

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ТОВАРНЫХ БИТУМОВ СМЕСЕВЫМИ ОЛЕФИНОВЫМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

Фролов И.Н.

ООО «ТЭП», г. Казань

Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В.

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова  
Казанского научного центра РАН, г. Казань*

*В работе проведен сравнительный анализ химического состава и физико-механических свойств битумов БНД 90/130 из ромашкинской (А) и среднеазиатской (Б) нефтей. Выявлены различия в их дисперсном строении. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии исследован фазовый состав исходных битумов и композиций на их основе. Установлено, что эффект модификации товарных битумов ОТЭП сводится к усилению собственной коллоидной структуры битума и может быть описан с позиций термодинамики формирования фаз растворов полимеров. Показано, что при одинаковых рецептуре модификатора и способа приготовления битум-полимерных смесей наполненных тальком лучшими эксплуатационными свойствами обладает ГИМ на основе битума Б, характеризующегося коллоидной структурой типа «гель», по сравнению с ГИМ на основе битума А со структурой типа «золь-гель».*

Промышленные способы улучшения эксплуатационных параметров и технологических свойств товарных битумов и получения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) на их основе, так или иначе, сводятся к формированию в них структуры типа «гель» путем создания доминирующего полимерного каркаса для битумов II и III структурного типа, или усиления собственной коллоидной структуры для битумов I и III типа [1]. Первое направление реализовано применением блок-сополимеров типа SBS [2], второе развивается на основе использования смесевых олефиновых термоэластопластов (ОТЭП) [3,4].

ОТЭП представляют собой смеси тройных синтетических этилен-пропиленовых каучуков (СКЭПТ), различающихся по содержанию полипропилена (ПП) и виду третьего мономера, с полиэтиленом и минеральными маслами. Смесей изготавливаются и перерабатываются на оборудовании переработки пластмасс [5].

Разноплановость работ по исследованию ПБВ, выполнение их в узкоконкретных целях, часто без учета свойств применяемых материалов, в различных технологических условиях, без подробного описания этих условий и приемов работы, не позволили до настоящего времени создать единую теорию,

которая могла бы предсказать свойства получаемых материалов. Основной причиной такого положения является эмпиризм большинства работ, отсутствие данных о физико-химической природе битумов и ПБВ на их основе.

В данной работе предпринята попытка исследования особенностей фазового состава основных исходных компонентов и ПБВ, получаемых путем модификации товарных битумов смесевыми ОТЭП, с позиций теории структурообразования высокомолекулярных систем (ВМС) [6]. Аналогичность характера кривых структурообразования в полимерных растворах и битумах свидетельствует о единой природе процессов и позволяет предполагать возможность использования положений теории гелеобразования для объяснения и обобщения на единой теоретической базе эмпирических данных о структурообразовании в битумах [7, 8].

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы образцы битумов БНД 90/130 (паспортные данные представлены в таблице 1). Образец А приготовлен окислением и последующим компаундированием гудронов ромашкинской нефти, образец Б – окислением гудрона из средне-азиатской нефти. Для изготовления ПБВ использовались: смесевой ОТЭП марки «ТПМ», выпускаемый по ТУ 2211-001-9305691-2006 (состав: СКЭПТ-40. ПНД 273-79, индустриальное масло И40) и минеральный наполнитель (тальк ТУ 21-028197-001-92).

Таблица 1

Паспортные данные битумов БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90)

Наименование показателя	Норма	Битум		Метод испытаний
		А	Б	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм не менее. При 25°C При 0°C	91-130 28	107 30	128 41	ГОСТ 11501
Температура размягчения по кольцу и шару, °C не ниже	43	46	44	ГОСТ 11506
Температура хрупкости (по Фраасу), °C, не выше	-17	-18	-17	ГОСТ 11507, 22245.

