

УДК 665.775.4

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАПСОВОГО МАСЛА  
С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ НА СВОЙСТВА ДОРОЖНОГО БИТУМА****канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК, Е.В. МИХАЙЛОВСКИЙ, И.А. МАНДРИКА  
(Полоцкий государственный университет)**

*Рассмотрены требования, предъявляемые к модифицирующим добавкам, вводимым в дорожные битумы. Приведены результаты исследования свойств продукта взаимодействия нерафинированного рапсового масла с диэтилентриамином. Предложен вероятный химический состав вышеуказанного продукта, включающий в себя комплекс поверхностно-активных веществ различных типов. Выявлена их склонность к образованию в неполярных растворителях обратных мицелл Хартли. Изучено влияние добавки исследуемого продукта на свойства дорожного битума. Показано, что при введении в битум рассматриваемый продукт оказывает на него пластифицирующее действие, увеличивая его текучесть и пенетрацию. Установлено, что продукт взаимодействия рапсового масла с диэтилентриамином повышает степень сцепления битума с поверхностью как кислых, так и щелочных минеральных материалов. Добавка исследуемого продукта к нефтяному битуму замедляет его термоокислительное старение, проявляет выраженные фунгицидные свойства и угнетающе действует на рост почвенных бактерий.*

**Введение.** Практика эксплуатации автомобильных дорог показывает, что долговечность работы битума в составе асфальтобетонных покрытий определяется, прежде всего, его высокими пластичными, низкотемпературными и адгезионными свойствами, а также устойчивостью к термоокислительному старению. В последние годы специалисты в области дорожного строительства и нефтепереработки пришли к пониманию того, что для достижения такого комплекса показателей качества необходимы композиционные вяжущие материалы, представляющие собой смесь битумов с различными добавками: полимерными, пластифицирующими, адгезионными и пр. [1].

Для создания на основе битумов композиционных материалов с заданным комплексом свойств требуются модифицирующие добавки, обладающие следующими характеристиками:

- способностью не разрушаться при температуре приготовления асфальтобетонной смеси;
- хорошо совмещаться с битумом при проведении процесса смешивания на обычном оборудовании при температурах, традиционных для приготовления асфальтобетонных смесей;
- способностью повышать сопротивление битумов в составе дорожного покрытия к воздействию сдвиговых напряжений без увеличения их вязкости при температурах смешивания и укладки, а также не придавать битуму жесткость или ломкость при низких температурах;
- быть химически и физически стабильными и сохранять присущие им свойства при хранении, переработке, а также в реальных условиях работы в составе дорожного покрытия. При этом такие добавки должны быть доступны и относительно недороги [2].

Среди множества показателей качества битумов, влияющих на эксплуатационные характеристики и долговечность дорожных покрытий, особое место занимает адгезия, характеризующая прочность сцепления битума с поверхностью минералов. В дорожном строительстве применяются главным образом минералы кислотного типа – песчано-гравийные смеси, гранитный щебень и кварцит. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащиеся в составе битумов, также проявляют кислотные свойства. В связи с этим с целью повышения прочности сцепления битумов с поверхностью кислых минеральных материалов в их состав вводят катионоактивные ПАВ: алкилдиамины, получающиеся восстановлением водородом продуктов реакции алкиламинов с акрилонитрилом, или присадки типа ациламиноаминов и алкилимидазолинов, получающиеся при взаимодействии различных карбоновых кислот с полиэтиленполиаминами [3]. Введение в битум катионоактивных ПАВ позволяет снизить поверхностное натяжение на межфазной поверхности «битум – минеральный материал», а следовательно, улучшить и ускорить смачивание и обволакивание поверхности минералов при получении асфальтобетонных смесей.

Поверхностно-активные вещества, применяемые для улучшения сцепления битумов с минеральными материалами, влияют и на старение битумов. Катионные ПАВ способны адсорбироваться на лиофобных участках поверхности асфальтенов, блокируя места их коагуляционных контактов, приводя тем самым к стабилизации всей системы и замедлению старения битума. Как правило, при введении адгезионных добавок вязкость битума снижается [4].

