

УДК 665.775

ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

**Н.П. СУХОВИЛО, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ,
канд. техн. наук, доц. Н.В. ОЩЕПКОВА
(Полоцкий государственный университет)**

Показано, что фиксируемый с помощью оптической микроскопии микрорельеф поверхности битумов в виде гофр и глобул является признаком субдисперсной (кластерной) структуры битума. Изучено влияние температурно-временных режимов нагрева и охлаждения на микрорельеф поверхности битума. Выявлено, что формирование характерного микрорельефа наиболее отчетливо наблюдается у окисленных дорожных битумов.

Основной областью использования битумов является строительство дорог и других инженерных сооружений. В настоящее время в связи с увеличением грузонапряженности, интенсивности и скорости движения автотранспорта к качеству дорог предъявляются все более высокие требования. Для удовлетворения этих требований особо важное значение имеют свойства битумов. Битум, применяемый для дорожного строительства, должен обладать оптимальными температурными характеристиками, реологическими свойствами, сохраняющимися в широком интервале эксплуатационных температур, стойкостью против воздействия окружающей среды, хорошей сцепляемостью с минеральными материалами и др.

Свойства битума (температура размягчения и хрупкости, пенетрация, растяжимость и др.) неразрывно связаны с его молекулярной и надмолекулярной дисперсной структурой [1,2]. Поэтому необходимо изучение структуры битума, зависимости ее от природы битумного сырья и технологии его переработки, а также от условий эксплуатации битума. Это позволяет выявить преимущества и недостатки различных дисперсных структур, выбрать оптимальную структуру и условия, необходимые для ее образования, а в результате получать битум, обладающий требуемыми эксплуатационными свойствами.

В соответствии с современными представлениями битумы рассматривают как коллоидно-дисперсные системы, свойства которых зависят не только от их состава, но и от строения дисперсных частиц и характера взаимодействия между ними. Первичным элементом битумной дисперсной системы в основном является сложная структурная единица, состоящая из смолисто-асфальтенового комплекса. Согласно литературным данным [3, 4], имеет сферическую форму и состоит из ядра, образованного асфальтенами, и сольватной оболочки из смол и ароматических углеводородов. Сложные структурные единицы способны к самостоятельному существованию при неизменных внешних условиях. При изменении же температуры, концентрации поверхностно-активного вещества, при введении в систему растворителя происходит перераспределение компонентов битума между ядром, сольватной оболочкой и дисперсионной средой, причем размеры ядра и сольватной оболочки изменяются антибатно. Следствием такой перестройки является экстремальное изменение физико-химических свойств битума [3,4].

Одной из причин структурирования в нефтяных системах, содержащих смолисто-асфальтеновые вещества, является спин-спиновое взаимодействие свободных нейтральных радикалов [5]. На основании результатов исследований была предложена следующая модель сложной структурной единицы бшума [6]. Ядро образовано асфальтенами или молекулами смол и высокомолекулярных полициклических углеводородов, обладающих наиболее высоким потенциалом парного взаимодействия. Ядро окружено сольватными слоями из диамагнитных молекул смол, ароматических, нафтоароматических, парафинонафтеновых и гетероатомных соединений в порядке убывания их потенциала парного взаимодействия.

Дисперсная система может находиться в свободнодисперсном и связнодисперсном состояниях, эти состояния называют соответственно золь и гель [7]. В состоянии золь дисперсные частицы не взаимодействуют друг с другом и хаотически распределены в дисперсионной среде. В состоянии гель дисперсные частицы за счет сил взаимного притяжения образуют сплошной каркас с иммобилизованной дисперсионной средой. Между двумя крайними структурами типа золь и гель имеются промежуточные, состоящие из относительно крупных субдисперсных (кластерных) образований, не соединенных между собой и не образующих единый каркас (состояние золь-гель). Битумы этого типа, по-видимому, являются наиболее приемлемыми для дорожных покрытий [1].

В битумных и других нефтеподобных системах обнаруживаются два вида ядер дисперсных частиц. Один из них проявляет полностью аморфные свойства; в этом случае ядро представляет собой активную парамагнитную частицу, силовые параметры которой компенсированы прочными сольватными слоями спин-поляризованных молекул, поэтому коллоидной частице с таким ядром обеспечено долгое неизменное состояние. Ядра другого вида обладают в определенной степени кристаллическими свойствами. Они

имеют пачечную структуру типа графитоподобного кристалла. Модель пачечного строения асфальтенов была предложена Йеном на основе данных рентгеновской дифракции [4].