Состав и физико-механические характеристики гидроизоляционных материалов (ГИМ) с различными композициями вяжущего, полученные по результатам испытаний по ГОСТ (2678-94), приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав и физико-механические характеристики битумов, их смесей с вяжущими и ГИМ

№	Состав композиции вяжущего в % к массе битума	Температура, °С		Пенетрация 0,1 мм, при температуре °С		
		Размягчения по КиШ	Хрупкости брус R=25мм	0	25	60
1	Битум А	48	-7	32	110	300
2	Битум Б	42	-11	39	130	310
3	Битум А + 7% ТПМ	93	-13	16	86	158
4	Битум Б + 7% ТПМ	106	-20	18	75	147
5	Битум А + 81% тальк	67	-5	22	100	240
6	Битум Б + 81% тальк	71	-9	22	110	220
7	Битум А + 7%ТПМ + 81% тальк	116	-10	12	46	90
8	Битум Б + 7%ТПМ + 81% тальк	118	-20	10	37	78

Компонентный состав битумов определялся методом адсорбционной жидкостной хроматографии [9]. Осаждение асфальтенов (А) проводилось 40-кратным избытком петролейного эфира (40-70 °С). Мальтеновую часть разделяли на масла (М) (СС $\ell$ 4 + петролейный эфир), смолы (С) бензольные (БС) и спирто-бензольные (СБС). Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Компонентный состав битумов

Образец	М, %, масс	С, %, масс		А, %, масс
		БС	СБС	
Битум А	33,33	32,82	12,82	21,03
Битум Б	38,61	15,84	17,33	28,22

Параметры дисперсного строения, охарактеризованные на основе данных таблицы 3 представлены в таблице 4 (САВ – смолисто-асфальтеновые вещества = С + А).

Таблица 4

## Параметры дисперсного строения битумов

Образец	САВ, % масс	А/САВ	С/А
Битум А	66,67	0,32	2,17
Битум Б	61,39	0,46	1,18

Структурно-групповой состав битумов и их масляных фракций исследован методом ИК Фурье спектроскопии [10]. Определялось содержание в средней молекуле битумов структурных групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}$  относительно ароматических связей  $\text{C}=\text{C}$ , а также коэффициенты алифатичности ( $\text{CH}_2+\text{CH}_3$ ), окисленности ( $\text{CO}+\text{SO}$ ) и разветвленности алифатических цепей ( $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ). Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

## Структурно-групповой состав битумов по данным ИК-спектроскопии.

Образец	Содержание групп относительно ароматических $\text{C}=\text{C}$						
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3+\text{CH}_2$	$\text{CH}_3/\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{S}=\text{O}$	$\text{CO}+\text{SO}$
Битум А	2,7	0,7	3,4	3,9	0,5	0,5	1,0
Битум Б	2,3	0,6	2,9	3,8	0,5	0,4	0,9

Отдельно проведено исследование структурно-группового состава масляных фракций с определением содержания атомов углерода в нафтеновых (СН), ароматических (СА) и парафиновых (СП) структурах [11] (таблица 6).

Таблица 6

## Структурно-групповой состав масел по данным ИК-спектроскопии

Образец	СП, %	СН, %	СА, %	$\text{CH}_3+\text{CH}_2$	$\text{CH}_3/\text{CH}_2$
Битум А	64	21	15	11,9	2,8
Битум Б	62	23	15	11,9	2,8

Углеводородный состав масел битумов исследовался с помощью метода газо-жидкостной хроматографии [12]. Определялось относительное содержание в масляных фракциях отдельных углеводородов нормальных и изопреноидных алканов. Молекулярно-массовое распределение алканов приведено на рисунке 1.

