УДК 691.16
Аюпов Д.А. – аспирант, инженер
E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru
Потапова Л.И. – кандидат химических наук
Мурафа А.В. – кандидат технических наук, профессор
Фахрутдинова В.Х. – кандидат химических наук, доцент
Хакимуллин Ю.Н. – доктор технических наук, профессор
Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМОВ С ПОЛИМЕРАМИ*

АННОТАЦИЯ
Исследована модификация нефтяных битумов сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом, содержащим активную функциональную группу, и регенератом резины. Методом ИК-спектроскопии изучены изменения в химическом составе битумов.
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: модификация битумов, Элвалой, регенераты резин.

Ayupov D.A. – post-graduate student, engineer
Potapova L.I. – candidate of chemical sciences
Murafa A.V. – candidate of technical sciences, professor
Fakhrutdinova V.H. – candidate of chemical sciences, associate professor
Khakimullin Y.N. – doctor of technical sciences, professor
Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor
Kazan State University of Architecture and Engineering

A BITUMEN-POLYMER INTERACTION INVESTIGATION

ABSTRACT
Two different bitumen-polymer compositions were made. One of the polymers had got active chemical groups. With the help of Infrared Spectroscopy chemical processes are investigated.
KEYWORDS: modification of bitumens, regenerats of rubbers, Elvaloy.

Использование нефтяных битумов для производства строительных материалов требует их модификации. Наиболее эффективным способом улучшения свойств битумов является модификация их полимерами. На сегодняшний день ассортимент полимерных добавок весьма широк, однако круг практически используемых полимеров значительно уже, и наилучшими в нём сегодня признаны термоэластопласты типа «стирол-бутадиен-стирол» (СБС).

Поначалу улучшенные свойства полимербитумных композиций пытались объяснить образованием химических связей между битумом и полимерами. Химические методы исследования в этом случае оказались бессильны, так как очень сложный состав битумов и полимеров делает эти методы малоэффективными. Однако, с тех пор как стал доступным метод инфракрасной спектроскопии, для большинства полимербитумных композиций было показано отсутствие каких-либо новообразований в смеси. По мнению большинства авторов, полимеры химически не взаимодействуют с битумом, а растворяются (в малых концентрациях) либо диспергируют в нём, упрочняя его структуру [1, 2]. По мере увеличения концентрации частицы полимера увеличиваются в размере за счёт агрегации, сближаются между собой и образуют рыхлую сетчатую структуру. При содержании полимера более 25 % происходит инверсия фаз. Такой характер взаимодействия был многократно подтверждён оптическими и электронномикроскопическими методами [2, 3].

Между тем, химическое взаимодействие компонентов в битумполимерных композициях остаётся желательным, так как обеспечивает однородность и стабильность последних, например,

* Работа выполнена в рамках реализации ГК № П244 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (конкурс НК-508П(4).

исключает расслоение композиций под влиянием разности плотностей битумов и их модификаторов. К тому же введение химически не взаимодействующих добавок требует больших концентраций, что удорожает композицию. В то же время очевидно, что в процессе модификации битумов при высоких температурах (160-180 °С) и механическом перемешивании происходят процессы образования свободных радикалов [4], что теоретически может привести к химическим реакциям. Однако большинство рекламируемых химических модификаторов в действительности «работали» в битумах традиционным образом, оставаясь в мальтеновой фракции битума [3]. Поэтому поиск новых полимерных модификаторов битумов, содержащих реакционноспособные функциональные группы, остаётся актуальной задачей.

В связи с этим заслуживает внимания очередная разработка крупной американской химической корпорации «Дюпон» («DuPont») – модификатор битумов «Элвалой 4170» (Elvaloy 4170), представляющий собой бесцветные прозрачные гранулы и являющийся сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (рис. 1).