Уфимскими учеными предложена теория о фрактальности парамагнитных образований в нефтяных дисперсных системах, которая подтвердилась рядом экспериментальных данных (электронно-парамагнитный резонанс, вискозиметрия, изучение характеристик макроскопических структур) [8 - 11]. В соответствии с их представлениями дисперсные частицы (в том числе сложные структурные единицы и их ассоциаты) в объеме материала образуют при взаимодействии между собой фрактальные кластеры (рис. 1) [8].



Рис. 1. Фрактальный кластер

По-видимому, состояние структуры битума типа золь-гель характеризуется независимым существованием друг от друга вышеназванных кластеров. Однако не ясно, имеют ли фрактальные кластеры одинаковое строение или, в зависимости от условий, идет формирование различных типов субдисперсных образований.

Целью данной работы являлось исследование надмолекулярной структуры битумов при помощи методов оптической микроскопии и вискозиметрии.

В качестве объекта исследования использовались окисленные и остаточные дорожные битумы, соответствующие марке БНД 90/130. Эксплуатационные характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства исследованных образцов дорожных битумов БНД 90/130

Наименование завода-изготовителя битума	№ образца	Пенетрация при 25 °С, 0.1 мм	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Растяжимость при 25 °С, см
Окисленные битумы:					
– Новокуйбышевский НПЗ	1	94	47	–17	68
– ОАО «Нафтан»	2	130	44	–15	68
– МОУП «Веска» г. Червень	3	100	46	–20	90
– Ухтинский НПЗ	4	108	45	–17	>100
– Окисленный битум с добавкой SiO ₂	5	83	45	–	14,3
Остаточный битум фирмы Nynas, полученный из Венесуэльской нефти В-120	6	122	41	–8	>100

Оптический анализ поверхности битума и фотосъемку проводили с помощью микроскопа «Ахiovert-10" поляризованном свете при увеличении 100 и 200 крат. Для выявления структурных элементов поверхности битума использовался отраженный свет.

Для создания поверхности, пригодной для исследования, применялся метод термодиформационного травления (ТДТ). Методика ТДТ заключается в следующем. Проба битума массой 0,5 - 1 г помещается на стандартное предметное стекло (или в гильзу высотой более 1 см) и нагревается в печи до необходимой температуры в течение заданного промежутка времени. Затем проба охлаждается с определенной скоростью. Микрорельеф поверхности битума формируется в процессе охлаждения пробы.

Характер микрорельефа зависит от режима термодиформационного травления и природы битума. При проведении данного исследования были использованы следующие режимы ТДТ:

- температура конечного нагрева 50; 100; 125; 150 °С;
- продолжительность нагрева 5; 10; 20; 30 мин.

Для охлаждения горячей пробы применяли два способа:

- 1) проба, вынутая из термостата, помещается на деревянную подставку и охлаждается со скоростью примерно 7 °С в мин (быстрое охлаждение) за счет теплообмена с комнатным воздухом;
- 2) проба медленно остывает вместе с термостатом. Скорость охлаждения при этом составляет около 1 °С в мин (медленное охлаждение).

Динамическую вязкость битумов определяли на консистометре Гепплера с использованием методики, описанной в работе [12].

Метод вискозиметрии использовался для исследования 2, 3 и 4-го образцов битумов. Определялась вязкость битума с неразрушенной, разрушенной структурой и вязкость исходного битума (исходным называем битум, который не подвергали предварительной термообработке с целью формирования субдисперсной структуры).

Чтобы при определении вязкости создать условия, необходимые для формирования структуры, битум, залитый в рабочий стакан, нагревали на песчаной бане при 100 °С в течение 20 мин, затем охлаждали вместе с баней до комнатной температуры. Для образования субдисперсной структуры необходимо длительное время, поэтому вязкость подготовленного таким образом битума определяли через сутки. Для исследования исходного образца расплавленный битум заливали в рабочий стакан, охлаждали 30 мин при комнатной температуре, затем термостатировали образец при температуре опыта и определяли вязкость.