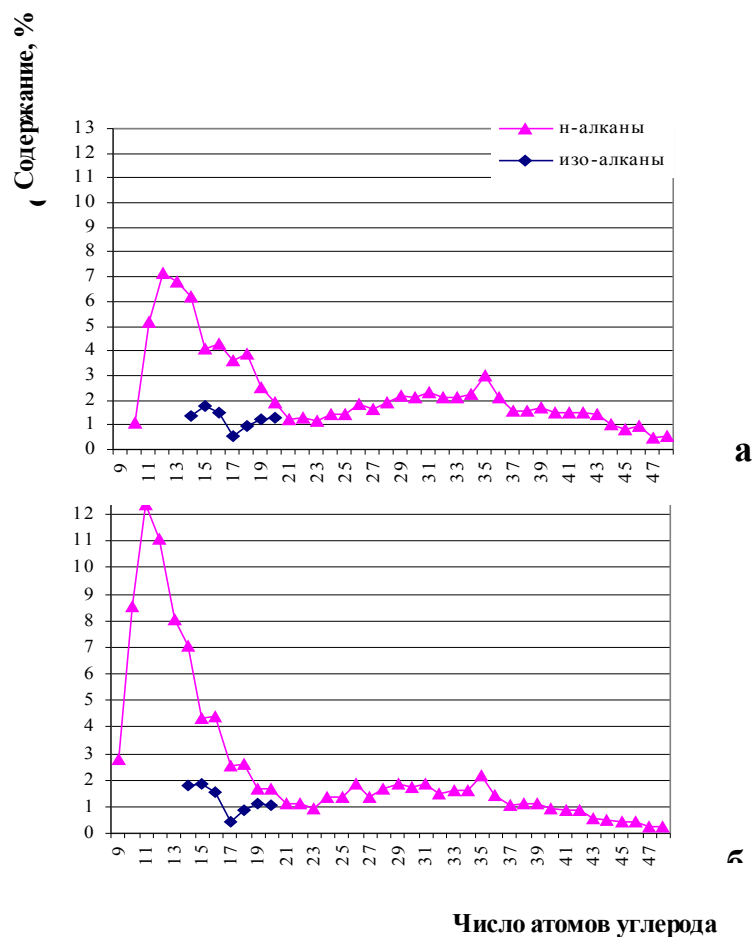


Рисунок 1. Молекулярно-массовое распределение алканов в маслах битумов: а) – А; б) – Б

Термический анализ образцов битумов проводили на дериватографе Q-1500D фирмы MOM в интервале температур 20-1000 °С, при скорости нагрева печи 10 °С/мин. Атмосфера печи воздушная стационарная. Навеска образца 50 мг. Для битумов определяли потери массы в интервалах температур трех основных стадий термоокислительной деструкции ( $\Delta t_i$ ) и температуры начала термоокислительной деструкции ( $T_n$ ) [13]. В таблице 7 приведены полученные результаты для образцов из таблицы 2.

ЭПР спектры асфальтенов снимались при комнатной температуре на спектрометре SE/X-2544. Содержание стабильных свободных радикалов ( $I_R$ )

оценивалось по амплитуде одиночной линии в центре спектра ЭПР, скорректированной по ширине линии. Содержание ванадильных комплексов ( $I_{VO^{2+}}$ ) определяли по амплитуде наиболее интенсивной линии, находящейся рядом с одиночной линией свободного радикала в области более слабого магнитного поля. Полученные значения интенсивностей приводились к массе исследуемых образцов [14]. Полученные результаты представлены в таблице 8.

Таблица 7

## Данные термического анализа.

№ п/п	Образец	Тн, °С	Потеря массы в интервале температур		
			$\Delta m_1$ до 400°С	$\Delta m_2$ 400-520°С	$\Delta m_3$ 520-620°С
1	Битум А	330	11,8	60,5	27,7
2	Битум Б	299	12,7	61,1	26,2
3	Масла А	227	33,1	54,2	12,7
4	Масла Б	129	42,7	47,3	10,0
5	№4 таб. 2	336	15,9	57,9	26,2
6	№6 таб. 2	293	13,5	61,1	25,4
7	№7 таб. 2	296	21,5	55,0	23,5
8	№8 таб. 2	326	19,7	58,8	21,5

Таблица 8

## ЭПР данные

Образец	$I_{R^*}$	$I_{VO^{2+}}$
Битум А	278,7	16,6
Битум Б	297,2	6,2

Структурно-морфологический анализ битумов и композиций (таблица 2) проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре С80 фирмы SETARAM [15]. Перед началом исследования навеску образца массой 40 мг выдерживали в печи при температуре 100 °С в течение 1,5 ч. Остывший до комнатной температуры образец в стандартной ячейке помещали в тело калориметра, стабилизировали при температуре 20 °С в течение 1 часа, затем нагревали до 200 °С со скоростью 1 °/мин. Калориметр калибровался по Джоуль-эффекту и по температуре плавления In, погрешность измерения температуры не превышала 0,1 °С. Для исследуемых образцов определялись температурные

интервалы ( $\Delta T$ ), температуры минимумов и энтальпии ( $\Delta H$ ) эндоэффектов соответствующих фазовых переходов (табл. 9). ДСК - кривые нагревания исследуемых образцов (табл. 2) представлены на рисунках 2-4.