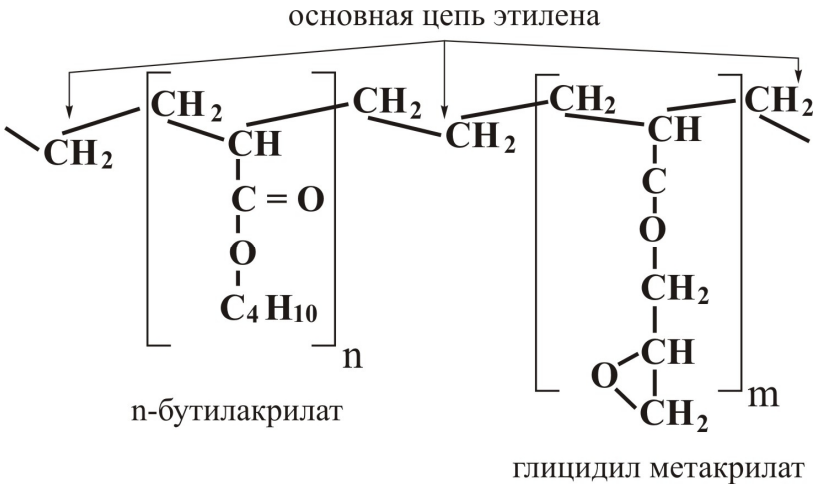

Рис. 1. Структурная формула Элвалоя

Элвалой хорошо зарекомендовал себя как модификатор остаточных битумов, дающий существенный технический эффект. Нами была показана его эффективность на окисленных битумах Татарстана различных марок: дорожном, кровельном, строительном [5].

В табл. 1 показаны свойства битума БНД 90/130, модифицированного Элвалоем, в сравнении со свойствами того же битума, модифицированного небольшой концентрацией другого модификатора, не обладающего реакционной активностью – серным регенератом вулканизатов бутилкаучука.

Таблица 1

Основные свойства битумов

Состав	Температура размягчения, °С	Пенетрация, 0,1 мм	Дуктильность, см	Эластичность, %
БНД 90/130	46	129	72	13
БНД 90/130 + 1,5 % Элвалоя	64	91	19	52
БНД 90/130 + 5 % серного регенерата	54	65	9	27

Как видно из табл. 1, 1,5 % Элвалоя в битуме дают больший технический эффект, чем 5 % эластомера.

По нашему мнению, наличие в составе Элвалоя реакционноспособной эпоксигруппы создаёт возможность химического взаимодействия её с функциональными группами -OH, -COOH, $-NH_2$, -SH и др., содержащимися в асфальтенах битума, например, по следующей химической реакции (рис. 2).

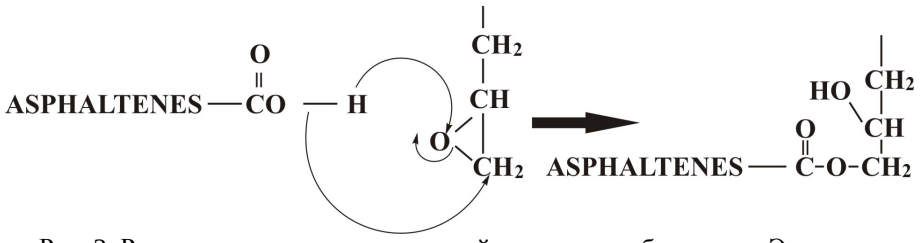

Рис. 2. Реакция химического взаимодействия между битумом и Элвалоем

Для сравнительного анализа изменений, происходящих в групповом и химическом составе битума, в настоящей работе использовался метод ИК-спектроскопии.

Для получения более чёткого отображения изменений в составе битума на спектрах нами была осуществлена также модификация 1,5 % Элвалоя битума БНД 60/90, содержащего в своём составе больше асфальтенов, чем в БНД 90/130.

ИК спектры соединений регистрировали на Фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker, Германия) в среднем ИК диапазоне (4000-400 $см^{-1}$), (оптическое разрешение 4 $см^{-1}$, накопление 64 скана, время регистрации 16 с). Программное обеспечение – OPUS фирмы Bruker. Регистрация ИК-спектров битумов производилась непосредственно между окнами из KBr, подогретыми до 50-60 °С без применения вазелинового масла, т.к. консистенция битумов при этой температуре позволяет получить капиллярную пленку необходимой толщины. Результаты ИК-спектроскопии исходного и модифицированного битумов представлены на рис. 3. При этом, в соответствии с методикой проведения сравнительного анализа химического состава соединений с использованием ИК-спектроскопии, полученные спектры накладывались с масштабированием по CH_2-группам, содержание которых не зависит от условий проведения эксперимента. Такое сравнение дает возможность проследить за изменениями в их количестве относительно друг друга.

