

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ



УДК 691.16:665.775

**В.П. КИСЕЛЁВ, А.А. ЕФРЕМОВ, Н.Г. МАКСИМОВ, Л.А. ИВАНОВА,
Н.В. КЕМЕНЕВ**

ИЗМЕНЕНИЯ БИТУМА ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ, СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОЙСТВ

В работе представлены результаты по исследованию методами спектроскопии и рентгеноструктурного анализа устойчивости к окислительной деструкции битума в исходном состоянии и при введении различных добавок – стабилизаторов свойств на основе природного сырья. Исследования проведены при автоокислении и термообработке при действии кислорода при температуре 163 °С, предусмотренной техническим регламентом приготовления материала для покрытия дорог, с дополнительным облучением ультрафиолетовым светом. Показано, что автоокисление способствует интенсивности начальной стадии термоокислительной деструкции за счет накопления перекисных групп в составе материала. Установлено, что использование в качестве добавок к битуму смол пиролиза древесного сырья и продукта перегонки каменноугольной смолы индольной фракции позволяет изменить интенсивность реакций окисления получаемого композита и соответственно повлиять на свойства конечного продукта.

Ключевые слова: битум, автоокисление, термодеструкция, стабилизаторы свойств.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-752-8-13-24

Введение. Изделия на основе битума при эксплуатации подвергаются старению. Битум под действием температуры и молекулярного кислорода претерпевает различные виды окислительной деструкции, ухудшающие его качество. При этом возможно изменение химического и группового состава битума [1, 2]. Известно [3–5], что деструкция органических соединений протекает по перекисно-радикальному механизму. Для снижения интенсивности старения используют различные антиоксиданты – стабилизаторы свойств [3]. Ранее было изучено¹ влияние ряда промышленных антиоксидантов феноль-

¹ Киселев В.П., Бугаенко М.Б., Кеменев Н.В. Стабилизация свойств нефтебитумных композиций // Изв. вузов. Строительство. 2012. № 2. С. 69–75.

© Киселёв В.П., Ефремов А.А., Максимов Н.Г., Иванова Л.А., Кеменев Н.В., 2021

ного и аминного типа на повышение устойчивости дорожного битума к термоокислительной деструкции. Для этих же целей авторами² были предложены олигомеры бутадиеновых каучуков, способные полностью растворяться в битуме.

Все предложенные в этих и других работах авторов [6, 7] антиоксиданты: ионол, нафтам, диафен, ацетонанил и олигомерные каучуки с активными концевыми функциональными группами – оказывают, безусловно, положительное влияние на снижение интенсивности термической деструкции битума. Однако целесообразно расширять поиск добавок, отдавая предпочтение менее дорогим, получаемым из возобновляемого сырья. Для топлив и масел эффективны получаемые сухой перегонкой (пиролизом) древесины и каменного угля смолы, в состав которых входят двух- или полиатомные фенолы и их разнообразные производные. Представляет интерес изучить стабилизирующие свойства антиоксидантов на основе природного сырья.

Цель работы: изучить методами рентгеноструктурного анализа и ЭПР-спектроскопии изменения, происходящие в битуме при автоокислении, прогреве в жестких условиях с облучением УФ-светом, оценить влияние природных антиоксидантов на стабилизацию битумных систем.

Методическая часть. В работе использовали битум ОАО «Ачинский НПЗ» марки БНД 90/130. Были изучены изменения в битуме при автоокислении (выдерживание на открытом воздухе при температуре окружающей среды в течение 3 и 18 мес), при интенсивном старении (прогрев при 163 °С в течение 5 ч с периодическим облучением УФ-светом 5 циклов по 10 мин). В качестве источника УФ-излучения использовали кварцевую лампу ДРТ-125, генерирующую составляющие УФ-спектра: УФ-А; УФ-В; УФ-С – с длиной волны (λ) соответственно 400–320, 320–270, 275–100 нм. В качестве добавок из природного возобновляемого сырья применяли смолы пиролиза древесины березы (СП ДБ), древесины и оболочки маньчжурского ореха (СП ДМО, СП СМО), индольной фракции каменноугольной смолы (ИФ КС), а также для сравнения 2,6-дитретбутил-4-метилфенол. «Ионол» – название наиболее распространенной (эталонной) антиокислительной присадки (торговая марка фирмы «Shell»). Ее производят крупнейшие зарубежные фирмы: «Ashland Chemical», «Shell», «Koppers» (США), «Sumitomo» (Япония), ICI (Англия).