Метод оптической микроскопии позволил выявить на поверхности битума два типа структурных элементов, предварительно названных нами - гофры и глобулы. Глобулы имеют вид мелкодисперсных округлых частиц. Гофры представляют собой участки с поперечными волнообразными складками. В зависимости от размера гофры имеют вид продолговатых черточек или веретенообразных областей. В большинстве случаев гофры возникают по отдельности, иногда по две. Взаимное расположение гофр друг относительно друга хаотическое. Типичные элементы микроструктуры битума представлены на рис. 2 - 3.

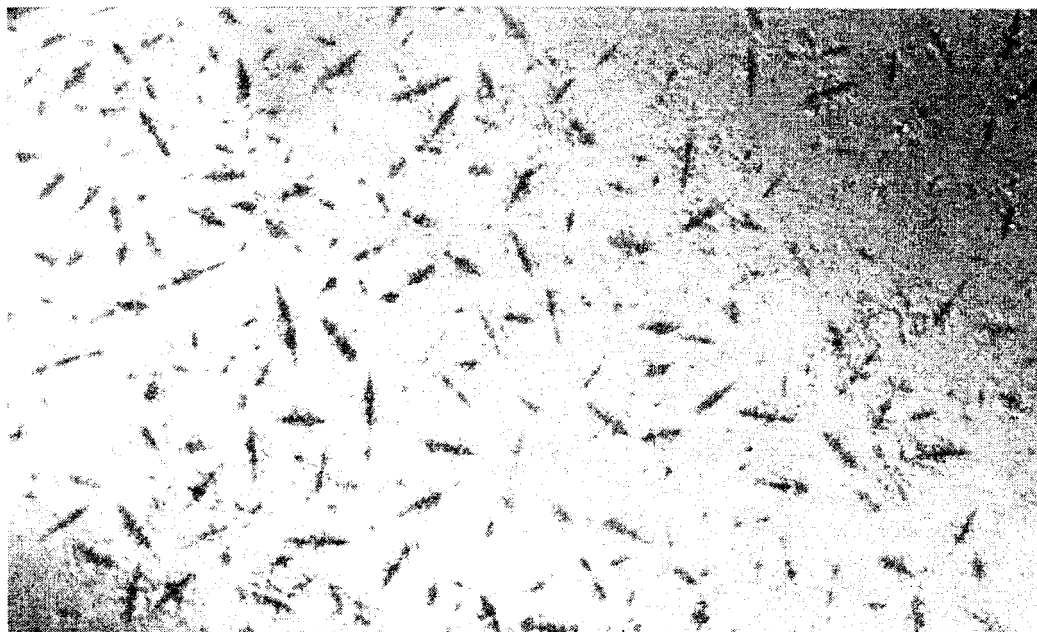


Рис. 2. Крупногофровая структура поверхности битума (образец № 5) $\times 100$: температура 125 °С; продолжительность нагрева 10 мин; скорость охлаждения 1 °С в мин