Таблица 9

Термохимические данные исходных битумов и композиций на их основе

№ п/п		$\Delta T$ , °C Tmax, °C	$\Delta H$ , Дж/г бит	$\Delta T$ , °C Tmax, °C	$\Delta H$ , Дж/г мод.	$\Delta T$ , °C Tmax, °C	$\Delta H$ , Дж/г мод.	$\Delta T$ , °C Tmax, °C	$\Delta H$ , Дж/г
1.	Битум А	100-120	1,4						
2.	Битум Б	100-120	2,3						
3.	Битум Б+ 7 % ТПМ	100-113	1,0	118-126 121	20,0	126-163 143	156,9		
4.	Битум Б+ 81 % тальк	100-123	2,7						
5.	Битум А+ 7 % ТПМ+ 81 % тальк	98-107 103	0,4	110-125 121	35,1	126-139 131	32,4	-	-
6.	Битум Б+ 7 % ТПМ+ 81 % тальк	-	-	112-127 119	35,1	162-166 164	5,4	166-175 172	13,5
7.	ТПМ	-	-	111-142 129	35,5	155-172 167	3,8	172-188 175	4,1

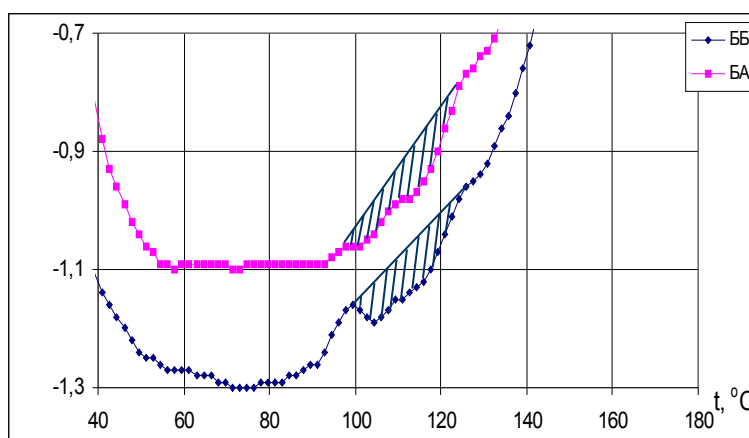


Рисунок 2. ДСК кривые нагревания исходных битумов

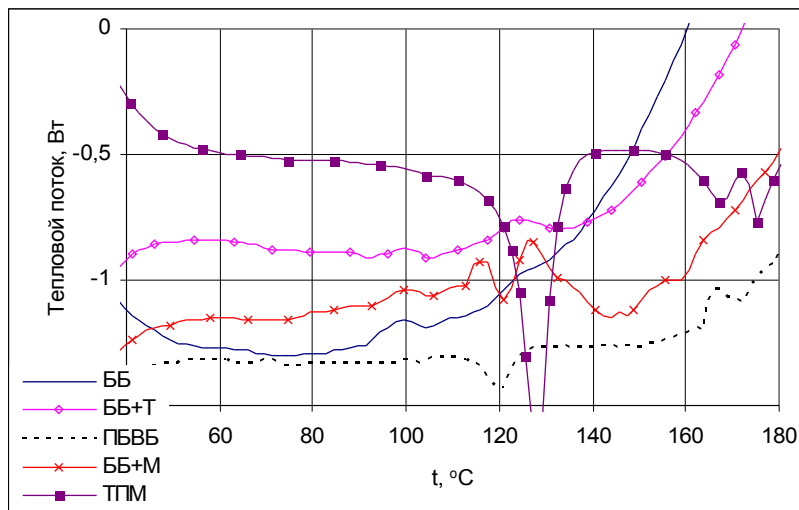


Рисунок 3. ДСК кривые нагревания исходного битума Б и продуктов его модификации

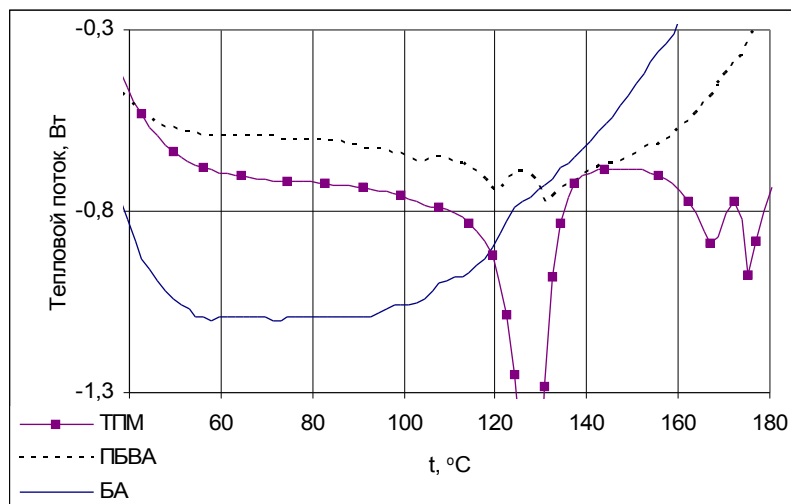


Рисунок 4. ДСК кривые нагревания исходного и модифицированного битумов А

### Обсуждение результатов

Несмотря на то, что битумы А и Б относятся к одной товарной группе окисленных вязких дорожных битумов, имеют практически идентичные физико-механические характеристики (табл. 1 и 2), и по классификации [1] могут быть отнесены к битумам III структурного типа (табл. 3), ТПМ оказал различное модифицирующее действие, и, как следствие, ПБВ получили различные эксплуатационные свойства (табл. 2). Это может быть обусловлено только



различием дисперсных структур битумов и композиций на их основе, а, следовательно, и механизмов их формирования.

По данным таблиц 3 и 4 видно, что битумы А и Б имеют существенные различия в компонентном составе и дисперсном строении. Битум А имеет существенно меньшее процентное содержание масел (на 16 %), асфальтенов (34 %) и спирто-бензольных смол (на 35 %), и более чем в два раза больше бензольных смол. При незначительном (около 9 %) различии в содержании смолисто-асфальтеновых веществ битумы различаются по значениям параметров дисперсного строения. Отношение  $A/CAB$  характеризует удельное количество асфальтенового ядра в асфальтено-смолистых комплексах (АСК) битумов, отношение  $C/A$  является «пространственным» параметром структуры АСК битумов – характеризует удельное количество смолистых веществ приходящихся на единицу массы асфальтенов. Из анализа численных значений параметров таблицы 4 следует, что битум А имеет менее АСК с почти в два раза большим удельным количеством смол на единицу массы асфальтенов и значительно меньшим объемом дисперсной фазы по сравнению с битумом Б.