Изменения в битуме исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кислотные и эфирные числа образцов битума: исходных и после соответствующей обработки определяли по ГОСТ 21822–87³. Перекисное число устанавливали йодометрическим способом по ГОСТ Р 51487–99⁴, растворяя навеску битума в горячей смеси спирта и хлороформа (1:1). Методом растворения и осаждения в специ-

² Киселев В.П., Шевченко В.А., Васильевская Г.В., Иванова Л.А., Ворончихин В.Д. Устойчивость к старению нефтяного дорожного битума, модифицированного малокарбокислированными полибутадиенами // Изв. вузов. Строительство. 2015. № 3. С. 78–84.

³ ГОСТ 21822–87. Битумы нефтяные хрупкие. Технические условия. Определение кислотного числа. М., 2005.

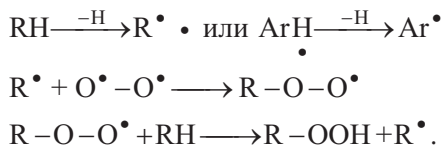
⁴ ГОСТ Р 51487–99. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа. М., 2008.

ально подобранных растворителях и осадителях был проанализирован групповой состав образцов вяжущего.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3. Режим работы аппарата: излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$ (С-монохроматор), скорость вращения счетчика 1 град/мин, U трубки 35 кВ, сила тока 20 мА, шкала 1000 имп/с, постоянная времени 2,5 с. Спектры ЭПР проб образцов битума регистрировались на спектрометре ELEXSYS E-580 фирмы «Bruker» (ФРГ) в режиме CW (ЦКП КНЦ СО РАН).

Образцы битума помещались в стеклянные цилиндры внутренним диаметром 2,5 мм и длиной 30 мм, затем в кварцевые ампулы для определения относительной интенсивности сигналов от образцов битума. В качестве внутреннего эталона использовался сигнал от относительно стабильного парамагнитного комплекса [V=O порфирин], содержащегося в битуме. Амплитуды ЭПР-сигнала ванадилловых комплексов и свободных радикалов в препаратах битума измеряли при помощи аттестованного стандарта Mn^{2+} в решетке ZnS, находящегося в боковом канале резонатора.

Результаты и их обсуждение. В зависимости от условий различают автоокисление и термическое окисление органических веществ. Автоокисление углеводородов протекает при низких температурах в присутствии влажного газообразного кислорода. Термическое окисление происходит при температуре 150–200 °С. Первичными продуктами окисления являются перекиси, активирующие окисление других молекул [4, 8]:



Перекиси и гидроперекиси распадаются с образованием свободных радикалов



В дальнейшем протекают стадии роста цепи, в результате которых накапливаются вторичные продукты [4, 8]. Обрыв цепной реакции происходит, главным образом, в результате взаимодействия радикалов – продолжателей цепи



Под влиянием коротковолнового УФ-излучения из молекулярного кислорода образуется активный атомарный кислород $\text{O} (^3\text{P})$. Минимальная энергия, необходимая для диссоциации, равна 501,9 кДж/моль и соответствует длинноволновой границе диапазона излучения 242 нм [8]. В используемой для облучения кварцевой лампе присутствует эта область УФ-диапазона. Поэтому предполагалось, что при температурном воздействии и облучении жестким УФ-излучением деструкция битума будет протекать интенсивнее.

Перекисное число довольно чувствительный показатель, и по его значению судят о начале и глубине окисления. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что в исходном битуме (образец 1) перекисей практически нет. На начальных стадиях окисления в естественных условиях в течение

Таблица 1. Анализ группового и химического состава битума БНД 90/130 до и после автоокисления и прогрева при 163 °С в течение 5 ч без облучения и с периодическим облучением УФ-светом

Образец*	Мальтены/ нейтральные смолы, мас. %	Асфальтены, мас. %	Асфальто- геновые кислоты и карбены, мас. %	Перекисное число, мгI ₂ /100 г (ммоль активного О ₂ /кг)	Кислотное число, мг-экв КОН/г	Эфирное число, мг-экв КОН/г
1	78,6/17,5	20,5	0,9	Следы I ₂ отсутствуют	1,38	8,4
2	–	–	–	0,01/1–2	1,50	11,3
3	–	–	–	0,02/2	1,58	14,3
4	–	–	–	0,04–0,05/4–5	1,78	15,6
5	78,6/17,4	20,4	1,0	03–0,4/3–4	1,39	8,6
6	74,7/14,1	23,9	1,4	0,12–0,14/12–14	1,82	15,2
7	74,8/13,9	23,7	1,5	0,04–0,07/4–7	1,85	15,8