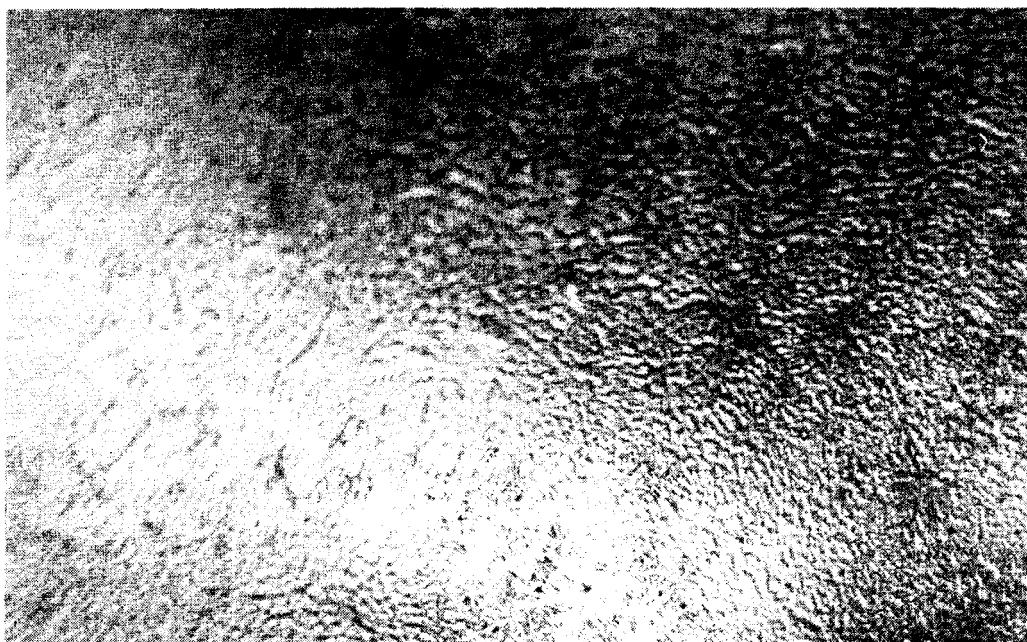


Рис. 3. Глобулярная структура битума (образец № 5) x 100:
температура 150 °С; продолжительность нагрева 10 мин;
скорость охлаждения 1°С в мин

Характер микрорельефа поверхности битума определяется природой битума и температурно-временными режимами нагрева и охлаждения.

Формирование гофр характерно для 1 - 3-го и 5-го образцов битума. Микроструктура поверхности четвертого образца похожа на мелкогофровую, но четко выявить строение структурных элементов не удастся из-за их малых размеров. Глобулярная структура формируется только у пятого образца при определенных условиях (табл. 2). У остаточного битума при исследованных режимах термомеханического травления ни гофровая, ни глобулярная структура не выявлены. Влияние природы битума на тип и размер структурных элементов отражают данные табл. 2.

Уменьшение скорости охлаждения приводит к формированию более крупных гофр (см. рис. 1 - 2). Эта особенность характерна для всех образцов с гофровым микрорельефом. Таким образом, наиболее благоприятными для формирования гофрового микрорельефа являются следующие условия: температура 125 °С, продолжительность нагрева 10 - 30 мин, скорость охлаждения 1 °С в мин.

Появление гофр и глобул на поверхности битума можно объяснить тем, что дисперсные частицы битума образуют в результате взаимодействия агрегаты различного строения. То есть микрорельеф поверхности битума отражает те процессы, которые происходят в объеме битума. Вероятно, причиной появления гофр и глобул является формирование субдисперстных образований, которые имеют различное строение. Глобулам, на наш взгляд, соответствуют субдисперсные структуры в виде сгустков, а гофрам - слаборазветвленные структуры. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что гофровая и глобулярная структуры образуются как в тонких, так и в толстых (1 см и более) слоях битума. Это говорит о формировании взаимосвязанных дисперсных образований не за счет дефектов поверхности подложки, а путем их самоорганизации в субдисперсные структуры во всем объеме образца.

Для того чтобы подтвердить возможность формирования субдисперсной структуры битума в результате термомеханического травления, были исследованы реологические свойства битумов методом вискозиметрии.

Таблица 2

Результаты микроскопического анализа дорожных битумов

Условия нагрева и охлаждения проб битума	Тип структурных элементов на поверхности битума и их средний размер, мкм				
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Температура конечного нагрева проб, °С (при продолжительности нагрева 10 мин и скорости охлаждения 7 °С в мин):					
50	–	–	–	–	Гофры (10 мкм)
100	–	–	–	–	Гофры (12 мкм)
125	Гофры и глобулы отсутствуют	Гофры (5 мкм)	Гофры (2 – 4 мкм)	Гофры и глобулы отсутствуют	Гофры (5 мкм)
150	Гофры и глобулы отсутствуют	Гофры (2 – 4 мкм)	Гофры и глобулы отсутствуют	–	Глобулы (5 мкм)
Продолжительность нагрева проб в минутах (при конечной температуре нагрева 125 °С и скорости охлаждения 1°С в минуту):					
5	–	–	–	–	Гофры (30 – 35 мкм)
10	Гофры (10 мкм)	Гофры (15 мкм)	Гофры (10 – 12 мкм)	Гофры (2 – 4 мкм)	Гофры (30 – 35 мкм)
20	–	–	–	–	Гофры (35 – 40 мкм)
30	–	–	–	–	Гофры (40 мкм)
Продолжительность нагрева проб в минутах (при конечной температуре нагрева 150°С и скорости охлаждения 1°С в минуту):					
5	–	–	–	–	Гофры (40 мкм)
10	Гофры (5 мкм)	Гофры (10 – 12 мкм)	Гофры и глобулы отсутствуют	Гофры и глобулы отсутствуют	Гофры (35 мкм)
20	–	–	–	–	Гофры (25 мкм) и глобулы (10 мкм)
30	–	–	–	–	Глобулы (10 мкм)

