащие в цепи *гекса*- или *пента*-метиленовые, бензолные и в отдельных случаях даже нафталиновые кольца, а иногда циклы, включающие серу. Влияние парафина на свойства битумов полностью еще не выяснено, а различие во мнениях объясняется многообразием структурных форм и свойств так называемых «твердых парафинов». По данным И. В. Коваленко увеличение содержания парафина снижает растяжимость битума и повышает температуру затвердевания. И.М. Руденская считает, что парафиновые углеводороды являются неактивными растворителями, иногда даже осадителями или флокулирующими веществами, изменяющимися под действием тепла, кислорода воздуха и ультрафиолетовых лучей [7,8].

Нафтенный ряд углеводородов масел представляет собой кольчатые структуры, в которых при каждом атоме углерода содержится по два атома водорода. Нафтенные углеводороды содержат от 20 до 35 углеродных атомов, имеют плотность 0,82-0,87 г/см³, коэффициент рефракции 1,47-1,49, молекулярный вес 450-650 и, в отличие от парафиновых, легко могут превращаться в ароматические, теряя шесть атомов водорода.

Ароматические углеводороды масел (смесь фракций МЦА, БЦА и ПЦА) с молекулярной массой 450-620 являются весьма активными растворителями для макромолекул асфальтенов. Они обладают определенной полярностью и большой устойчивостью под воздействием тепла, кислорода и ультрафиолетовых лучей. С увеличением отношения С:Н повышается содержание ароматических углеводородов в битумах. МЦА – это соединения гибридной структуры, в состав которой обязательно

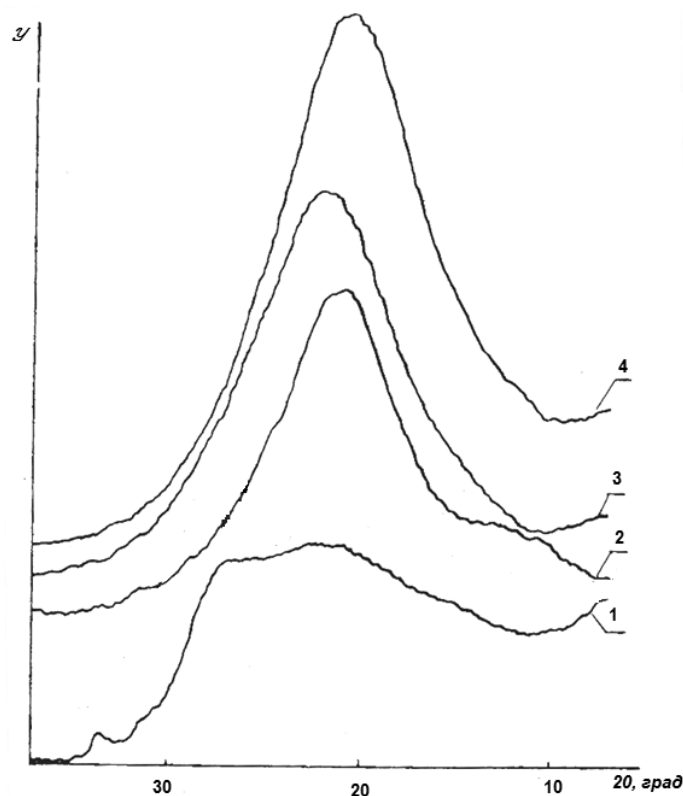


Рис. 2. Рентгенограммы фракций гудрона котуртепинской нефти:
1 – асфальтены; 2 – парафино-нафтеновая фракция; 3 – смола спиртобензольная; 4 – полициклическая ароматика

входят более или менее длинные алкильные цепи, а также от одного до трех и более нафтеновых колец. БЦА менее жесткие, наиболее работоспособные, самые эластичные из рассматриваемых компонентов масел. Они обладают наиболее ярко выраженной пространственной структурой, т.е. самыми высокими тиксотропными свойствами. Молекулы БЦА характеризуются большими размерами, чем МЦА, что, по-видимому, приводит к более значительной площади взаимодействия между молекулами, а следовательно, и к более высоким значениям наибольшей вязкости и вязкости условно разрушенной структуры. ПЦА самые вязкие и прочные, достаточно жесткие, неэластичные и имеют наименее ярко выраженную пространственную структуру из всех компонентов масел. По мнению Л.М. Гохмана, молекулы ПЦА довольно сильно взаимодействуют между собой, образуя плотную и наиболее прочную из всех компонентов масел систему [1, 4, 8].