Из анализа данных таблиц 5 и 6 можно предположить, что повышенное содержание метильных групп в средней молекуле битума А обусловлено их повышенным содержанием в АСК.

Кривые молекулярно-массового распределения на рисунке 1 свидетельствуют о различном молекулярно-массовом распределении *n*-алканов исследуемых битумов. Масла битума Б характеризуются большим содержанием низкомолекулярных *n*-алканов, а, следовательно, имеют меньшую плотность. Это подтверждается данными термического анализа (табл. 7) – температура начала термоокислительной деструкции масел битума Б ниже на 98 °С, а потеря массы  $\Delta m_1$  больше почти на 9 % по сравнению с маслами битума А.

По данным ЭПР – спектроскопии (табл. 8) асфальтены А содержат парамагнитных ванадил-ионов в три раза больше, чем асфальтены Б. В связи с этим можно предположить более высокую активность взаимодействия асфальтенов битума А со смолами, по сравнению с Б [16, 17].

Комплексный анализ приведенных выше данных свидетельствует о различном дисперсном строении битумов. Дисперсионная среда битума А

отличается от среды битума Б более высокой плотностью. Дисперсная фаза битума А имеет меньший объем и меньший потенциал взаимодействия между частицами (АСК), поскольку концентрация асфальтенов меньше, объем сольватных оболочек из смол больше и взаимодействие между асфальтеновым ядром с высоким содержанием ванадил-ионов и оболочкой из смол выше. Принимая во внимание повышенную алифатичность АСК можно предположить, что битум А является стерически стабилизированной коллоидной системой [8, 18] с дисперсной структурой близкой к типу «золь». Структурные единицы АСК битума Б имеют большую концентрацию и представляются более компактными, с повышенной долей асфальтенового ядра и тонким сольватным слоем смол. С учетом повышенного содержания н-алканов, являющихся нерастворителем для АСК, и меньшей плотности дисперсионной среды в битуме Б можно предположить в данном случае большую потенциальную возможность агрегатирования на надмолекулярном уровне и формирования дисперсной структуры близкой к типу «гель».

Это подтверждается данными ДСК (табл. 9 и рис. 2). Битум Б, как более структурированный, имеет большее значение теплоты изотропизации мезофазы в температурном интервале 100-120 °С (2,1 Дж/г по сравнению с 1,3 Дж/г для битума А), при этом образование структуры из АСК определяется не только их повышенной концентрацией, но и способностью к межмолекулярному взаимодействию ( $A_A / A_B = 1,34$  (табл. 3),  $\Delta H_A / \Delta H_B = 1,64$  (табл. 9)). Таким образом нами предложены модели дисперсного строения битумов А и Б.