Результаты исследования реологических свойств битумов позволили выявить следующие закономерности в изменении вязкости битумов:

1) у образцов № 2 и № 3 при температуре, меньше или равной температуре размягчения (рис. 4), вязкость уменьшается в ряду: битум с неразрушенной структурой - битум с разрушенной структурой - исходный битум, а у четвертого образца эта зависимость соблюдается только до температуры 30-35 °С (табл. 3);

2) характер изменения вязкости от температуры зависит от природы битума. При температурах 30-35 °С вязкость битума, обладающего субдисперсной структурой, значительно выше вязкости неструктурированного битума; с увеличением температуры эта разница уменьшается, и при 45 - 50 °С вязкости структурированного и исходного битумов практически равны (рис. 4).

Таблица 3

Влияние структуры на вязкость битумов (при напряжении сдвига 49,05 кПа)

Температура, °С	Структурная характеристика	Образец битума		
		№ 2	№ 3	№ 4
30	Исходный битум	13300	34800	16800
	Битум с неразрушенной структурой	18200	52100	23400
35	Исходный битум	4125	8200	4600
	Битум с разрушенной структурой	4250	10800	5400
	Битум с неразрушенной структурой	4350	15400	5800

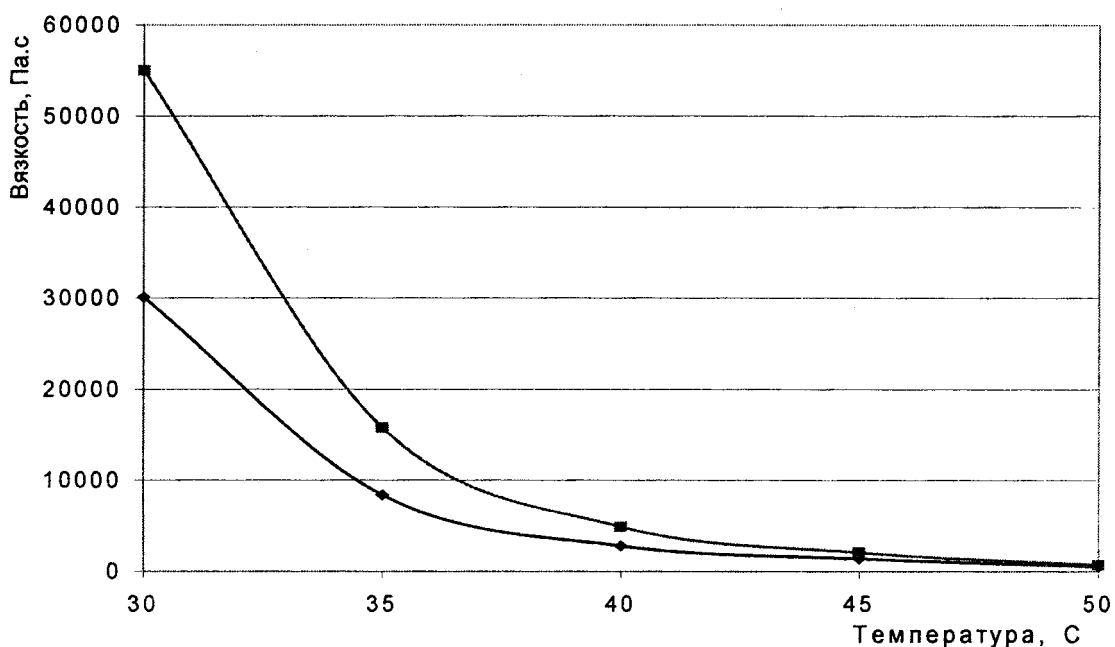


Рис. 4. Зависимость вязкости от температуры: образец битума № 3; напряжение сдвига 24,53 кПа

Таким образом, результаты вискозиметрии подтверждают предположение о наличии субдисперсной структуры у битумов: вязкость битумов с неразрушенной субдисперсной структурой значительно выше вязкости неструктурированных образцов (см. табл. 3).

