

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИТУМА С СОПОЛИМЕРОМ ЭТИЛЕНА С БУТИЛАКРИЛАТОМ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Д. А. Аюпов, А. В. Мурафа, Л. И. Потапова

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Казань (Россия)*

До последнего времени наилучшими модификаторами битумов считались каучуки и термоэластопласты, которые, не взаимодействуя с битумом химически, растворялись в нем, придавая свойства полимера. Однако даже лучшие битум-полимерные композиции такого типа имеют некоторые недостатки. Например, самые популярные модификаторы битума – блоксополимеры СБС при введении в битум не решают проблему подверженности его атмосферному старению ввиду большого количества двойных связей в основной цепи. Общим недостатком таких композиций является расслаиваемость их под действием разностей плотностей битумов и полимеров.

Второй перспективный подход – модификация битумов реакционно-способными добавками. Такие модификаторы можно вводить в меньших количествах, а получающиеся композиции не расслаиваются. Безусловным лидером среди таких добавок на рынке сегодня является «Элвалой 4170», производимый концерном «Дюпон». По данным производителей, Элвалой расширяет диапазон рабочих температур, придает битуму эластичность и повышает адгезию битума. Элвалой представляет собой бесцветные прозрачные гранулы и является сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом (рис. 1).

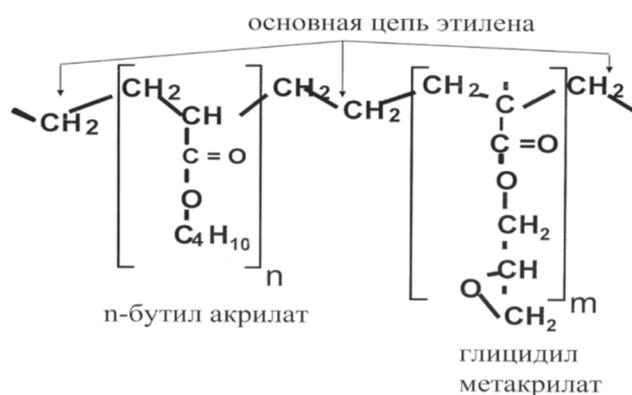


Рис. 1. Структурная формула Элвалоя

Химическая реакция, по замыслу производителей, должна протекать между эпоксигруппой, содержащейся в глицидилметакрилате, и карбоксильными группами асфальтенов (рис. 2).

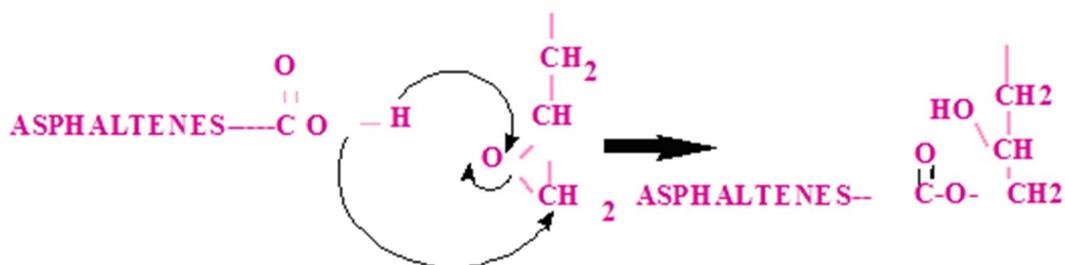


Рис. 2. Химическая реакция Элвалоля с асфальтенами

Этот модификатор был опробован на дорожных остаточных битумах в Канаде и США.

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

Результаты ИК-спектроскопии исходного и модифицированного 1%-ом Элвалоля битумов представлены на рис. 3 и в табл. 1. 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 изменения в их количестве относительно друг друга.