ДСК кривая модификатора ТПМ (рис. 3) имеет ярко выраженные эндотермы плавления кристаллических образований ПНД (122 - 128 °С) и блоков полипропилена СКЭПТ (162 - 168 °С и 173 - 175 °С) [19], свидетельствующих о формировании структуры типа «каркас в каркасе» [20].

Введение модификатора существенно и неаддитивно меняет внутреннее строение системы полимер-битум. По данным ТА (табл. 7) при введении 7 % ТПМ в битум Б наблюдается резкое увеличение температуры начала термоокислительной деструкции  $T_H$  (с 299 до 336 °С) и увеличение потери массы  $\Delta m_1$  в диапазоне температур до 400 °С, что свидетельствует о формировании совместной структуры, иммобилизовавшей часть средних фракций углеводородов. Это

подтверждается появлением на ДСК кривой (рис. 3), наряду с сохранившимися, но имеющими более чем в два раза меньшую интенсивность (табл. 9), эндотермами изотропизации мезофазы исходного битума, эндотермы в интервале 118 - 126 °С, обусловленной плавлением кристаллической мезофазы, образованной высокомолекулярными парафинами битума и макромолекулами ПНД, и очень мощной эндотермы в интервале 126 - 163 °С совместной мезофазы СКЭПТ и битума.

Принимая во внимание факт отсутствия на ДСК кривой эндотерм плавления кристаллитов полипропилена СКЭПТ, а также то, что тепловой эффект плавления мезофазы ПНД соответствует только 56 % его массы в смеси, и его смещение в область меньших температур (что свидетельствует о формировании меньшего количества более мелких кристаллитов из макромолекул с меньшим молекулярным весом) можно предположить, что формирование мезофазы в диапазоне температур 126 - 163 °С происходит по термодинамически обусловленному спинодальному механизму [6,20]. При остывании раствора-расплава битума Б с ТПМ от технологических температур смешения (180 °С) ухудшается термодинамическое качество дисперсионной среды мальтенов, обогащенной низкомолекулярными н-алканами, как нерастворителя для свободных от сольватных оболочек смол асфальтенов и высокомолекулярных компонентов модификатора, что приводит к флуктуациям плотности и формированию фазы, обогащенной ВМС. Молекулы асфальтенов, являясь зародышами кристаллитов этиленовых и полипропиленовых блоков ПНД и СКЭПТ, участвуют в формировании узлов пространственной сетки-каркаса, сформированной длинными проходными молекулами. Дальнейшее остывание смеси до температур ниже 125 °С приводит к повышению вязкости и кинетическому ограничению формирования высокомолекулярной сетки, но не препятствует процессу кристаллизации оставшихся распределенных в среде макромолекул ПНД малой и средней длины – формируется полимерная сетка с физическими узлами в виде кристаллитов, зародышами которых являются АСК и молекулы высокомолекулярных парафинов битума. При понижении температуры смеси ниже 100 °С свободные от взаимодействия с полимерами асфальтены формируют мезофазу АСК-АСК. Таким образом дисперсная фаза модифицированного ТПМ битума Б состоит из трех последовательно сформированных взаи-

мопроникающих физических макромолекулярных сеток, что приводит к значительному улучшению физико-механических свойств смеси (см. табл. 2) и может свидетельствовать о формировании дисперсной структуры типа «гель». Модифицирующий эффект ТПМ в битуме Б сводится к укреплению коллоидной структуры за счет формирования вспомогательного структурного полимерного каркаса с участием АСК битума.