В последнее время в силу нестабильности на нефтяном рынке, экономических и экологических факторов в мировом производстве ПАВ различного назначения начала преобладать тенденция к использованию воспроизводимого природного сырья, в частности растительных масел. Как правило, ПАВ растительного происхождения получают на основе предварительно выделенных и глубокоочищенных от

примесей жирных кислот или их сложных эфиров. Полученные по такой технологии продукты содержат до 100 % целевого вещества. Применение данных ПАВ технологически и экономически оправданно при производстве моющих средств, продуктов бытовой химии, косметологической и фармакологической продукции, при получении присадок и добавок к моторным топливам [5] и пр. Однако относительно высокая стоимость таких ПАВ сдерживает их широкое применение в дорожном строительстве, где не требуются столь высокая степень их очистки. В связи с вышесказанным поиск новых дешевых и высокоэффективных модифицирующих добавок к дорожным битумам на основе местных возобновляемых источников сырья является актуальной задачей.

В качестве такой добавки потенциально может быть использован продукт взаимодействия рапсового масла с диэтилентриамином (ДЭТА), по химическому составу, вероятно, представляющий собой сложную смесь амидаминов жирных кислот, их моно- и диглицеридов, глицерофосфолипидов, и их производных, а также глицерина и в небольшом количестве солей жирных кислот, токоферолов, фитостеролов и пигментов, т.е. целый комплекс ПАВ различного функционального действия.

**Исследовательская часть.** Цель настоящей работы – изучение влияния на свойства дорожного битума продукта взаимодействия рапсового масла с диэтилентриамином.

В качестве объектов исследований выбраны: продукт взаимодействия нерафинированного рапсового масла производства ОАО «Витебский маслоэкстракционный завод» с ДЭТА и компаундированный нефтяной дорожный битум, полученный путем смешивания в соотношении 1 к 1 по массе строительного битума марки БН 70/30 и гудрона, произведенных соответственно на установках «Битумная № 2» и «ВТ-1» ОАО «Нафтан».

Рапсовое масло представляло собой нерастворимую в воде жидкость темно-зеленого цвета со следующими свойствами: плотность при 20 °С составляет 915 кг/м<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 40 °С – 34,9 мм<sup>2</sup>/с, кислотное число – 5,60 мг КОН/г, йодное число – 113 г I<sub>2</sub>/100 г, число омыления – 191 мг КОН/г, доля влаги и летучих веществ – 0,20 % масс., доля неомыляемых веществ – 1,5 % масс., температура застывания – минус 12 °С.

Синтез продукта проводился путем взаимодействия рапсового масла с ДЭТА при механическом перемешивании в массовом соотношении 4,5 к 1, в течение 30 мин при температуре (150 ± 10) °С в присутствии гидроксида калия. Условия проведения синтеза и соотношение компонентов реакционной смеси выбраны на основании результатов предварительных теоретических и лабораторных исследований. При указанном соотношении компонентов получается мазеподобный продукт с температурой каплепадения 49 °С, хорошо смешивающийся с разогретым нефтяным битумом и способствующий улучшению его свойств. Плотность синтезированного продукта при 20 °С равна 1003 кг/м<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 60 и 80 °С – соответственно 288 и 98,5 мм<sup>2</sup>/с.

Продукт не содержит свободных жирных кислот и воды. В неполярных растворителях молекулы, входящие в состав продукта, склонны к образованию обратных мицелл Хартли. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) исследуемого продукта в толуоле находится в диапазоне 0,001...0,003 % масс.