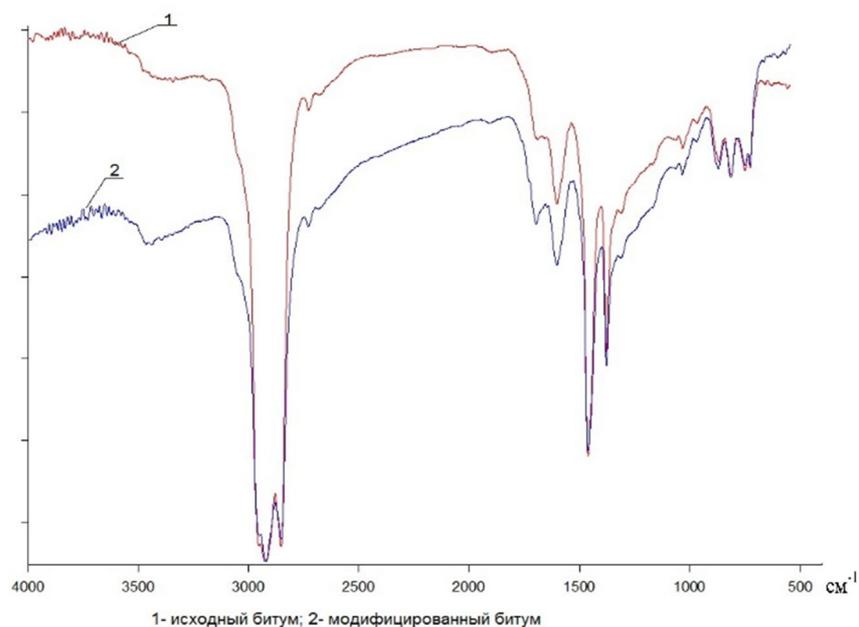


Рис. 3. ИК-спектры исходного битума и битума, модифицированного 1%-ом Элвалоля

Таблица 1

Экспериментальные частоты ν (см^{-1}) и оптические плотности некоторых полос в ИК спектрах в районе $500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$

БНД 90/130		
Частоты, (см^{-1})	Оптическая плотность	Отнесение
1688	20	(C=O)
1602	57	(C _{ar})
БНД 90/130 + 1% Элвалой		
1695	30	(C=O)
1602	52	(C _{ar})

Анализ полученных результатов исследований битумов марки БНД 90/130 показал наличие характерных для битумов интенсивных полос в области $3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания (СН) и СН_2 групп), 1460 см^{-1} (деформационные колебания (СН_2)) и 1377 см^{-1} (деформационные колебания (СН_3)). Указанные полосы всегда присутствуют в спектрах предельных углеводородов, парафинов, масел [1]. В спектрах компонентов четко видна полоса пропускания при 720 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям (СН_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 $1600\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о присутствии кислородосодержащих соединений. Полоса около 1602 см^{-1} характеризует валентные колебания непредельных С=С связей, в основном, циклического строения, и прежде всего бензольные кольца. Большая полуширина и сложная структура данной полосы свидетельствуют 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 с точки зрения проведения сравнительного анализа являются:

1) высокочастотный пик 3344 см^{-1} (в исходном битуме). Частота и малая полуширина этого пика однозначно позволяют отнести его к валентным колебаниям гидроксильных групп ОН, не ассоциированных каким-либо типом водородной связи [2]. Модификация битума Элвалоем приводит к изменениям частоты валентных колебаний (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 Элвалоа.

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} .

Известно [1], что в асфальтовых 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 (ОН) и частично по полосам (С=О), (характеризуют водородные связи карбоксильных групп), можно предположить образование межмолекулярных водородных связей [2].

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 Элвалоля 4170 (рис. 4) и модельной системы – битума БНД 90/130, избыточно модифицированного десятью процентами Элвалоля (рис. 5).