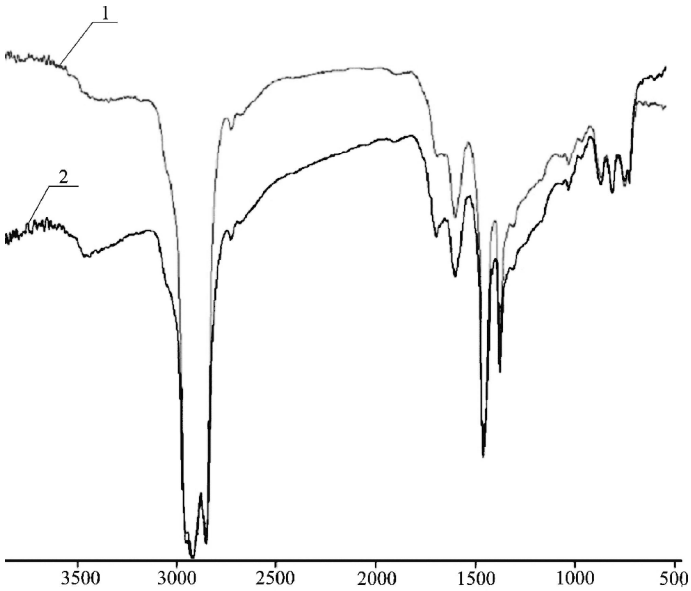

Рис. 3. ИК-спектры чистого (1) и модифицированного 1,5 % Элвалоя (2) битумов БНД 60/90

Таблица 2

Экспериментальные частоты н ($см^{-1}$) и оптические плотности некоторых полос в ИК-спектрах в интервале 500-4000 $см^{-1}$

БНД 60/90		
Частоты н($см^{-1}$)	Оптическая плотность	Отнесение
1688	20	н(C=O)
1602	57	н(CC_{ar})
БНД 60/90+1,5 % Элвалоя		
1695	30	н(C=O)
1602	52	н(CC_{ar})

Анализ полученных результатов исследований битумов марки БНД 60/90 показал наличие характерных для битумов интенсивных полос в области 3000-2800 $см^{-1}$ (валентные колебания н(СН) и CH_2 групп), 1460 $см^{-1}$ (деформационные колебания $\delta(CH_2)$) и 1377 $см^{-1}$ (деформационные колебания $\delta(CH_3)$). Указанные полосы всегда присутствуют в спектрах предельных углеводородов, парафинов, масел [6]. В спектрах компонентов четко видна полоса пропускания при 720 $см^{-1}$, которая соответствует деформационным колебаниям $\delta(CH_2)$ групп в свободных парафиновых цепях. Отчетливо проявляется характеристический триплет 747, 812, и 870 $см^{-1}$ – признак наличия ароматических структур.

Значительно большей интенсивностью характеризуются полосы пропускания в области 1600-1700 $см^{-1}$, свидетельствующие о присутствии кислородсодержащих соединений. Полоса 1602 $см^{-1}$ характеризует валентные колебания непредельных С=С связей, в основном, циклического строения, и прежде всего бензольных колец. Большая полуширина и сложная структура данной полосы свидетельствует о широком распределении по составу ароматических соединений – асфальтенов в битумах. В области 1688 $см^{-1}$ находятся полосы карбонильных и карбоксильных С = О групп, возникающие при окислении органических соединений.

Наиболее информативными для сравнительного анализа являются:

1) высокочастотный пик 3344 $см^{-1}$ (в исходном битуме). Частота и малая полуширина этого пика однозначно позволяет отнести его к валентным колебаниям гидроксильных групп ОН, не ассоциированных каким-либо типом водородной связи [6]. Модификация битума Элвалоем приводит к изменениям частоты валентных н(ОН) в высокочастотной части: интенсивность увеличивается, а максимум смещается от 3344 $см^{-1}$ (спектр битума) к 3440 $см^{-1}$ (модифицированного битума). Это изменение связано с некоторой перестройкой в структуре водородных связей битума при введении в него Элвалоя;
2) характерная полоса поглощения карбонильной группы, которая в спектре модифицированного битума имеет большую интенсивность, чем в спектре исходного, и смещается с 1689 до 1695 $см^{-1}$ (рис. 3).