Аминное число продукта равно 109,5 мг HCl/г, йодное число – 83,8 г I<sub>2</sub>/100 г продукта. В результате термообработки при температуре (160 ± 1) °С в чашке Петри с толщиной слоя 5 мм в течение 1 и 2 ч аминные числа продукта не изменились, а йодные числа уменьшились до 63,7 и 55,6 г I<sub>2</sub>/100 г продукта, т.е. на 24 и 33,6 % соответственно. Это свидетельствует о протекании реакций взаимодействия ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав рапсового масла, по двойным связям.

Влияние содержания продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА на пенетрацию и температуру размягчения битума представлены на рисунке 1. Приготовление образцов проводилось путем механического перемешивания компонентов при температуре (140 ± 10) °С в течение 30 минут. Свойства битума, определенные с помощью стандартных методик, приведены в нижепредставленной таблице.

При введении до 0,2 % масс. исследуемого продукта наблюдается рост пенетрации и температуры размягчения битума. При дальнейшем повышении содержания продукта в битуме пенетрация продолжает линейно расти, а температура размягчения падает, т.е. добавка проявляет пластифицирующие свойства. Результаты изучения текучести исходного и модифицированного битума при помощи консистометра Гепплера приведены на рисунке 2.

Установлено, что исходный и модифицированный битумы являются типично неньютоновскими жидкостями. Исследуемый продукт оказывает пластифицирующее влияние на битум – скорость сдвига возрастает, следовательно, динамическая вязкость снижается. По-видимому, структурообразующие свойства исследуемому продукту придают аминогруппы, а пластифицирующие свойства такие его компоненты, как глицериды жирных кислот, и, вероятно, их амиды, а также глицерин.

Согласно литературным данным, при изготовлении асфальтобетонных смесей в горячем виде с использованием сухого минерального материала содержание адгезионной добавки может составлять от 0,2 до 1,5 % от массы битума [6]. При использовании адгезионных добавок катионного типа с аминным числом не менее 100 мг HCl/г их расход составляет 0,3...0,5 % от массы битума [7].

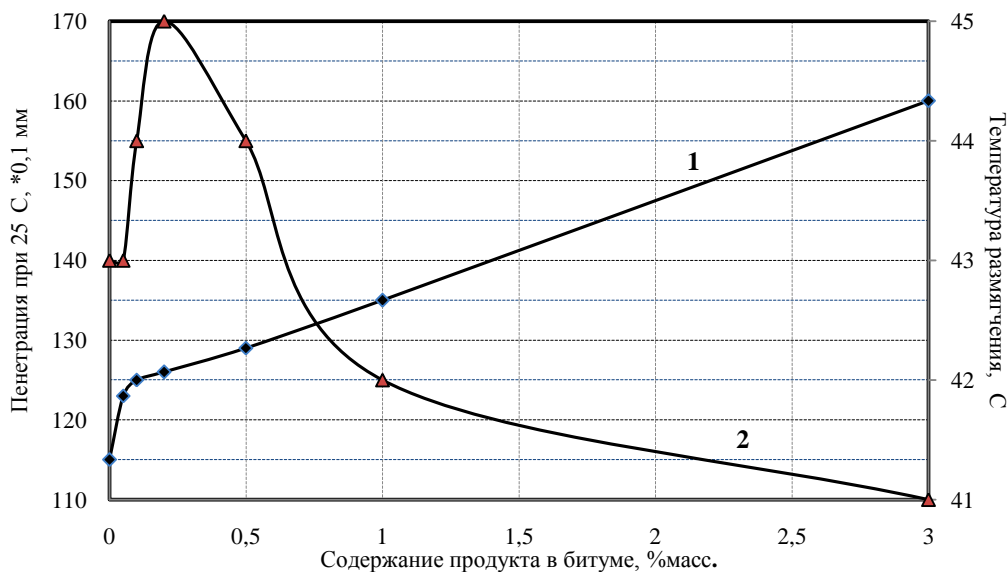


Рис. 1. Влияние содержания продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА на пенетрацию (кривая 1) и температуру размягчения (кривая 2) нефтяного дорожного битума марки БНД 90/130

