

УДК 665.775:620.1

В. И. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, Д. В. ГУЛЯК, Р. В. ПАРАЩЕВИН, А. С. МАНДЫЧ
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР В НЕФТЯНЫХ БИТУМАХ
МЕТОДОМ ДСК**

Аннотация. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены дисперсные структуры в битуме БНД 40/60, выдержанном при комнатной температуре в течение 3 лет. Для идентификации этих структур использовали ДСК групповых химических компонентов битума и повторный нагрев каждого образца (для выявления исчезающих аномалий на кривых ДСК). Идентифицировали следующие структуры (и температуры их разрушения): кристаллы насыщенных соединений, парафино-асфальтеновые комплексы, мицеллы и их коагуляционные структуры, асфальтеновые наноагрегаты.

Ключевые слова: нефтяной битум, дисперсные структуры, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Нефтяные битумы при обычных температурах являются дисперсными системами (ДС). Три группы компонентов (масла – М, смолы – С и асфальтены – А) определяют их структурные состояния и свойства [1].

Установлено наличие в битумах дисперсных фаз (ДФ) различной природы. Прежде всего, это ДФ на основе асфальтеновых наноагрегатов, которые формируют при определенных концентрациях мицеллы, устойчивые в определенном диапазоне температур [1, 2]. Другой вид ДФ – кристаллы и кристаллиты насыщенных соединений (НС) [3]. Зафиксировано образование мезофазы на основе парафино-асфальтеновых композитов [4].

Существование и наблюдение этих фаз зависит от термической предыстории битума (от степени неравновесности структуры) [1], температуры и времени наблюдения [3–5].

При использовании метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для обнаружения этих фаз задача осложняется молекулярной и функциональной неоднородностью групповых компонентов битума [1], различием в степени упорядоченности асфальтенов и изменением характера и интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов битума с изменением температурой [2].

Эти осложнения приводят к тому, что в битуме могут сосуществовать одновременно несколько фаз. Найдем, исходя из правила фаз (для условий изготовления и эксплуатации дорожного покрытия $C + \Phi = K + 1$), максимальное количество фаз (Φ) в битуме как инвариантной (число степеней свободы $C = 0$) и моновариантной ($C = 1$, изменение температуры) системе. Рассмотрим в качестве независимых компонентов (K) битума асфальтены (A); смолы (C); способные к образованию кристаллов и кристаллитов парафино-нафтеновые углеводороды и парафиновые заместители в других молекулах (Π_k); масла (M_n) битума за вычетом Π_k ($M_n = M - \Pi_k$):

при $C = 0$ $\Phi = 5$,

при $C = 1$ $\Phi = 4$.

Отсюда следует, что аномалии на температурной кривой ДСК могут быть связаны с превращениями, происходящими одновременно в нескольких фазах или в одной из нескольких сосуществующих фаз (максимум – в четырех).

ЦЕЛЬ ДАННОЙ РАБОТЫ

Идентифицировать ДФ в окисленном битуме БНД 40/60 методом ДСК, т. е. отнести аномалии кривых ДСК к упомянутым надмолекулярным структурам.

С этой целью изучали исходный битум в равновесном («отожженном») состоянии и выделенные из него групповые компоненты в том же состоянии (М, С, А), используя два последовательных нагрева и сопоставляя полученные кривые ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали окисленный битум – нефтяной дорожный вязкий БНД 40/60 (тот же, что и в работе [6]). Его технические характеристики и групповой химический состав (ГХС) приведены в табл. 1. ГХС определяли методом адсорбционной жидкостной хроматографии [7, 8].

Таблица 1 – Характеристика и ГХС битума БНД 40/60 [6]

Показатель и единицы измерения	Значение показателя
Пенетрация, дмм	
при 25°C (П ₂₅)	46
при 0°C (П ₀)	13
Температура размягчения (метод КиШ), °C	48
ГХС	
% к массе битума:	
масла	52,2
смолы	28,4
асфальтены	19,4
% к массе масел:	
ПН	76,6
АУВ	23,4
% к массе смол:	
ПБС	59,2
СБС	40,8

Асфальтены выделяли из бензольного раствора битума 40-кратным избытком петролейного эфира (40...70 °C) с последующим переосаждением.