* 1 – битум БНД90/130 исходный; 2 – исходный битум прогрет при 163 °С 15 мин; 3 – исходный битум прогрет при 163 °С 60 мин; 4 – исходный битум прогрет при 163 °С 300 мин; 5 – битум после выдерживания на открытом воздухе в течение 3 мес; 6 – битум после выдерживания на открытом воздухе в течение 18 мес; 7 – битум после выдерживания в термостате при 163 °С в течение 5 ч с пятикратным (по 10 мин) облучением УФ-светом.

3 мес в битуме (образец 5) значительных изменений в групповом составе и химических показателей свойств не наблюдается. Хотя по появлению перекисных групп можно констатировать начало процесса автоокисления. После продолжительного (18 мес) выдерживания битума в естественных условиях (образец 6) происходит изменение группового состава, увеличивается содержание асфальтенов, возрастают химические анализируемые свойства, отмечается резкое увеличение содержания перекисных групп.

При нагреве с облучением УФ-светом (образец 7) происходит закономерное увеличение содержания асфальтенов, асфальтогеновых кислот, карбенов в основном за счет участия нейтральных смол в процессе. В дальнейшем, по-видимому, углубляется термоокисление битума с образованием более высокомолекулярных конденсированных структур. Следует отметить снижение перекисного числа у образца 7 по сравнению с образцом 6 (битум после автоокисления в течение 18 мес). Связано это с тем, что при автоокислении образуется значительное количество перекисных соединений, которые при невысоких температурах не так активно вступают в реакции разветвления и роста цепи, как при нагреве с УФ-облучением (образец 7). При нагревании битума в тонком слое в условиях испытания на старение (163 °С 5 ч) кислотное число увеличивается (последовательно в образцах 2–4 с 1,38 до 1,78 мг КОН/г). Это обусловлено окислением компонентов битума. Увеличение эфирного числа в этих образцах с 8,4 до 15,6 мг КОН/г связано с тем, что карбоксильные группы асфальтогеновых кислот битума при нагреве вязущего участвуют в образовании простых и сложных эфирных связей

в продуктах уплотнения. В образцах 6 и 7 химически определяемые числа изменяются в большей мере.

Наличие некоторого индукционного периода (в исследовании 3 мес) объясняется тем, что в начале процесса автоокисления молекул с повышенной кинетической энергией (возбужденных или свободных радикалов) очень мало. Это связано с наличием в битуме естественных антиокислителей: смол и асфальтенов, которые более активно взаимодействуют со свободными радикалами, но главное с кислородом воздуха. Исследователи [9, 10] нашли, что благодаря наличию парамагнитных частиц смолы и асфальтены способны ингибировать процессы окисления и инактивировать перекисные группировки аналогично тому, как действуют триалкилфенолы (например, ионол).

Для выяснения влияния вида образца и условий испытания на количество парамагнитных частиц в битуме были записаны ЭПР-спектры образцов. В спектрах ЭПР образца исходного битума (рис. 1) содержится интенсивный сигнал (симметричный синглет $g = 2,0024-2,0029$ шириной 4–5 Гс), который по своим параметрам соответствует органическим радикалам феноксильного типа. Дополнительно присутствует анизотропный переход, состоящий из восьми компонент СТС ($I = 7/2$), который по своим параметрам полностью соответствует ванадилпорфириновым комплексам.

Моделирование спектров ЭПР (рис. 2) проводилось по лицензионной программе «Sofy» фирмы BRUKER. Порфириновые ванадилсодержащие комплексы отличаются крайне высокой стабильностью [4, 11], что позволяет использовать их в качестве внутреннего стандарта для определения относительного содержания свободных радикалов. Дополнительно к сигналам от органических радикалов и комплексов ванадия в спектрах ЭПР присутствуют широкие сигналы (см. рис. 1) от ферромагнитных примесей. Ферромагнитные частицы, являясь катализаторами, способствуют процессу автоокисления. Это особенно актуально применительно к битуму, так как его хранят в металлических емкостях.