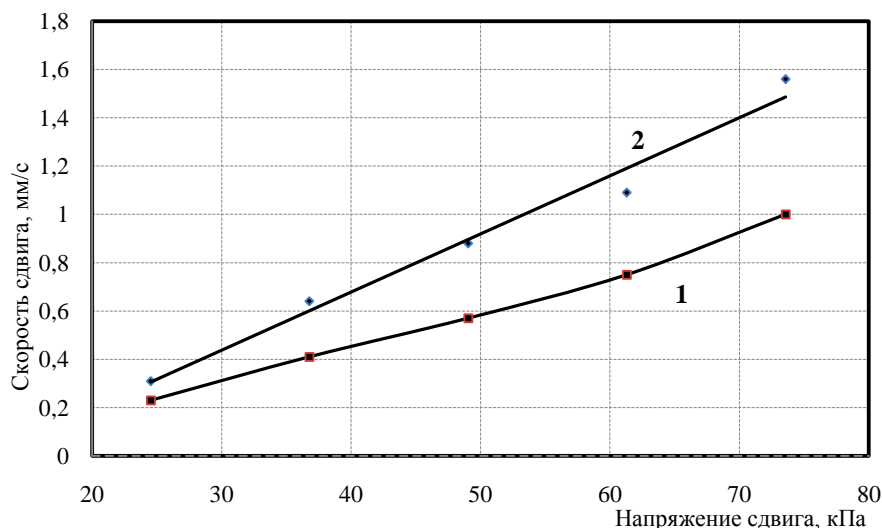


Рис. 2. Кривые текучести исходного битума (кривая 1) и битума с добавлением 0,5 % масс. продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА (кривая 2) при температуре 40 °С

В связи с вышесказанным, а также с учетом того, что при добавлении к исходному битуму более 0,6 % масс. исследуемого продукта марка битума переходит из БНД 90/130 в БНД 130/200 (см. рис. 1), дальнейшие исследования проводились с содержанием исследуемого продукта 0,5 % к массе битума. Результаты изучения свойств исходного и модифицированного битума приведены в таблице.

Установлено, что исследуемая добавка замедляет термоокислительное старение битума. Так, в результате введения 0,5 % масс. исследуемой добавки изменение температуры размягчения битума в результате термообработки в условиях ГОСТ 18180-72 (5 ч при температуре  $(163 \pm 1)$  °С) уменьшилось с 5 до 2 °С. При этом пенетрация исходного битума после прогрева снизилась на  $19 \times 0,1$  мм, а у модифицированного битума на  $14 \times 0,1$  мм.

Изучение адгезионных свойств исходного и модифицированного битумов проводилось по методу А ГОСТ 11508-74 «Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком». В свежеприготовленных образцах битумно-минеральных смесей поверхность минералов полностью покрыта битумом. Они соответствуют контрольному образцу №1 ГОСТ 11508-74. В результате обработки по методу А на образцах, полученных с использованием исходного битума, наблюдается практически полное его смывание с поверхности как частиц мрамора, так и песка. Они соответствуют контрольному образцу № 3 ГОСТ 11508-74, т.е. поверхность минерального материала покрыта битумом менее чем на  $\frac{1}{4}$ . При добавлении исследуемого продукта наблюдается значительное улучшение адгезионных свойств битума.

Свойства исходного и модифицированного битума  
до и после термообработки (прогрева) в условиях ГОСТ 18180-72

Показатель	БНД 90/130			БНД 90/130 + 0,5 % масс. модифицирующей добавки			
	до прогрева	после прогрева	$\Delta$	до прогрева	после прогрева	$\Delta$	
Температура размягчения, °С	43	48	5	44	46	2	
Пенетрация при 25 °С, $\times 0,1$ мм	115	96	-19	129	115	-14	
Индекс пенетрации	-1,02	-0,01	1,01	-0,28	-0,02	0,26	
Растяжимость при 25 °С, см	более 100	82	-	более 100	85	-	
Температура хрупкости, °С	-20	-20	0	-21	-21	0	
Сцепление битума по ГОСТ 11508-74. Метод А	№ образца			№ образца			
	с мрамором	№ 3	№ 1	-	№ 2	№ 1	-
	с песком	№ 3	№ 1	-	№ 2	№ 1	-
Потеря массы, % масс.	0,01			0,01			