Известно [4], что в асфальтеновых веществах концентрируются свободные радикалы, которые являются одним из факторов, определяющих склонность асфальтенов к ассоциации. Наличие свободных радикалов обусловлено тем, что в асфальтенах сосредоточено больше всего конденсированных ароматических структур, которые создают явление парамагнетизма. Это приводит к межмолекулярному взаимодействию, способствующему образованию надмолекулярных структур.

Очевидно, по изменению в области валентных колебаний н(ОН) и частично по полосам н(С=О) (характеризуют водородные связи карбоксильных групп) можно предположить образование межмолекулярных водородных связей [7].

Анализ приведенных спектров указывает на повышенное содержание в модифицированном битуме высокомолекулярных асфальтенов с некоторым увеличением структурирующих смол, поскольку наблюдается усиление полос поглощения карбонильной группы при 1689 $см^{-1}$ (смещение в модифицированном битуме до 1695 $см^{-1}$) и ароматических колец при 1602 $см^{-1}$. Кроме того, при взаимодействии с модификатором в битуме снижается содержание масляной фракции, в частности, парафино-нафтеновых углеводородов, характеризующихся парафиновыми цепями с полосой спектра при 720 $см^{-1}$.

Снижение концентрации парафино-нафтеновых углеводородов в битуме приводит к повышению лиофильности асфальтенов, которые сольватируются и набухают в ароматических углеводородах и нерастворимы в парафино-нафтеновых. Такой битум отличается тем, что асфальтены могут взаимодействовать своими полярными (лиофобными) участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры, а на лиофильной внешней стороне асфальтенов ориентированно адсорбируются смолы.

Нами были также сняты ИК-спектры чистого Элвалоя 4170 (рис. 4) и модельной системы – битума БНД 60/90, избыточно модифицированного десятью процентами Элвалоя (рис. 5).

Достоверным подтверждением прохождения химической реакции между Элвалоем и битумом является отсутствие в спектре модифицированного битума полосы эпоксидной группы – 911 $см^{-1}$, явно присутствующей в ИК-спектре Элвалоя.

Указанные изменения группового химического состава и структуры битума под действием данного модификатора не могут не отражаться на основных свойствах битума, что было показано ранее в работе [5].

Исследовались ИК-спектры чистого битума БНД 90/130 и битума, модифицированного серным регенератом вулканизата бутилкаучука в количестве 5 %, который не содержит реакционноспособных функциональных групп.

Анализ приведенных ИК-спектров показал, что спектры почти идентичны (рис. 6).