Мальтеновую часть разделяли на масла и петролейно-бензольные смолы (ПБС) адсорбционно-хроматографическим методом на силикагеле. Содержание спирто-бензольных смол (СБС) находили по разности.

Характеристики первых хроматографических фракций приведены в табл. 2: фракция № 1 – парафино-нафтеновые углеводороды (ПН1), фракция № 2 – парафино-нафтеновые и легкие ароматические углеводороды (ПН2); фракция № 3 средняя и тяжелая (в т. ч. полициклическая) ароматика (АУВ); фракция № 4 – первая фракция ПБС (элюируется смесью петролейного эфира (95 %) и бензола (5 %)).

Таблица 2 – ИК-спектроскопия хроматографических фракций

№ фракции	Выход, % к массе битума	A _п	A _{Ар}	A _о
1	15,3	0,629	–	–
2	24,7	0,654	0,188	–
3	12,2	0,687	0,227	0,010
4	1,5	0,744	0,246	0,050

Эти фракции исследованы методом ИК-спектроскопии в жидкой пленке [6, 9, 10] на приборе SpeKord IR-75 в области 3 600–700 см⁻¹. Разветвленность парафиновых цепей оценивали по отношению оптических плотностей (D) полос поглощения 1 380 см⁻¹ (δ_{CH₂}) и 1 460 см⁻¹ (δ_{CH₂}): A_п = D₁₃₈₀ / D₁₄₆₀. Содержание ароматических структур: A_{Ар} = D₁₆₀₀ / D₁₄₆₀. Содержание кислородосодержащих структур A_о = D₁₇₀₀ / D₁₄₆₀.

Исследования методом ДСК выполнены на приборе DSC 200 F3 Maia (фирма NETZSCH, ФРГ) в алюминиевых чашках в токе гелия (20 мл/мин), навеска 10 мг.

Сигнал ДСК записан с линейной скоростью нагрева $\nu = 20$ К/мин.

Температурная программа: нагрев образца до 50°C ($\nu = 20$ К/мин) / изотерма 2 мин / охлаждение до -30°C ($\nu = 20$ К/мин) / нагрев до 180°C ($\nu = 20$ К/мин) – это первый нагрев; изотерма при 180°C (5 мин) / охлаждение до -30°C ($\nu = 20$ К/мин) / нагрев до 180°C ($\nu = 20$ К/мин) – это второй нагрев.

Чувствительность прибора $2,42$ мкВ/мВт, воспроизводимость при измерении температуры $\pm 0,1$ К (калибровка выполнена по индию).

До начала исследования все образцы хранились в плотно закрытой таре при комнатной температуре не менее трех лет.

Типичные кривые ДСК (температурные зависимости теплового потока W) и наблюдаемые аномалии представлены на рис. 1 и 2. Сопоставление кривых ДСК первого и повторного нагрева демонстрирует исчезновение некоторых наблюдаемых аномалий при повторном нагреве. Так, исчезновение эндоэффекта при повторном нагреве на рис. 2 свидетельствует о том, что фаза, проявившая себя при первом нагреве, разрушилась (переход I рода) при нагреве до 180°C и не восстановилась при охлаждении. Исчезновение скачка теплоемкости при повторном нагреве (рис. 1 и 2) свидетельствует о фазовом переходе II рода при первом нагреве и сохранении полученной фазы при охлаждении.