Гетероциклические углеводороды масел состоят одновременно из ароматических и гетероциклических колец, а также боковых парафиновых цепей.

Для каждого вида углеводорода характерны определенные физико-химические свойства и зако-

номерности их изменения. Вязкость углеводородов увеличивается с ростом их молекулярного веса, но в зависимости от строения углеводородов степень повышения будет различной (табл. 3).

При понижении температуры между молекулами высокомолекулярных углеводородов возникают дополнительные прочные связи, что ведет к ассоциации молекул (образуется рой) и к возрастанию объема, занимаемого группой ассоциированных молекул. Объем такой группы больше суммы объемов отдельных молекул, входящих в нее, на величину межмолекулярного пространства. При этом чем ниже температура, тем больше ассоциация. По этой причине вязкость битума при понижении температуры сильно возрастает. Однако под действием деформирующей силы, например, при перемешивании, вязкость битума может изменяться вследствие нарушения установившейся до этого системы распределения молекул в битуме. Таким образом, при одной и той же температуре в зависимости от величины деформирующей силы битум будет обладать различными величинами вязкости [9-11].

Такие свойства битума, как чувствительность к изменениям температуры, к твердению при нагрева-

Реологические характеристики компонентов битума

Наименование компонентов битума	Содержание, масс. %	Наибольшая вязкость $\eta_0 \cdot 10^{-5}$, Па·с	Равновесный модуль упругости $G_{mo} \cdot 10^{-2}$, Па	Период релаксации напряжений $\theta_m \cdot 10^{-3}$, с	Коэффициент эластичности K_0 , с/Па	Вязкость условно-разрушенной структуры $\eta_m \cdot 10^{-3}$, Па·с	Степень разрушения структуры ψ	Предел текучести по Бингаму R_{K2} , Па
ПН	13,2	2,5	55,0	0,05	0,01	1,00	250,0	17,2
МЦА	9,4	1,1	4,6	0,24	0,5	0,29	379,0	7,4
БЦА	21,4	6,4	0,35	18,3	522,4	0,5	1280,0	9,6
ПЦА	2,7	25,0	4,0	0,6	0,16	357,0	7,0	100,0
МЦА+БЦА+ПЦА	-	6,0	1,6	3,8	23,4	0,9	666,7	20,0
Масла (ПН+Ар)	-	16,6	0,92	18,1	198,2	1,68	990,0	4,8
ПБС (31 %+ПБС ₁ +69 % БС)	16,9	170,0	250,0	0,68	0,027	12000,0	1,40	4000,0
СБС	12,2	2450,0	12800,0	0,18	0,0001	186000,0	1,3	6400,0
Мальтены битума (инд. 1003)	-	1,86	0,6	3,1	51,7	1,21	154,0	6,3
Битум марки БНД 60/90 (инд. 1003)	-	33,7	15,0	2,3	1,5	2500,0	1,4	250,0
БС ₁	-	1,26	0,25	5,04	201,0	39,0	3,2	4,8
БС	-	560	250	2,25	0,9	40000,0	1,4	300,0