В результате обработки по ГОСТ 11508-74 (Метод А) поверхность минеральных частиц более чем на  $\frac{3}{4}$  остается покрытой модифицированным битумом и соответствует контрольному образцу № 2.

По специфике химического состава битумы характеризуются низкой полярностью по сравнению с водой, в связи с чем достаточно легко вытесняются ей с поверхности минералов. Битумы, в особенности сорта с высоким показателем кислотности, проявляют тенденцию к приобретению незначительного отрицательного заряда. Поэтому проблема слабой адгезии наиболее характерна при применении кислых каменных материалов. Молекулы адгезионной добавки концентрируются на поверхности раздела «битум – каменный материал», облегчая и усиливая связь между ними.

Для улучшения сцепления битума с кислыми минеральными материалами применяют адгезионные добавки, представляющие собой молекулы поверхностно-активных веществ катионного типа. Гидрофильные положительно заряженные группы таких ПАВ прикрепляются к отрицательно заряженным участкам на поверхности каменного материала, а гидрофобные углеводородные «хвостовые части» молекул растворяются в битуме, образуя своеобразный «мост», затрудняющий вытеснение битума водой с межфазной поверхности. Таким образом, улучшение адгезионных свойств битума к поверхности кислых минералов при введении в него синтезированного продукта можно объяснить наличием в нём аминокислот, обладающих свойством катионных ПАВ.

Однако, как показали исследования, продукт взаимодействия рапсового масла с ДЭТА улучшает сцепление битума и с поверхностью щелочных минералов. На этот факт следует обратить особое внимание, так как в состав асфальтобетонных смесей согласно СТБ 1033-96 входят как кислые (гранитный щебень, песчано-гравийная смесь), так и щелочные компоненты (в частности, минеральные порошки, изготавливаемые из известняков, доломитов и других карбонатных горных пород). Вероятно, это связано со сложным химическим составом исследуемого продукта, например, с наличием в его составе амфолитных ПАВ, естественными представителями которых в растительном масле являются глицерофосфолипиды.

Результаты изучения влияния продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА на рост плесневых грибов на питательной среде агар Сабура показали, что он обладает выраженными фунгицидными свойствами. Так, через 3 суток на контрольном образце наблюдается интенсивный рост плесневых грибов. В то же время на исследуемом образце, содержащем 1 % масс. продукта, визуально плесень отсутствует. Через 7 суток на контрольном образце рост плесени усилился, при этом отмечено появление темных участков в центре колоний плесневых грибов, свидетельствующих о спорообразовании. На исследуемом образце к этому времени появились только единичные очаги роста плесени.

Результаты изучения влияния полученного продукта на рост бактерий на питательной среде «Грм-агар» показали, что он также оказывает угнетающее действие и на рост почвенных бактерий. Так, в чашке с контрольным образцом наблюдается сплошной рост бактериальных колоний, а в чашке, содержащей около 2 % масс. исследуемого продукта, имеются участки, где рост бактерий визуально отсутствует. Это можно объяснить плохой растворимостью исследуемого продукта в питательной среде «Грм-агар» на водной основе, в связи с чем поверхность образца становится неоднородной. В местах скопления продукта почвенные бактерии не образуют колоний, т.е. исследуемый продукт, обладая устойчивостью к разложению бактериями, не оказывает заметного влияния на их развитие в водной фазе. Вероятно, это связано с химическим составом полученного продукта, в частности с содержанием в нем аминокислот  $\text{RCOONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $\text{RCOO}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})\text{OOCR}_1$ , относящихся к катионным поверхностно-активным веществам. В естественных условиях микробные клетки обладают общим отрицательным зарядом, поэтому катионные ПАВ наиболее губительно действуют на бактерии, дрожжевые и