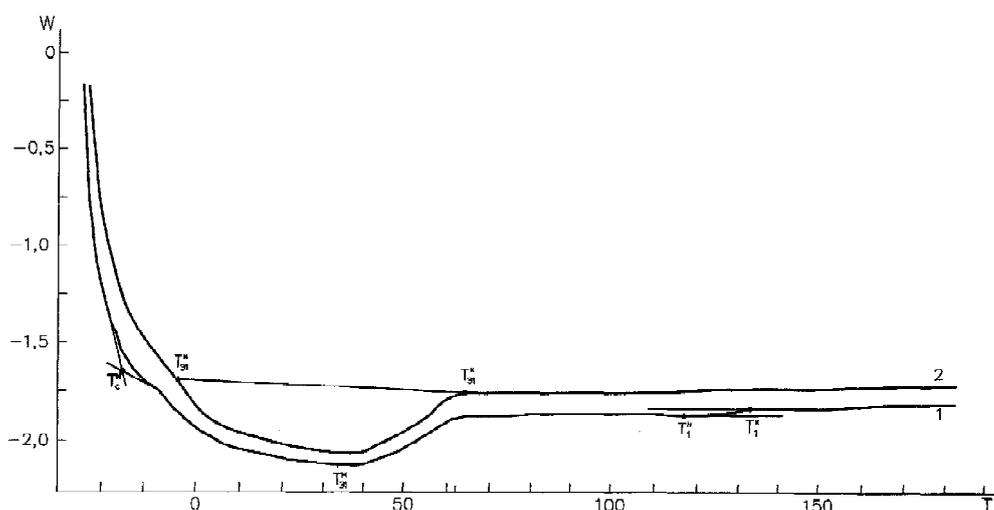


Рисунок 1 – Кривые ДСК (изменение теплового потока W , Вт/г с изменением температуры T , $^\circ\text{C}$) для фракции масел № 1 (ПН1 в табл. 2): 1 – первый нагрев; 2 – повторный нагрев; наблюдаемые аномалии: T_c^H – температура начала процесса стеклования (при охлаждении образца); T_{31}^H и T_{31}^K – температуры начала (индекс «н») и окончания (индекс «к») фазового превращения, которое сопровождается эндоэффектом Э1 (табл. 3); T_{31}^M – температура, соответствующая минимуму W для Э1; T_1^H и T_1^K – температуры начала («н») и окончания («к») скачка ΔW , соответствующего скачку теплоемкости ΔC_{p1} (табл. 4).

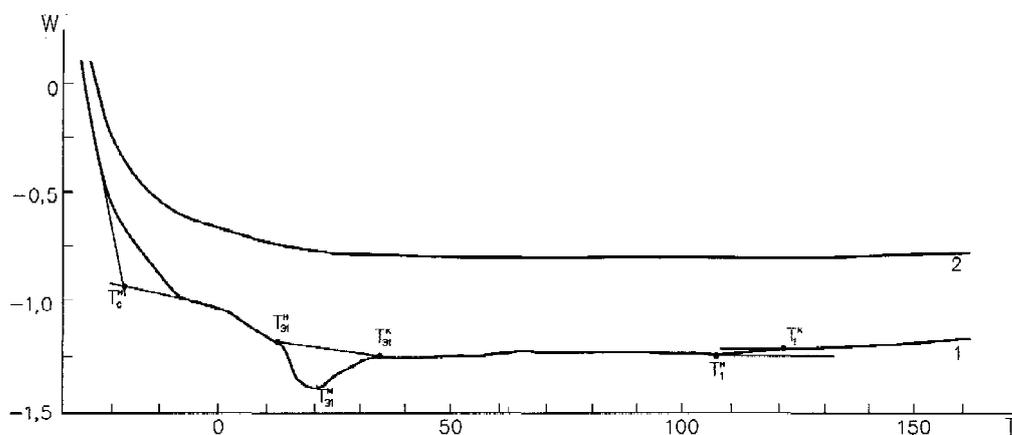


Рисунок 2 – Кривые ДСК для петролейно-бензольных смол, выделенных из битума БНД 40/60 (табл. 1): 1 – первый нагрев; 2 – повторный нагрев; наблюдаемые аномалии: (рис. 1).

В табл. 3 и 4 приведены количественные характеристики аномалий, наблюдаемых на кривых ДСК всех исследованных образцов.