Результаты обоих методов исследования позволяют сделать вывод о том, что для формирования субдисперсной структуры необходимо длительное время. Например, при быстром охлаждении проб (7 °С в мин) формируются мелкие гофры, при медленном (1 °С в мин) - крупные, что может быть объяснено диффузионными ограничениями. Кроме того, различие между вязкостью структурированного и исходного битумов обнаруживается, если первый исследовать через сутки после подготовки образца, а второй - сразу после охлаждения.

Разрушение субдисперсных образований происходит не только в результате механического воздействия, но и при повышении температуры. Поэтому при температурах 45 - 50 °С вязкости структурированного и исходного битумов практически одинаковы.

Субдисперсная структура битума весьма чувствительна к условиям ее формирования; причем можно подобрать такой режим ТДТ, который будет оптимальным для формирования гофровой (либо глобулярной) микроструктуры.

Результаты исследований пока не позволили выявить связь между размерами структурных элементов и эксплуатационными свойствами битумов. Образцы, полученные по идентичным технологиям и имеющие близкие свойства, обладают различным микрорельефом поверхности и отличаются реологическими свойствами.

На основании полученных результатов можно сделать вывод: метод термомеханического травления (ТДТ) позволяет создать характерный микрорельеф поверхности нефтяных битумов. Выявлены два

вида структурных элементов микрорельефа - гофры и глобулы, размеры которых можно регулировать режимом ТДТ. Методом вискозиметрии доказано, что гофры и глобулы являются признаком субдисперсной структуры битума, так как вязкость образцов после термдеформационного травления существенно больше вязкости исходных битумов. Обнаружено, что формирование гофрового (или глобулярного) микрорельефа характерно для окисленных дорожных битумов, у остаточного битума ни гофровая ни глобулярная структура пока не выявлена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колбановская А.С. Пути направленного структурообразования дорожных битумов // Структурообразование, методы испытаний и улучшение технологии получения битумов: Труды СоюздорНИИ / Под ред. А.С. Колбановской. - 1971. - Вып. 49. - С. 21 - 39.
2. О причинах структурного старения битума / А.К. Эфа, Л.В. Цыро, Л.Н. Андреева и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 2. - С. 38 - 43.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. - М.: Химия, 1990. - 226 с.
4. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. - М.: Химия, 1998. - 448 с.
5. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах / Ф.Г. Унгер, Д.Ф. Варфоломеев, Л.Н. Андреева и др. // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. - М.: Наука, 1985. - С. 181 - 197.
6. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах / Н.Н. Красногородская, Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева и др. // Химия и технология топлив и масел. - 1997. - № 5. - С. 35 - 36.
7. Битумные материалы / Под ред. А.Дж. Хойберга; Пер. с англ. С.Ш. Абрамовича. - М.: Химия, 1974. - 248 с.
8. Бикбулатова А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ): Дис. канд. техн. наук. - Уфа, 2002, - 102 с.
9. Мухаметзянов И.З., Кузеев И.Р. Фрактальная структура парамагнитных агрегатов нефтяных пеков // Коллоидный журнал. - 1991. - № 4. - С. 762 - 766.
10. Мухаметзянов И.З. Вискозиметрические исследования агрегации надмолекулярных образований нефтяных остатков в процессе термолиза // Коллоидный журнал. - 1991. - № 3. - С. 538 - 543.
11. Кузеев И.Р., Мухаметзянов И.З., Абызгильдин Ю.М. Макроскопические структуры нефтяных пеков при затвердевании // Коллоидный журнал. - 1991.-№3.-С. 503-508.
12. Даммаж Г.А., Покровская С.В., Ткачев С.М. Исследования реологических свойств тяжелых остатков и твердых нефтепродуктов: Метод.Показания. - Новополоцк: ПГУ, 1997. - 16 с.