ДСК кривая ПБВ из битума Б + 7 % ТПМ + 81 % талька к массе битума (технологическая рецептура для производства рулонных кровельных материалов) существенным образом отличается от ДСК кривой смеси битум Б + 7 % ТПМ (см. рис. 3 и 4). Практически отсутствует мезофаза асфальтенов битума в интервале температур до 100 °С. Сохранившись по интенсивности, несколько расширилась и сместилась в область меньших температур эндотерма плавления мезофазы ПНД и высокомолекулярных парафинов в интервале 112 - 127 °С. Два эндотермических эффекта в области температур плавления кристаллитов полипропилена по величине энтальпии превосходят аналогичные эффекты в пересчете на чистый модификатор (см. табл. 9). Очевидно, что такие изменения обусловлены взаимодействием компонентов полимерно-битумной смеси с поверхностью частиц талька. На рис. 4. представлена ДСК кривая битума Б с тальком. Введение талька привело к уменьшению эндотермы в диапазоне температур 100 - 123 °С и появлению достаточно интенсивного эффекта в диапазоне 123 - 147 °С по сравнению с ДСК кривой битума Б. Выявленный эффект может быть обусловлен адсорбцией на поверхности талька части молекул асфальтенов и смол. Принимая во внимание взаимодействие талька с битумом можно предположить, что коллоидная структура ПБВ формируется по спинодальному механизму. Адсорбция на поверхности талька части ВМС из раствора-расплава приводит к снижению вязкости среды и увеличению концентрации н-алканов в мальтенах битума. Имеющиеся в молекулах СКЭПТа микроблоки полипропилена (8,18 групп), нерастворимы в алканах даже при высоких температурах. Молекулы СКЭПТа, находящиеся в постепенно обогащаемой (с понижением температуры и увеличением концентрации) парафино-нафтеновыми компонентами среде, агрегируются с образованием мезофазного геля с узлами из кристаллитов полипропилена, сформированных на высокомолекулярных асфальтенах-зародышах [22].

Полученная эластомерная сетка иммобилизует часть дисперсионной среды и при дальнейшем понижении температуры накладывает кинетические ограничения на формирование сетки термопласта с кристаллическими узлами. Вместе с тем, можно предположить, что находящиеся в растворе-расплаве макромолекулы ПНД с большой молекулярной массой (44 % массы ПНД) взаимодействуют с поверхностью наполнителя и армируют среду, формируя «мягкую» сетку с узлами в виде зацеплений [21]. Некоторое «перераспределение» молекул ПНД между «мягкой» и «жесткой» сеткой обуславливает описанное выше изменение эндотермы на ДСК кривой в интервале температур 112 - 127 °С, не меняя самого механизма формирования сетки термопласта. Результаты ТА (табл. 7) подтверждают сделанные выводы. Температура начала термоокислительной деструкции снизилась на 10 °С и увеличилась потеря массы  $\Delta m_1$  в диапазоне температур до 400 °С. Физико-механические свойства ПБВ (см. табл. 2) по сравнению со смесью битум Б + ТПМ значительно улучшились: возросла на 12 °С температура размягчения, несмотря на введение наполнителя не снизилась температура хрупкости (-20 °С), существенно уменьшилась пенетрация. Сказанное позволяет сделать вывод, что и в этом случае дисперсная фаза ПБВ состоит из трех последовательно сформированных взаимопроникающих физических сеток, а дисперсная структура может быть отнесена к мезофазным гелям.

На рис. 4 представлена ДСК кривая ПБВ на битуме А. Природа наблюдаемых эндотермических эффектов в диапазонах температур 98 - 107 °С и 110 - 125 °С была описана выше. Представляет интерес характер структуры, разрушаемой в диапазоне 126 - 139 °С и имеющей достаточно большую интенсивность (см. табл. 9). Принимая во внимание физико-химические особенности битума А можно предположить, что её формирование происходит по механизму нуклеации и роста [6, 20]. Изначально повышенная из-за большого содержания в мальтенах спирто-бензольных (высокомолекулярных) смол и высокомолекулярных n-алканов вязкость дисперсионной среды накладывает кинетические ограничения на формирование высокомолекулярных сеток макромолекулами СКЭПТ и ПНД. Только по достижении температуры расплава-раствора 139 °С начинают формироваться частицы дисперсной фазы – кристаллиты ПП на зародышах высокомолекулярных асфальтенов. При этом только небольшая часть

макромолекул ПНД и СКЭПТ выполняет роль проходных молекул, формируя слабую полимерную сетку. Основная часть молекул ПНД с большим молекулярным весом участвует в формировании сферолитов [22], а макромолекулы СКЭПТа армируют дисперсионную среду. Сказанное подтверждается физико-механическими свойствами ПБВ (см. табл. 2) и данными термического анализа (см. табл. 7). Коллоидная структура в данном случае может быть отнесена к типу «золь-гель», так как дисперсная фаза представлена двумя взаимопроникающими сетками (асфальтенов и ПНД), формирующими мезофазный гель, и золь-структурой из сферолитных образований ПП и асфальтенов. Таким образом, и в этом случае, модифицирующий эффект ТПМ свелся к усилению собственной структуры битума.