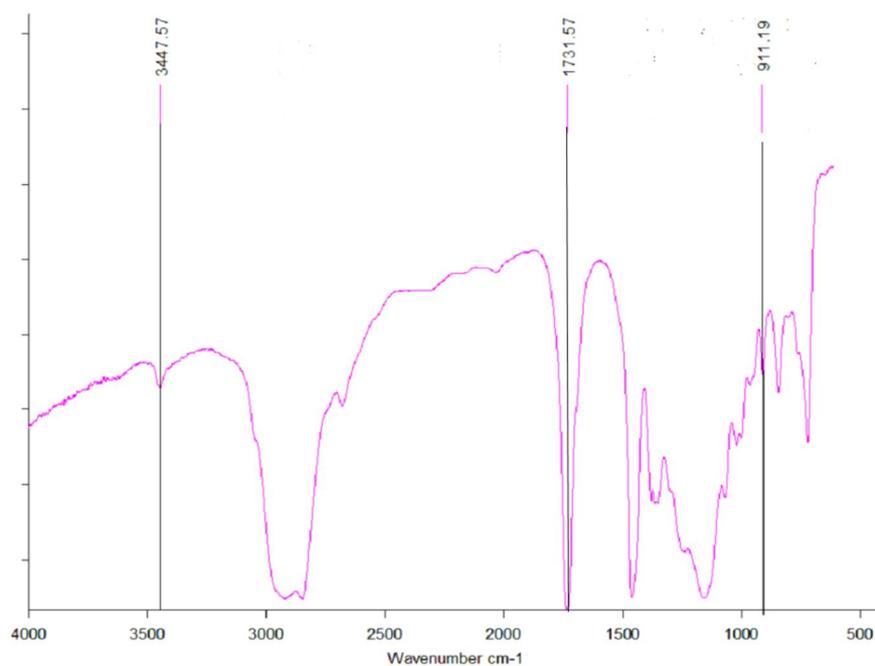


Рис. 4. ИК-спектр Элвалоля

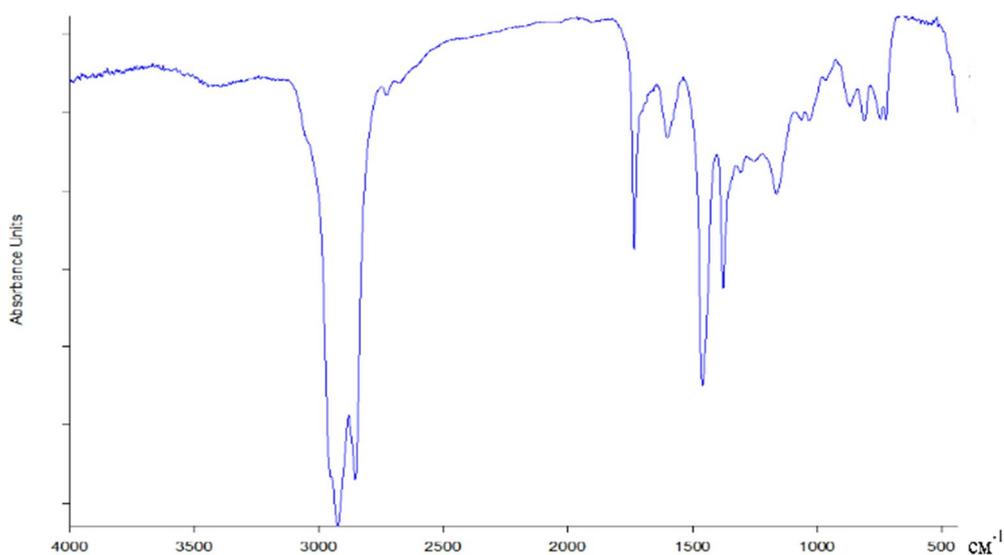


Рис. 5. ИК-спектр БНД 60/90 + 10 % Элвалоля

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 Элвалоля.

Таким образом, при модификации битума сополимером этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом действительно имеет место химическое взаимодействие карбоксильных групп асфальтенов битума с эпоксидными группами глицидилметакрилата, что приводит к получению однородного материала. Указанные изменения группового химического

состава и структуры битума под действием данного модификатора не могут не отражаться на основных свойствах битума.

Литература

1. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М., 1963.
2. Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, А. Л. Мак-Клеллан. – М., 1964.