нитчатые грибы. Для катионных ПАВ мишенями являются карбоксильные группы аминокислот и кислых полисахаридов бактерий. Конечным результатом действия ПАВ на микробную клетку является деструктуризация клеточной оболочки. Поверхностно-активные вещества проникают внутрь клетки, нарушая деятельность протеаз, что приводит к автолизу клеточного содержимого [8].

Следовательно, можно ожидать, что при введении в нефтяной битум продукта взаимодействия рапсового масла с ДЭТА будет способствовать повышению устойчивости материалов на его основе, в частности асфальтобетонных покрытий, кровельных и гидроизоляционных битумных мастик и пр., к биологическому разложению, не оказывая при этом негативного влияния на окружающую среду.

Проведенное исследование позволило сделать следующие **выводы**:

- в результате взаимодействия рапсового масла с ДЭТА при оптимальных соотношениях компонентов реакционной смеси получается мазеподобный продукт сложного химического состава, практически не растворимый в воде, но хорошо растворимый в толуоле и разогретом нефтяном битуме, содержащий мицеллообразующие ПАВ с высоким аминным числом;
- при введении в нефтяной битум указанный продукт оказывает на него пластифицирующее действие, повышая текучесть и, следовательно, снижая динамическую вязкость;
- добавка исследуемого продукта к нефтяному битуму замедляет его термоокислительное старение в условиях ГОСТ 18180-72;
- продукт взаимодействия рапсового масла с ДЭТА повышает степень сцепления битума как с поверхностью кислых, так и щелочных минеральных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Производство нефтяных битумов / А.А. Гуреев [и др.]. – М.: Изд-во «Нефть и газ», 2007. – 102 с.
2. Худякова, Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.В. Калинин // Дорожная техника: ежегодный каталог-справочник. – СПб.: Издат. Дом «СЛАВУТИЧ», 2003. – С. 174 – 181.
3. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1989. – 152 с.
4. Кучма, М.И. Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве / М.И. Кучма. – М.: Транспорт, 1980. – 191 с.
5. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
6. Адгезионные добавки для битума: техн. бюл. компании AkzoNobel, 2010. – 28 с.
7. Методические рекомендации по технологии применения поверхностно-активной добавки катионного типа КАДЭМ-ВТ при устройстве асфальтобетонных покрытий: ОДМ 218.3.001-2007: утв. распоряжением Росавтодора от 22.03.2007 № 84-р. – 25 с.
8. Ставская, С.С. Биологическое разрушение АПАВ / С.С. Ставская. – Киев: Наук. думка, 1981. – 114 с.

Поступила 21.06.2012

### **INFLUENCE OF THE PRODUCT OF INTERACTION OF RAPESEED OIL WITH DIETHYLENTRIAMINE ON THE PROPERTIES OF ROAD BITUMEN**

**A. YERMAK, E. MICHAILOVSKY, I. MANDRIKA**

*Requirements to modifying additives introduced into the road bitumen are considered. There are results of studies of the properties of the product of interaction of unrefined rapeseed oil with diethylenetriamine. We propose the likely chemical composition of the above mentioned product, which includes a set of surface-active substances of various types. Their tendency to form reverse micelles Hartley in non-polar solvents is revealed. It is shown, that when injected into the bitumen the product under investigation has a plasticizing effect on it, increasing its flow and penetration. It is found that the reaction product of rapeseed oil with diethylenetriamine increases the degree of adhesion of bitumen with the surface of acid as well as alkaline mineral materials. The addition of the investigational product to oil bitumen slows its thermo-oxidative aging. Product of reaction of rapeseed oil with diethylenetriamine shows marked fungicidal properties and depressing effect on the growth of soil bacteria.*