### Заключение

Эффект модификации товарных битумов ОТЭП сводится к усилению собственной коллоидной структуры битума и может быть описан с позиций термодинамики формирования фаз растворов полимеров. Это позволит формализовать разработку рецептур ОТЭП для формирования в ПБВ необходимых потребительских свойств на единой теоретической базе. Комплекс использованных в работе методов может быть применен для оценки качества – товарных битумов и ПБВ на их основе при проектировании и производстве гидроизоляционных материалов.

В работе еще раз подтверждено, что определяющим фактором при создании ГИМ на основе битум-полимерных вяжущих является дисперсная структура исходного битума. Показано, что лучшими свойствами обладают композиции на основе битума с высокой концентрацией асфальтенов (28 %), окруженных слоем смол в концентрации, достаточной для стабилизации асфальтенов, но не препятствующей межмолекулярным взаимодействиям между АСК с образованием «гель» структуры. На примере двух битумов из ромашкинской и среднеазиатской нефтей установлено также, что оптимальным должно быть и соотношение низкомолекулярных углеводородов, как растворителя для компонентов модификатора, и высокомолекулярных алканов, способных к образованию совместных фаз с ПНД и СКЭПТ.

Показана высокая информативность метода дифференциальной сканирующей калориметрии для анализа фазового состава битумов, ТПМ и композиций на их основе, в том числе и наполненных.

### Литература

1. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт, 1973. – 262 с.
2. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блок-сополимеров типа СБС. – М.: ЗАО «ЭКОН – ИНФОРМ», 2004. – 510 с.
3. Кимельблат И.В., Мурузина Е.В. и др. Релаксация напряжения в битумах, модифицированных полимерами. // Коллоидный журнал, 2002, том 64, №4, с. 493 – 497.
4. Закирова Л.Ю. Модифицированные гидроизоляционные термоэластопластичные материалы. Автореферат канд. дис. – Казань, 2005. – 16 с.
5. Арутюнов И.А., Кульберг Б.С., Феденюк Т.С. Олефиновые термоэластопласты: Производство и потребление: Темат. обзор. – М.: ЦНИИ ТЭ ИННП, 1986.– 64 с.
6. Бартенев Г.М., Френкаль С.Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
7. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров – М.: Химия, 1974.- 256 с.
8. Masson J. – F., Collins P., Polomark G. Steric hardening and the ordering of asphaltenes in bitumen // Energy & Fuels. 2005. V. 19. PP. 120-122.
9. Современные методы исследования нефтей /Под ред. А.И. Богомолова и др. Л.: Недра. 1984. 423 с.
10. Петрова Л.М., Романов Г.В., Лифанова Е.В. Оценка степени деградации остаточных нефтей // Нефтехимия. 1994. Т.34. №2. С.145-150.
11. Аббакумова Н.А., Петрова Л.М. Анализ нефтей и их компонентов методом ИК спектроскопии // Тез. докл. 17 Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. 12-15 сентября 2005 г. –С. 47-48.
12. Аспекты генетических связей нефтей и органического вещества пород. (Под ред. Н.А. Еременко, С.П. Максимова) М.: Наука, 1986- 134с.

13. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Ганеева Ю.М. и др. Идентификация нефти по данным термического анализа // Нефтехимия. 1999. №4. С.254-259.
14. Современные методы анализа в органической геохимии / Под ред. А.Э. Конторовича. -Новосибирск, 1973. 100с. (Тр. Сиб. науч.-исслед. ин-та геологии, геофизики и минер. сырья. вып. 166).
15. Collins P., Masson J-F., Polomark G Ordering and Steric-Hardening in SBS-Modified Bitumen // Energy & Fuels. 2006. V. 20. PP. 1266-1268.
16. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены – М.: Наука, 1979. – 269 с.
17. Сараев Д.В., Лунёв И.В., Юсупова Т.Н., Тагирзянов М.И., Якубов М.Р., Гусев Ю.А., Романов Г.В. Диэлектрическая спектроскопия в исследовании структурной организации нефтяных дисперсных систем // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2005. [http://www.ogbus.ru/authors/Saraev/Saraev\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Saraev/Saraev_1.pdf)
18. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 487с.
19. Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов – М.: Химия, 1974. – 234 с.
20. Masson J. – F., Collins P., Robertson G. Thermodynamics, Phase Diagrams, and Stability of Bitumen – Polymer Blends // Energy Fuels 2003, V. 17, PP. 714-724.
21. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991.-260с.
22. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты – М.: Химия, 1979. – 440 с.