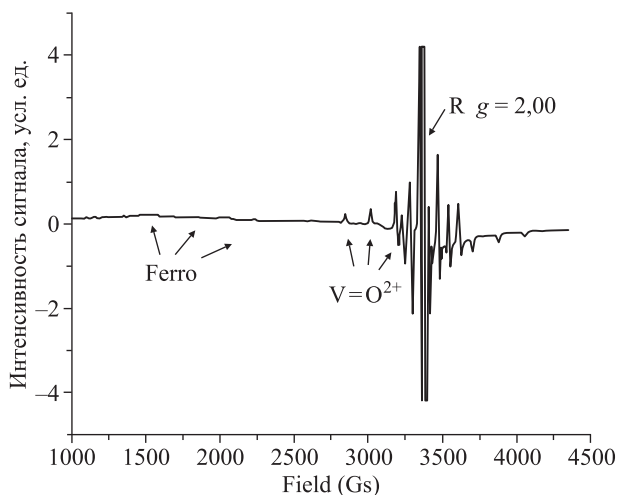


Рис. 1. ЭПР-спектр исходного битума ($g = 2,0024-2,0029$).

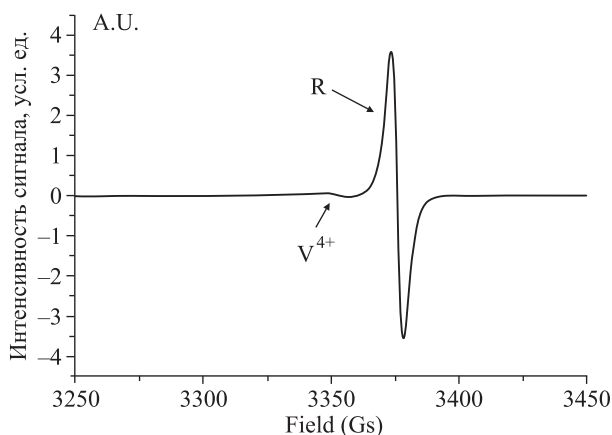


Рис. 2. ЭПР-спектр комплекса V^{4+} и органических радикалов в исходном битуме после моделирования сигнала

На рис. 3 представлено изменение интенсивности сигналов в спектрах ЭПР радикальных центров в зависимости от времени выдержки образцов битума при $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе влажного кислорода. Из рисунка следует, что в целом наблюдается заметный рост ЭПР-сигналов от радикальных центров. В начальной стадии нагревания (20 мин) отчетливо видно резкое увеличение ЭПР-сигнала образца битума после автоокисления (18 мес). Связано это с тем, что при автоокислении произошло накопление перекисных соединений и при нагревании такого образца битума первая стадия перекисно-радикального окисления – зарождение алкильных и арильных радикалов при взаимодействии с перекисями, идет опережающими темпами. В дальнейшем скорости образования радикалов выравниваются.

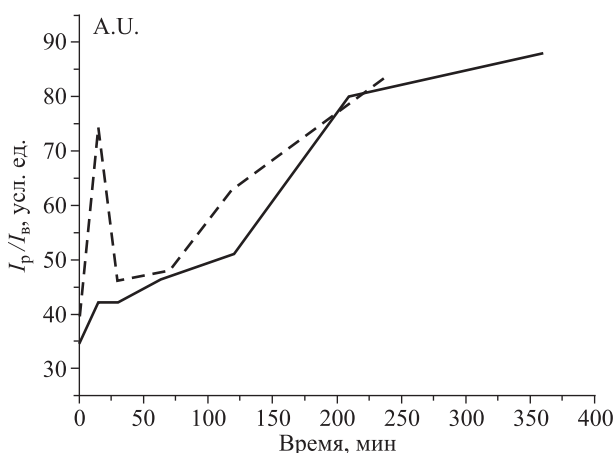


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала радикала в зависимости от времени прогрева при $T = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе кислорода (сплошная линия – образец исходного битума; штриховая – образец битума после автоокисления в течение 18 мес)

I_r – интенсивность ЭПР-сигнала органического радикала;
 I_v – интенсивность ЭПР-сигнала ванадилового комплекса

Был проведен рентгеноструктурный анализ образцов исходного битума, битума после автоокисления в течение 18 мес, битума, подвергнутого интенсивному старению при $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч с УФ-облучением. На рентгенограммах (рис. 4) всех образцов битума присутствует широкий рефлекс (аморфное гало) с максимумом $2\theta \approx 18^{\circ}40' - 19^{\circ}10'$. Он связан, как считают авторы [12, 13], с рассеянием излучения на пространственно неупорядоченных углеродных атомах и гетероатомах. На рентгенограмме битума после автоокисления по сравнению с рентгенограммой исходного битума появляется два рефлекса ($2\theta = 21^{\circ}30'$) и ($2\theta = 24^{\circ}48'$), последний соответствует полосе отражения (002).