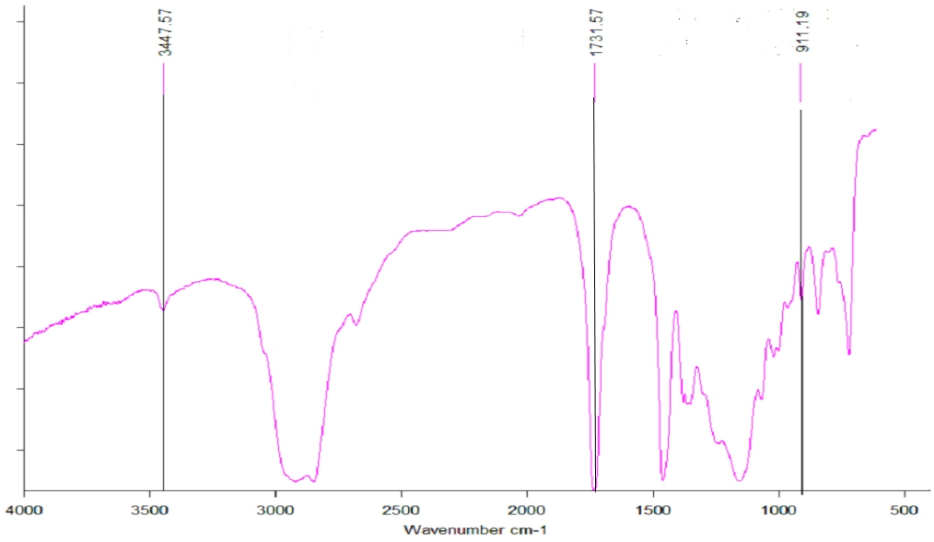

Рис. 4. ИК-спектр Элвалоя

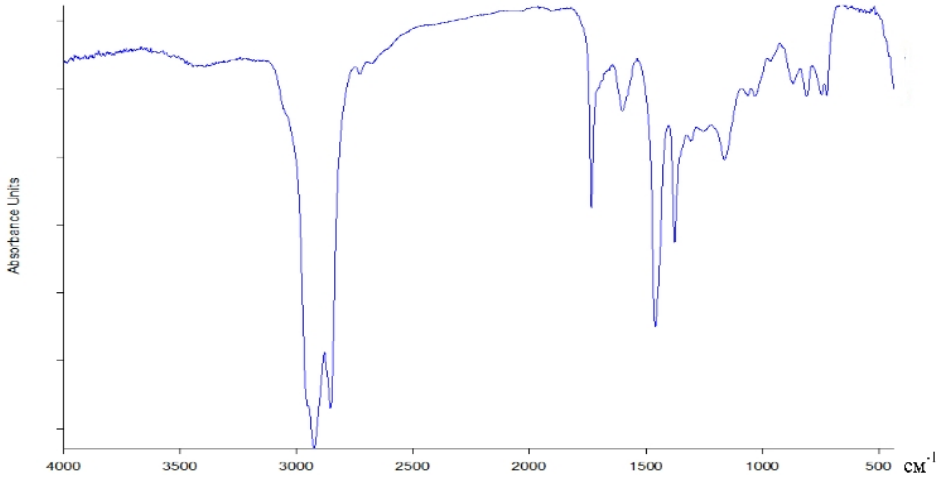

Рис. 5. ИК-спектр БНД 60/90 + 10 % Элвалоя

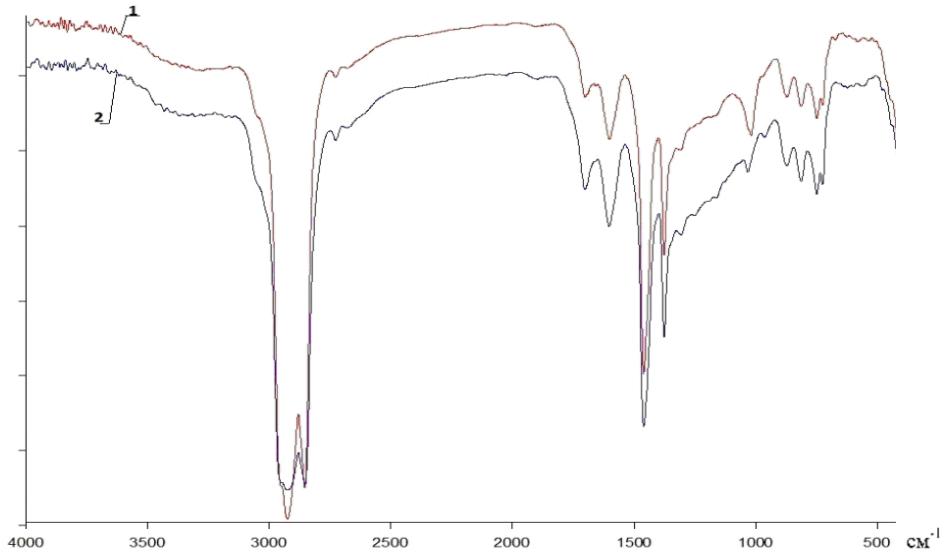

Рис. 6. ИК-спектры чистого (1) и модифицированного 5 % регенерата (2) битумов БНД 90/130

Некоторое различие лишь в том, что в области 1700 см$^{-1}$ также присутствует расщепленная на несколько пиков полоса небольшой интенсивности. Как было отмечено ранее, в данной области находятся полосы карбонильных и карбоксильных С=О групп, возникающие при окислении органических соединений. Причем в спектре модифицированного битума эта полоса имеет меньшую интенсивность, чем в спектре исходного.