Таблица 3 – ДСК битума БНД 40/60

Аномалия на кривой ДСК		Количественные значения характеристик	
Описание и обозначение	Отнесение аномалии и ее характеристики	1-й нагрев	2-й нагрев
Перегиб на кривой ДСК, предшествующий эндоэффектам: T_c^H	Начало процесса стеклования: $T_c^H, ^\circ\text{C}$	9	14
Эндоэффект № 1: Э1	Плавление кристаллов НС: температурный интервал $T_{Э1}^H \dots T_{Э1}^K, ^\circ\text{C}$ $T_{Э1}^M, ^\circ\text{C}$ энтальпия $\Delta H_1, \text{Дж/г}$	9,0...56,3 32,1 -4,18	14...81 33,7 -8,35
Эндоэффект № 2: Э2	Плавление структурно-коагуляционных кластеров мицелл и кристаллов НС: $T_{Э2}^H \dots T_{Э2}^K, ^\circ\text{C}$ $T_{Э2}^M, ^\circ\text{C}$ $\Delta H_2, \text{Дж/г}$ ($\Delta H_1 + \Delta H_2$), Дж/г	56,3...83,0 66,5 -0,94 -5,12	- - - -8,35
Эндоэффект № 3: Э3а Э3б	Десольватация (Э3а) и диспергирование асфальтеновых агрегатов (Э3б): $T_{Э3а}^H \dots T_{Э3а}^K, ^\circ\text{C}$ $T_{Э3б}^H \dots T_{Э3б}^K, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{3а} + \Delta H_{3б}$), Дж/г	112...131 138...141 -0,98	- - -

Таблица 4 – ДСК групповых химических компонентов битума БНД 40/60

Аномалия на кривой ДСК	Масла (ПН1)		Смолы (ПБС)		Асфальтены	
	1-й нагрев	2-й нагрев	1-й нагрев	2-й нагрев	1-й нагрев	2-й нагрев
1	2	3	4	5	6	7
$T_c^H, ^\circ\text{C}$	-18	-20	-21	-21	-8	-2
Эндоэффект № 1 $T_{Э1}^H \dots T_{Э1}^K, ^\circ\text{C}$	-6,0...54,8	-4,5 ... 56,3	-5,6 ... 28,3	-	-	-
$T_{Э1}^M, ^\circ\text{C}$	31,8	33,3	21,5	-	-	-
$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	-34,0	-34,06	-2,66	-	-	-
Температурные переходы $T_1, ^\circ\text{C}$	121	-	127	-	75	-
$T_1^H \dots T_1^K, ^\circ\text{C}$	113...129	-	122...133	-	90...60	-
$\Delta C_{p1}, \text{Дж/(г}\cdot\text{К)}$	-0,17	-	-0,081	-	0,162	-
$T_2, ^\circ\text{C}$	-	-	-	-	132	-
$T_2^H \dots T_2^K, ^\circ\text{C}$	-	-	-	-	139...125	-
$\Delta C_{p2}, \text{Дж/(г}\cdot\text{К)}$	-	-	-	-	0,054	-

Скачок теплоемкости (ΔC_p) в табл. 2 рассчитан как отношение скачка теплового потока (ΔW в Дж/(г·с)) к скорости подъема температуры ($v = 0,333 \text{ К/с}$):

$$\Delta C_p = 3\Delta W_1^6, \text{Дж / (г}\cdot\text{К)}.$$

$\Delta C_p > 0$ при повышении температуры соответствует α -релаксационному переходу «стеклование»: при понижении температуры (при T^n) процесс стеклования начинается, а при T^* заканчивается. За температуру стеклования (T_c) принимали середину этого интервала (при T_c измеряли ΔW и рассчитывали ΔC_p) [5].

$\Delta C_p < 0$ при повышении температуры соответствует фазовому переходу II рода [11]. Температуру этого перехода и соответствующий скачок ΔC_p находили по аналогии с T_c .

Мы не рассматриваем низкотемпературный α -релаксационный переход, соответствующий T_c битума, подробно рассмотренный во многих работах. T_c битумов находится в пределах $-20...-50$ °С и изменяется с изменением ГХС, термической предыстории образца и условий исследования методом ДСК [1, 3, 11].

Точку перегиба на кривой ДСК битума, ближайшую к низкотемпературному эндоэффекту, рассматривали как температуру начала процесса стеклования (T_c^n).