При интенсивном старении с УФ-облучением изменения на рентгенограммах более существенные. Отчетливее проявляется дифракционная линия углеграфитовых веществ (002), обусловленная отражением от конденсированных ароматических слоев. Это свидетельствует о начальном этапе изменения структуры битума. Кроме того, на рентгенограммах всех образцов битума наблюдается широкий рефлекс от малоинтенсивной полосы отражения (10) вблизи $2\theta = 41 - 44^{\circ}$, обусловленный некоторой пачечной упорядоченностью частиц асфальтенов и смол [14].

Визуальные наблюдения отчетливо показывают, что поверхностный слой битума образцов 2 и 3 в чашках Петри после обработки становится более хрупким и плотным, со временем покрывается трещинами. Известно, что любые неоднородности структуры твердых тел являются концентраторами напряжений и, следовательно, очагами разрушения [15]. Аналогичным

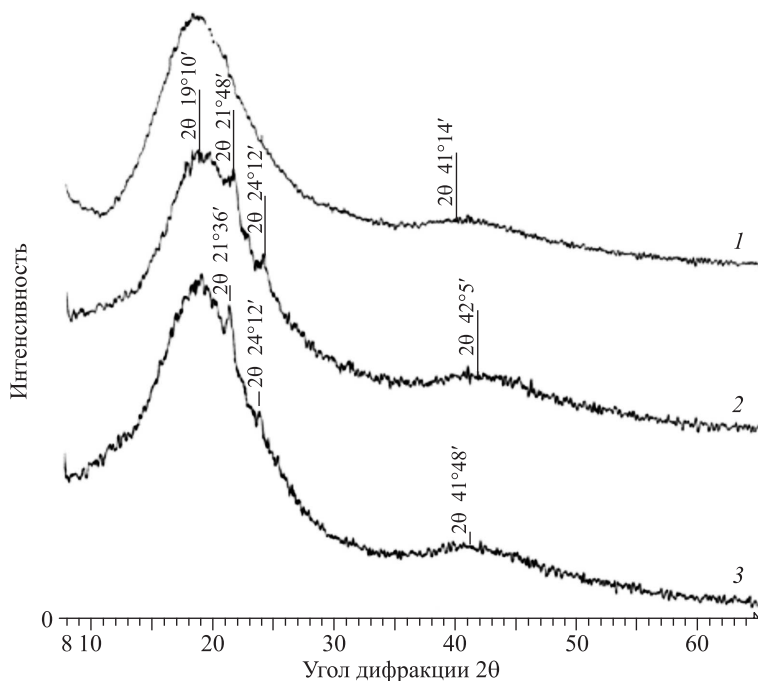


Рис. 4. Рентгенограммы

1 – исходный битум; 2 – битум после автоокисления в течение 18 мес;
3 – битум после интенсивного старения ($163\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ ч}$ с УФ-облучением)

образом неоднородность структуры битума будет негативно влиять на прочность асфальтового вяжущего.

Можно предположить, что особенно значительные изменения проявляются в поверхностном слое. Как показывают результаты ЭПР-спектроскопии (табл. 2), содержание частиц с неспаренным электроном в поверхностном слое после прогрева максимально. Нами было изучено влияние добавок – антиоксидантов на снижение интенсивности термоокислительной деструкции битума. Влияние всех добавок на антиокислительную способность битума исследовали, оценивая разность в температуре размягчения (Δt_p) до и после испытания на старение (ГОСТ 18180–72). Δt_p , равная 6 °С, является критической, после чего образец битума считается невыдержавшим испытание. Была определена эффективность антиоксидантов, заключающаяся в минимизации значения Δt_p по КиШ. Все использованные добавки располагаются в ряд

Исходный Б → СП ДБ → СП ДМО → Ионол → ИФ КС ≈ СП СМО
(Δt_p равны соответственно 5,5; 5,0; 4,5; 4,0; 3,5 ≈ 3,5 °С при С = 3 %).