Помимо полос, отвечающих органическим соединениям, в спектре битума имеются также изменения на частотах 1032 см$^{-1}$, 1159 см$^{-1}$, которые возникают при связывании атома серы с углеродом и кислородом. Наблюдается усиление полосы поглощения и смещение в модифицированном битуме до 1018 см$^{-1}$, и смещение полосы при 1166 см$^{-1}$. Изменения в серосодержащих соединениях объяснимы: в работе [8] показано, что при модификации битумов серными регенератами бутиловых резин происходит их растворение в битуме, что можно объяснить деструкцией серных вулканизационных поперечных связей.

В модифицированном битуме не происходит химических превращений: не появляются характерные для ассоциированных ОН-групп полосы с сильным поглощением в области 3300-3500 см$^{-1}$, изменения частоты 3306 см$^{-1}$ по сравнению со спектром исходного битума не наблюдаются.

Проведённые исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Увеличение интенсивности и смещение максимума валентных колебаний ОН-групп битума, модифицированного Элвалоем, и изменение в области полосы поглощения карбонильной группы в сторону большей интенсивности могут свидетельствовать о возникновении межмолекулярной водородной связи.
2. ИК-спектры Элвалоя и битума, модифицированного избытком Элвалоя, явно показывают раскрытие эпоксидной группы в процессе химической реакции с асфальтенами битума.
3. Анализ ИК-спектра битума, модифицированного серным регенератом бутиловых резин, показал отсутствие характерных для ассоциированных ОН-групп полос, что подтверждает отсутствие химических превращений в модифицированном битуме.
4. Изменения в частотах, характерных для серосодержащих соединений, объясняются деструкцией серных поперечных связей в регенерате резины. Таким образом, Элвалой, содержащий в своем составе реакционноспособную эпоксигруппу, в отличие от современных модифицирующих битум добавок: термоэластопластов и эластомеров, вступает в химическое взаимодейсвие с функциональной карбоксильной группой асфальтенов. Очевидно, этим объясняется модифицирующий эффект Элвалоя даже при малых концентрациях его в битуме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенталь Д.А., Березников А.В., Кудрявцева И.Н., Таболина Л.С., Федосеева В.А. Битумы. Получение и способы модификации. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. – 80 с.
2. Кисина А.М., Куценко В.И. Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы. – Л.: Стройиздат, 1983. – 134 с.
3. Мурузина Е.В. Битум-полимерные композиции кровельного назначения / Дисс... канд. техн. наук. – Казань, 2000. – 189 с.
4. Сурмели Д.Д., Красновская О.А., Мизонова В.И., Пискарев В.А. Влияние вида резины на параметры производства и качество резинобитумных материалов // Строительные материалы, 1976, № 5. – С. 21-22.
5. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Модифицированные битумные вяжущие строительного назначения // Строительные материалы, 2009, № 8. – С. 50-51.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан А.Л. Водородная связь. – М.: Мир, 1964. – 568 с.
8. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н. Модификация дорожных битумов радиационными регенератами бутиловых резин // Строительные материалы, 2009, № 12. – С. 44-45.

REFERENCES

1. Rozental D.A., Bereznikov A.V., Kudryavtseva I.N., Tabolina L.S., Fedoseeva V.A. Bitumens. Reception and ways of modification. – L.: LTI im. Lensoveta, 1979. – 80 p.
2. Kisina A.M., Kutsenko V.I. Polymer-bitumen roof and waterproofing materials. – L.: Stroyizdat, 1983. – 134 p.
3. Muruzina E.V. Bitumen-polymer compositions for roofs / Thesis… candidate tech. science. – Kazan, 2000. – 189 p.
4. Surmeli D.D., Krasnovskaya O.A., Mizonova V.I., Piskarev V.A. The influence of rubber's type on production parameters and rubber-bitumen materials' quality // Stroitelnye materialy, 1976, № 5. – P. 21-22.
5. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Y.N., Khozin V.G. Modifyed bitumen bindings for byulding // Stroitelnye materially, 2009, № 8. – P. 50-51.
6. Bellami L. Infra-red spectrums of compound molecules. – M.: Publishing house of the foreign literature, 1963. – 590 p.
7. Pimentel J., McKlellan A.L. Hydrogen bond. – M.: Mir, 1964. – 568 p.
8. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Y.N. Modification of asphalts by butyl rubbers radiation regenerates // Stroitelnye materialy, 2009, № 12. – P. 44-45.