Для асфальтенов эта температура связана с вовлечением всех атомов (скелета и боковых групп) в колебательный процесс [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 3, на зависимости $W = f(T)$ выше области стеклования ($\Delta T_c = T_c^n - T_c^*$), т. е. выше начала стеклования битума $T_c^n = 9$ °С, наблюдаются аномалии эндотермического характера (эндоэффекты). Их можно соотнести с превращениями (разрушением) вышеупомянутых ДФ и надмолекулярных структур (НМС).

Эти превращения ДФ приводят к радикальным изменениям структурно-механических (реологических) свойств битумов [1] и могут рассматриваться (по аналогии с полимерами) как переход «жидкость 1 – жидкость 2» или T_{II} – переход [5]. С этих позиций эндоэффект № 1 (Э1) это переход битумов из вязкоупругого состояния в вязкотекучее, а остальные переходы (Э2 и Э3) связаны со скачкообразным изменением динамической вязкости и энергии активации вязкого течения.

Проведем отнесение наблюдаемых аномалий на кривых ДСК (табл. 3 и 4) к превращениям известных дисперсных структур в битумах.

Эндоэффект № 1 (Э1) наблюдается в интервале температур $9,0...56,3$ °С. Его минимум приходится на $T_{Э1}^m = 32,1$ °С, а изменение энтальпии составляет $\Delta H_1 = -4,18$ Дж/г.

В этой же области наблюдаются эндоэффекты для масел фракции ПН1 и смол ПБС (табл. 4). Данные табл. 4 позволяют рассчитать изменение энтальпии битума ΔH_1^6 (расч), обусловленное процессами разупорядочивания (плавления или растворения кристаллитов) в маслах (индекс «м») и смолах (индекс «с»):

$$\Delta H_1^6 (\text{расч}) = C_1 \cdot \Delta H_1^m + C_{\text{ПБС}} \cdot \Delta H_1^c,$$

где C_1 и $C_{\text{ПБС}}$ – массовые доли ПН1 и ПБС в битуме (табл. 1 и 2),
 ΔH_1^m и ΔH_1^c – изменение энтальпии масел и смол в температурном интервале Э1 для битума ($9,0...56,3$ °С).

$$\Delta H_1^6 (\text{расч}) = 0,153 \cdot (-34,0) + 0,284 \cdot 0,592 \cdot (-2,66) = -5,20 - 0,45 = -5,65 (\text{Дж/г}).$$

Расчетное изменение энтальпии того же порядка, что и экспериментальное: $\Delta H_1^6 (\text{расч}) = -4,18$ Дж/г (табл. 3). Следовательно, эндоэффект битума в интервале Э1 обусловлен фазовыми превращениями, которые происходят в основном в маслах. Это плавление кристаллитов парафиновых (насыщенных) углеводов [1, 3, 13].

При повторном нагреве эндоэффект Э1 сохраняется только для масел (ПН1), что видно из табл. 4 и подтверждает сделанный вывод.

Различие $\Delta H_{\text{НС}} = \Delta H_1 (\text{расч}) - \Delta H_1 = -5,67 - (-4,18) = -1,49$ (Дж/г) позволяет оценить количество парафинов, которые связаны в парафино-асфальтеновые комплексы ($C_{\text{НС}}^{\text{св}}$) и высвобождаются при повышенной температуре [4, 14]. Если принять энтальпию плавления кристаллитов парафиновых углеводов в битуме -190 Дж/г, можно найти $C_{\text{НС}}^{\text{св}}$:

$$C_{\text{НС}}^{\text{св}} = \frac{\Delta H_{\text{НС}}}{-138,5} \cdot 100 = \frac{-1,49}{-138,5} \cdot 100 = 1,1 \% \text{ к битуму.}$$

Полученный результат позволяет интерпретировать различия в изменении энтальпий битума при первом $\Delta H_1^{\circ}(I) = -4,18$ Дж/г и повторном $\Delta H_1^{\circ}(II) = -8,35$ Дж/г нагреве: более высокое значение $\Delta H_1^{\circ}(II)$ связано с разложением ПАК при первом нагреве [4, 13].