Методом ЭПР изучены стабилизирующие свойства антиоксидантов, выделенных из природного возобновляемого сырья (СП ДБ, СП ДМО, СП СМО, ИФ КС, также ионола (2,6-дитретбутил-4-метилфенол)). Как видно из табл. 2, после прогрева при 163 °С в течение 70 мин битума с добавками ионола, СП ДБ, СП ДМО (в меньшей степени), количество парамагнитных центров снижается, это свидетельствует об их эффективности как антиоксидантов.

Обращает на себя внимание, что в случае добавки в битум 3 % СП СМО и ИФ КС суммарное количество органических перекисных и феноксильных радикалов снижается до значений, близких к исходному состоянию. Это

Таблица 2. Содержание парамагнитных центров в исходном битуме, в битуме после прогрева в зависимости от места отбора проб и с добавками антиоксидантов

Образец	Отношение амплитуд сигналов парамагнитных центров органического радикала Ар и ванадил-содержащих комплексов Ав	Количество парамагнитных центров, спин/г
Битум исходный (свежий)	34,58	$7,1 \cdot 10^{17}$
Исходный битум (прогрет 70 мин при 163 °С)	45,78	$9,4 \cdot 10^{17}$
Битум после прогрева при 163 °С 70 мин: 10 мм от поверхности; 4 мм от поверхности; Поверхностный слой	44,32 56,48 59,90	$9,1 \cdot 10^{17}$ $11,7 \cdot 10^{17}$ $12,3 \cdot 10^{17}$
Битум + 3 мас. % ионола (70 мин 163 °С)	40,42	$8,2 \cdot 10^{17}$
Битум + 3 мас. % СП ДБ (70 мин 163 °С)	41,88	$8,6 \cdot 10^{17}$
Битум + 3 мас. % СП ДМО (70 мин 163 °С)	40,42	$8,5 \cdot 10^{17}$
Битум + 3 мас. % СП СМО (70 мин 163 °С)	38,47	$7,9 \cdot 10^{17}$
Битум + 3 мас. % ИФ КС (70 мин 163 °С)	38,47	$7,9 \cdot 10^{17}$

можно объяснить тем, что, видимо, в составе этих смол присутствует значительно больше разнообразных соединений, с фенольными и пирокатехиновыми группировками.

В докладе академика Е.Н. Каблова «Материалы и химические технологии для авиационной техники» [16] обоснована необходимость модернизации научного направления «Материалы и глубокая переработка сырья» как приоритета модернизации экономики РФ. «Россия, имея колоссальные сырьевые запасы, должна добиться более высокой эффективности переработки сырья и создавать на этой основе новые материалы». Проведенные исследования находятся в полном соответствии с планами РАН по рациональному использованию природного возобновляемого сырья в народном хозяйстве страны.

Выводы. 1. Углеродное вещество в образцах исходного битума представлено в основном аморфной формой, а в образцах после длительного автоокисления и интенсивного старения (163 °С 5 ч с УФ-облучением) – аморфной формой с микровкраплениями кристаллической формы.

2. Изучение методами ЭПР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изменений, протекающих в битуме при автоокислении и интенсивной термодеструкции, показывает, что при длительном выдерживании битума в естественных условиях за счет накопления перекисных соединений он подвергается значительному старению.

3. Использованные в исследовании в качестве стабилизаторов битумных систем смолы пиролиза древесины березы и маньчжурского ореха (в меньшей степени) и оболочки маньчжурских орехов, а также индола каменноугольной смолы (в большей степени) значительно снижают содержание парамагнитных частиц в битуме, что подтверждает их высокую эффективность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев В.В., Ивкин Е.В., Саламатова В.Г., Поваров В.Г., Майданова Н.В., Калинин М.В., Страхов В.М. Закономерности термоокислительной деструкции битума в присутствии минеральных материалов // Кокс и химия. 2020. № 12. С. 23–29.
2. Мамулат С.Л., Мамулат Ю.С. Актуальные задачи модификации битумных вяжущих для увеличения срока службы дорожных покрытий // Дороги. Инновации в строительстве. 2019. № 80. С. 70–74.
3. Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Крылов И.Ф., Лыков О.П. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив. М.: Химия, 1990. 192 с.
4. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 172 с.
5. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты. СПб.: Мир и семья, 2003. 904 с.
6. Киселев В.П., Шевченко В.А., Васильевская Г.В., Иванова Л.А., Ворончихин В.Д. Модификация свойств нефтяного дорожного битума // Изв. вузов. Строительство. 2015. № 5. С. 56–63.
7. Шевченко В.А., Киселев В.П., Серватинский В.В., Терехова И.И., Кеменев Н.В. Исследование свойств битумного вяжущего с добавками низкомолекулярных каучуков // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 5. С. 173–177.
8. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др. Экологическая химия. Основы и концепции / пер. с нем. В.В. Соболя, под ред. д-ра биол. наук Н.Б. Градовой. М.: Мир, 1997. 402 с.