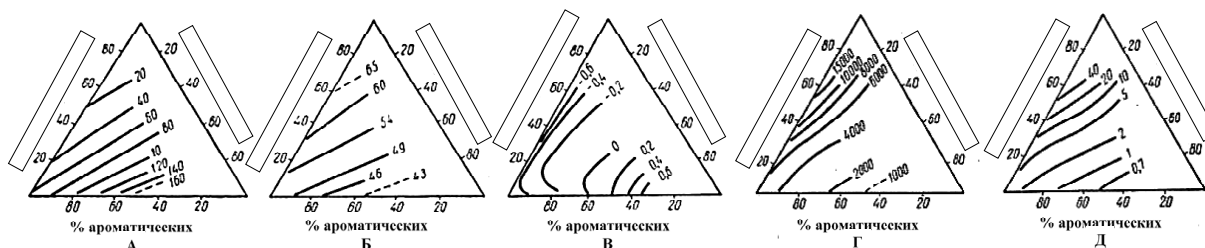


Рис. 3. Влияние состава битума на их деформативные свойства:

а – на глубину проникания; б – на температуру размягчения (°С); в – на индекс пенетрации; г – на модуль упругости (кгс/см²) при T=0 °С и t=0,001 с; д – на вязкость (мегапаскалы) при 25 °С

нии и окислении, а также склонность к синерезису зависят от его коллоидной структуры, которая обусловлена природой асфальтенов и мальтенов и видов углеводородов, входящих в их состав.

Основное влияние на структуру битумов оказывает количественное соотношение парафино-нафтеновых углеводородов и группы ароматических углеводородов (моно-, би-, и полициклических). Преобладающее количество ароматических соединений в мальтеновой части битумов противодействует стремлению молекул асфальтенов к ассоциации в более крупные агрегаты, что приводит к образованию небольших мицелл, и битум в результате приближается к ньютоновскому типу течения (на-

ходится в состоянии золя). Наоборот, уменьшение содержания ароматических соединений в маслах ведет к образованию крупных агрегатов и увеличению отклонения битума от ньютоновского типа течения (битум находится в состоянии геля). Структура упругого геля более стойка во времени и более прочна к механическим воздействиям. Для такой структуры в некоторых случаях возможно присутствие двух фаз: сетки из высокомолекулярных веществ и масел. Причем масляная среда в случае плохой связи с молекулами сетки (если в среде присутствуют нерастворяющиеся вещества – парафино-нафтеновые) может отделиться под действием механических сил, под влиянием диффузии в адсорбент, тепла, света

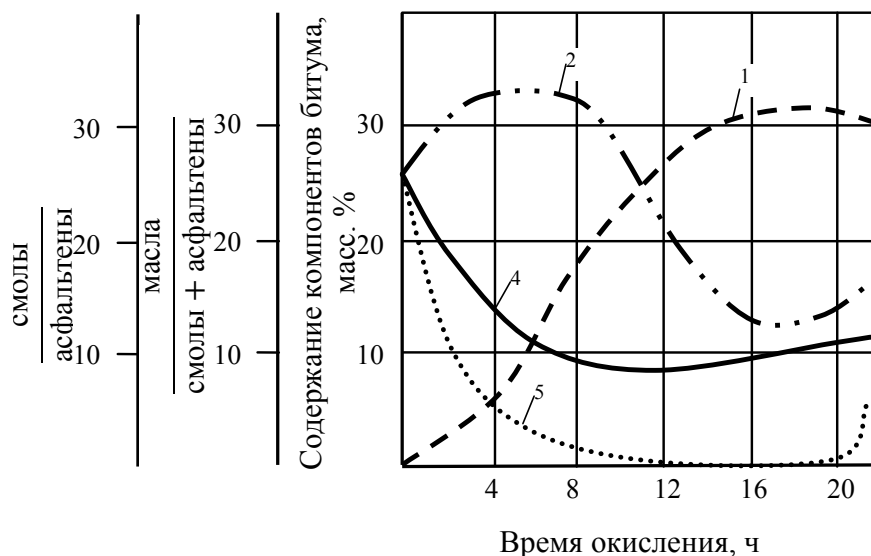


Рис. 4. Влияние продолжительности окисления на содержание в битумах асфальтенов, смол и масел: 1 – содержание асфальтенов, масс. %; 2 – содержание смол; 3 – содержание карбены + карбоиды; 4 – масла : смолы + асфальтены; 5 – смолы, асфальтены

(синерезис), а также при сжатии структурной сетки геля (контракции) [12-14].