В этом же температурном интервале могут происходить и другие процессы (конформационные превращения асфальтовых молекул, изотропизация слабоупорядоченной аморфной фазы в асфальтенах) [2]. Однако вклад этих процессов в Э1, судя по имеющимся публикациям, невелик.

Эндоэффект № 2 (56,3...83,0 °С) и менее выражен, чем № 1 ($\Delta H_2^{\circ}(I) = -0,94$ Дж/г), и при повторном нагреве сливается с Э1. В этой области температур групповые компоненты битума (табл. 4) не подвержены фазовым превращениям. Следовательно, этот эффект (Э2) обусловлен их физико-химическим взаимодействием. Логично предположить, что Э2 обусловлен (при первом нагреве) разрушением парафино-асфальтовых структур [14], размораживанием подвижности мицелл (плавлением образованных ими структурно-коагуляционных кластеров). Не исключено, что эти процессы взаимосвязаны. При повторном нагреве эффекты Э1 и Э2 сливаются, а суммарное изменение энтальпии ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) заметно превышает таковое при первом нагреве.

Мы это связываем с высвобождением и кристаллизацией тяжелых насыщенных соединений (с более высокими температурами плавления), как показано выше.

Далее следуют близко расположенные **эндоэффекты Э3а** и **Э3б**. При повторном нагреве эти эффекты отсутствуют. В этой же области температур (110...141 °С) имеют место только два скачка теплоемкости для асфальтенов (табл. 4).

В работе [4] эндоэффект в температурном интервале 100...130 °С приписывают структурному переходу в низкомолекулярной фракции асфальтенов, а в интервале 130...170 °С – переходу в высокомолекулярной фракции асфальтенов. Приводятся температуры стеклования (T_g) асфальтенов (выделенных из различных нефтей, и найденные при различных скоростях нагрева): 0 °С и 70 °С [10], 120...130 °С [2].

Следовательно, приведенные в табл. 4 два скачка теплоемкости для асфальтенов могут быть идентифицированы как температуры стеклования $T_{CA1} = 75$ °С и $T_{CA2} = 132$ °С.

Согласно [7] эти температурные переходы приводят к перестройке собственной коллоидной структуры битума: для битума БНД 90/130 («отожжен» при 20 °С 1 час) наблюдается эндоэффект в интервале 100...120 °С с энтальпией $\Delta H = -1,4$ Дж/г. В табл. 3 мы также наблюдаем эндоэффект Э3а в интервале 112...131 °С с $\Delta H_{Э3а}$ около -1 Дж/г, который в упомянутой работе [8] связывают с изотропизацией мезофазы, сформированной асфальтено-смолистыми комплексами (АСК) – ДФ битума.

В табл. 5 приведены параметры дисперсного строения исследуемого битума (БНД 40/60) и исследованного в работе [8] (БНД 90/130, битум А). Как следует из данных табл. 5, БНД 40/60 ближе к битумам типа «золь-гель» (III структурно-реологический тип), а БНД 90/130 – занимает промежуточное положение между II и III типом. Однако массовое содержание АСК в БНД 40/60 гораздо меньше, чем в БНД 90/130, и система эта в меньшей мере стабилизирована. Отсюда и меньшее изменение энтальпии ($\Delta H_{Э3а}$).

Таблица 5 – Параметры дисперсного строения битума

Параметры	БНД 40/60	БНД 90/130 [7]
A / (A+C)	0,41	0,32
A / (M+C)	0,24	0,27
A / C	1,46	2,17
(C+A), %	47,8	66,67

Тогда логично сделать предположение, что разрушение мезофазы (наблюдаемое в виде эндоэффекта Э3а) связано с десорбцией смолистых веществ и легких асфальтенов с поверхности асфальтенового ядра (агрегата) из высокомолекулярных асфальтенов [2, 15], т. е. с десольватацией асфальтенового ядра.

Следующий эндоэффект (Э3б) примыкает к предыдущему и может быть приписан углублению процесса десольватации и даже разрушению асфальтенового ядра [1, 4] с последующим растворением в мальтенах. На это указывает резкое возрастание теплового потока после Э3б (уменьшение теплоемкости) – переход III рода по Бойеру [5].