9. *Jen T.F., Erdman J.G., Sariceno A.J., Pollack S.S.* Investigation of the structure of petroleum // *Analyt. Chem.* 1962. Vol. 34. P. 694–700.
10. Химия нефти / под ред. З.И. Сюняева. Л., 1994. 360 с.
11. *Dechaine G.P., Gray M.F.* Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for selective removal // *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24. P. 2795–2808.
12. *Бегак О.Ю., Сыроежко А.М.* Прогнозирование качества нефтяных битумов методами ЯМР и рентгеновской дифракции // *Журнал прикладной химии.* 2001. Т. 74, вып. 5. С. 854–857.
13. *Begak O.Yu., Syroezhko A.M., Fedorov V.V., Malechkina M.N., Nasonova M.V.* Prediction of the quality of petroleum tars and bitumens by infrared spectroscopic and X-ray diffraction methods // *J. of Applied Chemistry.* 2002. Vol. 75, No. 7. P. 1173–1177.
14. *Бодан А.Н.* Поликвазисферическая структура нефтяных битумов // *Химия и технология топлив и масел.* 1982. № 12. С. 22–24.
15. *Хомутов А.Н., Клушин В.Н., Мухин В.М.* Кинетика истирания высокопрочных гранулированных активных углей на торфяной основе // *Журнал прикладной химии.* 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1431–1435.
16. *Kablov E.N.* Materials and chemical technologies for aircraft engineering // *Herald of the Russian Academy of Sciences.* 2012. Vol. 82, No. 3. P. 158–167.

Киселёв Владимир Петрович, д-р техн. наук, доц.; E-mail: Wkiselev001@yandex.ru
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Ефремов Александр Алексеевич, д-р хим. наук, проф.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Максимов Николай Геннадьевич, канд. физ.-мат. наук, доц.
Сибирский федеральный университет; Федеральный

исследовательский центр Красноярского научного центра СО АН РФ

Иванова Людмила Алексеевна, канд. техн. наук, доц.; E-mail: Lusya54@yandex.ru
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Кеменев Николай Викторович, инж.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Получено 30.07.2021

Kiselev Vladimir Petrovich, DSc, Ass. Professor; E-mail: Wkiselev001@yandex.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Efremov Alexandr Alekseevich, DSc, Professor
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Maksimov Nikolay Gennadevich, PhD, Ass. Professor

Siberian Federal University; Federal Research Center of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Academy of Sciences of the Russian Federation

Ivanova Lyudmila Alekseevna, PhD, Ass. Professor; E-mail: Lusya54@yandex.ru
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

Kemenev Nikolay Viktorovich, Engineer

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

CHANGES IN BITUMEN DURING AUTO-OXIDATION AND THERMAL OXIDATION, STABILIZATION OF PROPERTIES

The paper presents the results of the study by methods of spectroscopy and X-ray structural analysis of the resistance to oxidative degradation of bitumen in its initial state and with the introduction of various additives – stabilizers of properties based on natural raw

materials. The studies were carried out during auto-oxidation and heat treatment under the action of oxygen at a temperature of 163 °C, provided for by the technical regulations for the preparation of road coating material, with additional UV light irradiation. It is shown that auto-oxidation contributes to the intensity of the initial stage of thermo-oxidative destruction due to the accumulation of peroxide groups in the composition of the material. It has been established that the use of pyrolysis resins of wood raw materials and the distillation product of coal tar – indole fraction as additives to bitumen makes it possible to change the intensity of oxidation reactions of the resulting composite and, accordingly, affect the properties of the final product.

Key words: bitumen, auto-oxidation, thermal degradation, property stabilizers.