Если в битуме преобладают смолы и циклические соединения, то значение показателя дисперсности высокое и он мало структурирован. На рис. 3 показаны зависимости свойств битумов от их состава по И.М. Руденской.

Групповой углеводородный состав битумов зависит от природы нефтяного сырья и принятой технологии получения. Битумы одной и той же марки, полученные из одной нефти, но разными технологическими способами, значительно отличаются по своему составу (рис. 4). Влияние технологии получения битума сказывается не только на количественном содержании отдельных компонентов битума [15-23], но и на качественных характеристиках различных углеводородов, смол и асфальтенов.

С увеличением марки битума повышается общее количество асфальто-смолистых составляющих и доля в них асфальтенов, а также отношение асфальтенов к сумме смол и углеводородов. В то же время на углеводородный состав битума оказывает влияние природа нефти, но он практически не зависит от его марки.

Вывод. Зная химический состав сырья и регулируя его с привлечением ресурсо- и энергосберегающих технологий (отходы нефтехимической промышленности), можно создать научные основы производства и получать битумы с любыми заданными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гохман Л.Н. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. 117 с.
2. Грушко И.М. Дорожно-строительные материалы: учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Транспорт, 1991. 357 с.
3. Руденская И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 2010. 257 с.
4. Руденский А.В., Шумик А.Л. Прочностные свойства асфальтовых вяжущих // Строительные материалы. 2008. № 6. С. 61-63.
5. Золотарев В.А. Сравнительные исследования окисленных и остаточных битумов и ПБВ // Наука и техника в дорожной отрасли. 2011. № 3. С. 24-28.
6. Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
7. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 2010. 257 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. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). М.: РГУ нефти и газа им. Губкина И.М., 2004. 112 с.
10. Порадек С.В. Вопросы технологической обработки битумов // Мир дорог. 2010. № 46. С. 74-75.
11. Золотарев В.А. Технологические, реологические и поверхностные свойства битумов. Избранные труды. Т. 1. СПб.: Славутич, 2012. 147 с.

12. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с.

13. Берзин В.И. Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980. 124 с.

14. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под. ред. Дж. Кёнига. М.: Мир, 1982. 261 с.

15. Скибицкая Н.А., Доманова Е.Г., Пуго Т.А. Массовый анализ компонентного состава битумоидов // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2010. № 1(1). С. 103-105.

16. Коренькова С.Ф., Давиденко О.В. Роль органоинеральных комплексов в структуре битумнокомпозиционных вяжущих // Строительные материалы. 1998. №1. С. 36-37.

17. 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.

18. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Модификация резинотехническими отходами дорожных материалов // Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищнокоммунальном комплексах: сборник трудов XI Международной научно-практической конференции. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2010. С. 185-187.

19. 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 / СГАСУ. Самара, 2011. С. 572-574.

Об авторах:

ШЕИНА Татьяна Викторовна

кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций 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 производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный архитектурно-строительный университет
443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194, тел. (846) 242-37-02
E-mail: tusker.a.a@yandex.ru

20. 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. DOI: 10.17673/Vestnik.2011.01.23.

21. Шеина Т.В., Цукер А.А. (Самохина). Битумнорезиновые композиции и способы их получения // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 69-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР / СГАСУ. Самара, 2012. С. 176-179.

22. 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 Ч. 1 / СГАСУ. Самара, 2013. С. 133-134. Ч. 1.

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

© Шеина Т.В., Самохина А.А., 2015

SHEINA Tatyana

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the Building Materials, Products and Structures Department 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

applicant of the Building Materials, Products and Structures Department 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. II // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. 2015. № 3 (20). С. 108-114.

For citation: Sheina T.V., Samokhina A.A. The interrelationship of fractional composition, supramolecular structure and performance of road bitumen. Part II // Vestnik SGASU. Town Planning and Architecture. 2015. № 3 (20). Pp. 108-114.