При выбранном температурном режиме ДСК разрушенные структуры не успевают восстановиться. Поэтому эндоэффекты Э3а и Э3б при повторном нагреве битума не наблюдаются. Менее заметно

при повторном нагреве также возрастание теплового потока (чем на кривой ДСК при первом нагреве).

Как следует из [1, 2], процесс разрушения асфальтовых агрегатов (ядер мицелл) происходит ступенчато на все более мелкие фрагменты, но не полностью: даже при 350 °С средний размер наноагрегата составляет 25Å [2].

ВЫВОДЫ

Метод ДСК позволяет обнаружить и идентифицировать следующие дисперсные фазы в дорожном нефтяном битуме III структурно-реологического типа, «оттоженном» при комнатной температуре:

1. В интервале температур 9...56 °С плавятся кристаллиты насыщенных соединений. По величине изменения энтальпии можно оценить их содержание.

2. Предложен вариант оценки количества насыщенных соединений, входящих в состав парафиноасфальтовых комплексов, с использованием повторного нагрева образца до температуры ~ 90 °С (обнаруживаются при повторном нагреве в интервале температур 14...81 °С).

3. В интервале 56...83 °С разрушаются коагуляционные структуры, сформированные мицеллами, и мицеллы приобретают подвижность.

4. В интервале 112...131 °С разрушаются мицеллы вследствие десольватации (десорбции относительно легких стабилизирующих молекул с поверхности ядра мицеллы).

5. В интервале 138...141 °С происходит углубление процесса десольватации и ступенчатое разрушение асфальтовых наноагрегатов на всё более мелкие фрагменты с последующим их растворением в мальтенах (на что указывает уменьшение теплоемкости при температурах выше 141 °С).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печеный, Б. Г. Битумы и битумные композиции [Текст] / Б. Г. Печеный. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
2. Ганеева, Ю. М. Успехи химии [Текст] / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Химия. – 2011. – Т. 80. № 10. – С. 1034–1050.
3. Masson, J.-F. Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry [Текст] / J.-F. Masson, G. M. Polomark // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 374, No. 2. – P. 105–114.
4. Ганеева, Ю. М. Структурная организация асфальтенов [Текст] / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 426, № 5, июнь. – С. 629–631.
5. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров [Текст] / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
6. Технологическое старение дорожного нефтяного битума как двухфакторный процесс [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов [и др.] // Ресурсоекономі матеріали, конструкції, будівлі та споруди : Збірник наукових праць. – Рівне, 2012. – Вип. 23. – С. 31–41.
7. Современные методы исследования нефти [Текст] / под ред. А. И. Богомолова. – Л. : Недра, 1984. – 423 с.
8. Формирование дисперсной структуры битумов, модифицированных смесевыми олефиновыми термоэластопластами [Текст] / И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева [и др.] // Технология нефти и газа. – 2009. – № 6(65). – С. 35–42.
9. Инструментальные методы исследования нефти [Текст] / отв. ред. Г. В. Иванов. – Новосибирск : Наука СО, 1987. – 134 с.
10. Инфракрасная спектроскопия полимеров [Текст] / Пер. с нем. под ред. Э. Ф. Олейника. – М. : Химия, 1976. – 472 с. (*Ultraspektroskopische Untersuchungen an Polymeren / von J. Dechant. Akademie-Verlag-Berlin. 1972*).
11. Masson, J.-F. Time-dependent microstructure of bitumen and its fractions by modulated differential scanning calorimetry [Текст] / J.-F. Masson, G. M. Polomark, P. Collins // *Energy & Fuels*. – 2002. – V. 16. – P. 470–476.
12. Годовский, Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров [Текст] / Ю. К. Годовский. – М. : Химия, 1976. – 216 с.
13. Твердые парафины в окисленных битумах [Текст] / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Е. С. Охотникова, И. Н. Фролов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 20–24.
14. Исследование кристаллической фазы твердых углеводородов нефтей и асфальто-смоло-парафиновых отложений методом калориметрии [Текст] / Ю. М. Ганеева, Т. Р. Фосс, Д. А. Халикова [и др.] // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 6. – С. 426–430.
15. Masson, J.-F. Steric hardening and the ordering of asphaltenes in bitumen [Текст] / J.-F. Masson, P. Collins, G. M. Polomark // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – P. 120–122.