REFERENCES

1. *Vasiliev V.V., Ivkin E.V., Salamatova V.G., Powarov V.G., Maydanova N.V., Kalinin M.V., Strachov V.M.* Zakonomernosti termookislitel'noy destrukttsii bituma v prisutstvii mineral'nykh materialov [Regularities of thermal oxidative destruction of bitumen in the presence of mineral materials]. *Koks i khimiya [Coke and chemistry]*. 2020. No. 12. Pp. 23–29. (in Russian)
2. *Mamulat S.L., Mamulat Yu.S.* Aktual'nye zadachi modifikatsii bitumnykh vyazhushchikh dlya uvelicheniya sroka sluzhby dorozhnykh pokrytiy [Actual tasks of modification of bitumen binders to increase the service life of road surfaces]. *Dorogi. Innovatsii v stroitel'stve [Roads. Innovations in construction]*. 2019. No. 80. Pp. 70–74. (in Russian)
3. *Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Krylov I.F., Lykov O.P.* Stabilizatory i modifikatory neftyanykh distillyatnykh topliv [Stabilizers and modifiers of petroleum distillate fuels]. Moscow, 1990. 192 p. (in Russian)
4. *Pokonova Yu.V.* Khimiya vysokomolekulyarnykh soedineniy nefi [Chemistry of high-molecular compounds of petroleum]. Leningrad, 1980. 172 p. (in Russian)
5. *Pokonova Yu.V.* Neft' i nefteprodukty [Oil and petroleum products]. St. Petersburg, 2003. 904 p. (in Russian)
6. *Kiselev V.P., Shevchenko V.A., Vasilovskaya G.V., Ivanova L.A., Voronchikhin V.D.* Modifikatsiya svoystv neftyanogo dorozhnogo bituma [Modification of the properties of petroleum road bitumen]. *Isvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]*. 2015. No. 5. Pp. 56–63. (in Russian)
7. *Shevchenko V.A., Kiselev V.P., Servatinskiy V.V., Terekhova I.I., Kemenev N.V.* Issledovaniye svoystv bitumnogo vyazhushchego s dobavkami nizkomolekulyarnykh kauchukov [Investigation of the properties of bitumen binder with additives of low molecular weight rubbers]. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii [Modern high-tech technologies]*. 2018. No. 5. Pp. 173–177. (in Russian)
8. *Korte F., Bakhadir M., Klayn V. et al.* Ekologicheskaya khimiya. Osnovy i kontseptsii [Environmental chemistry. Fundamentals and concepts]. Moscow, 1997. 402 p. (in Russian)
9. *Jen T.F., Erdman J.G., Sariceno A.J., Pollack S.S.* Investigation of the structure of petroleum. *Analyt. Chem.* 1962. Vol. 34. Pp. 694–700.
10. *Khimiya nefi [Chemistry of oil]*. Leningrad, 1994. 360 p. (in Russian)
11. *Dechaine G.P., Gray M.F.* Chemistry and association of vanadium compounds in heav oil and bitumen, and implications for selective removal. *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. Pp. 2795–2808.
12. *Begak O.Yu., Syroezhko A.M.* Prognozirovaniye kachestva neftyanykh bitumov metodami YaMR i rentgenovskoy difraktsii [Prediction of the quality of petroleum

- bitumen by NMR and X-ray diffraction]. Zhurnal prikladnoy khimii [J. of Applied Chemistry]. 2001. Vol. 74, iss. 5. Pp. 854–857. (in Russian)
13. *Begak O.Yu., Syroezhko A.M., Fedorov V.V., Malechkina M.N., Nassonova M.V.* Prediction of the quality of petroleum tars and bitumens by infrared spectroscopy and X-ray diffraction methods. J. of Applied Chemistry. 2002. Vol. 75, No. 7. Pp. 1173–1177.
 14. *Bodan A.N.* Polikvazisfericheskaya struktura neftyanykh bitumov [Polyquasispherical structure of petroleum bitumen]. Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]. 1982. No. 2. Pp. 22–24. (in Russian)
 15. *Khomutov A.N., Klushin V.N., Mukhin V.M.* Kinetika istiraniya vysokoprochnykh granulirovannykh aktivnykh ugley na torfyanoy osnove [The kinetics of abrasion of high-strength granular activated carbons on a peat basis]. Zhurnal prikladnoy khimii [J. of Applied Chemistry]. 2009. Vol. 82, iss. 9. Pp. 1431–1435. (in Russian)
 16. *Kablov E.N.* Materials and chemical technologies for aircraft engineering. Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82, No. 3. Pp. 158–167.
-