Получено 07.12.2016

В. І. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, Д. В. ГУЛЯК, Р. В. ПАРАЩЕВІН,
А. С. МАНДИЧ
ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР В НАФТОВИХ БІТУМАХ
МЕТОДОМ ДСК
ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Методом диференціальної скандувальної калориметрії (ДСК) вивчені дисперсні структури в бітумі БНД 40/60, витриманому при кімнатній температурі протягом 3 років. Для ідентифікації цих структур використовували ДСК групових хімічних компонентів бітуму і повторне нагрівання кожного зразка (для виявлення зникаючих аномалій на кривих ДСК). Ідентифікували такі структури (і температури їх руйнування): кристали насичених з'єднань, парафіно-асфальтенові комплекси, міцели і їх коагуляційні структури, асфальтенові наноагрегати.

Ключові слова: нафтовий бітум, дисперсні структури, диференціальна сканувальна калориметрія.

VALERY BRATCHUN, MIXAIL PAKTER, VITALY BESPALOV, DENIS GULYAK,
ROMAN PARASCHEVIN, ANASTASIA MANDYCH
IDENTIFICATION OF STRUCTURES DISPERSED IN OIL BITUMEN BY DSC
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. Dispersed structures in bitumen BND 40/60, kept at a room temperature for 3 years have been studied by the methods of scanning calorimetry (DSC). DSC of group chemical components of bitumen and reheating of each sample (to detect anomalies in the vanishing of DSC curves) has been used to identify these structures. We identify the following structures (and their temperature destruction): crystals of saturated compounds, paraffin and asphaltenic complexes, micelles and their coagulation structure, asphaltenic nanoaggregates.

Key words: oil bitumen, dispersion patterns, differential scanning calorimetry.

Братчун Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобільних дорог і аеродромів ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежестких дорожніх одягів на основі модифіцированих органічних вяжучих і комплексного модифіцирування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенного сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Пактер Михайл Константинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних дорог і аеродромів ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежестких дорожніх одягів на основі модифіцированих органічних вяжучих і комплексного модифіцирування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенного сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Беспалов Віталій Леонідович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних дорог і аеродромів ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: синтез органічних вяжучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, використовуваних при будівництві конструктивних шарів нежестких дорожніх одягів автомобільних дорог підвищеної довговічності.

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних дорог і аеродромів ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: отримання технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежестких дорожніх одягів на основі модифіцирування органічних вяжучих.

Парашевин Роман Валерьевич – магістрант кафедри автомобільних дорог і аеродромів ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: використання техногенного сировини в дорожньому будівництві.

Мандыч Анастасія Сергіївна – магістрант кафедри технологій і організації будівництва ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научні інтереси: технологія і організація робіт при будівництві монолітних споруджень.

Братчун Валерій Іванович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Пактер Михайло Костянтинович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

Беспалов Віталій Леонідович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: синтез органічних в'язучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг підвищеної довговічності.

Гуляк Денис Вячеславович – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежесткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

Парашевин Роман Валерійович – магістрант кафедри автомобільних доріг і аеродромів ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: використання техногенної сировини в дорожньо-ому будівництві.

Мандыч Анастасія Сергеевна – магістрант кафедри технології і організації будівництва ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: технологія і організація робіт при будівництві монолітних споруд.

Bratchun Valery – D.Sc. (Eng.), Professor, the Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Pakter Mixail – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

Bespalov Vitaly – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for a production road-build materials of compositions, used for building of structural layers of non-rigid traveling clothes of highways of the promoted longevity.

Gulyak Denis – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non-rigid traveling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.

Paraschevin Roman – Master's student, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: using of technogenic raw materials in road building.

Mandyach Anastasia – Master's student, Technology and Management in Construction Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technological processes at erection of monolithic constructions.