

УДК 536.629.7:691.161

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БИТУМА ПО ДАННЫМ МОДУЛИРОВАННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2017 г. И. Н. Фролов¹, Т. Н. Юсупова², М. А. Зиганшин³, Е. С. Охотникова², А. А. Фирсин¹, *

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия

³Казанский Федеральный Университет, Россия

*E-mail: alekseifirsin@gmail.com

Поступила в редакцию 07.02.2017 г.

Анализ структурно-термических свойств нефтяных битумов (на примере товарной марки БНК 40/180) проведен методом модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод основан на разделении перекрывающихся реверсивных и неревверсивных структурно-термических процессов при температурной модуляции теплового потока, что позволяет наблюдать, анализировать и оценивать количественно термические эффекты, невидимые на температурных кривых стандартной ДСК. Метод обеспечивает разделение процессов кристаллизации (плавления) и переходов стеклования. Динамика формирования микроструктуры битума во времени обусловлена протеканием быстрых (менее 1 ч), средних (до 16 ч) и медленных (свыше 16 ч) термических процессов кристаллизации парафиновых углеводородов (УВ) различного строения и выделения асфальтенов в отдельную наноразмерную фазу.

Ключевые слова: битум, модулированная ДСК.

DOI: 10.7868/S002824211706003X

Изучение структурно-фазовых превращений и температурно-временных условий формирования надмолекулярных структур в битумах необходимо для анализа их качества и обеспечения требуемых параметров и свойств битумных материалов на всех этапах их производства и эксплуатации [1, 2].

Микроструктура битума формируется в ходе термокинетических релаксационных процессов стеклования и термодинамических процессов кристаллизации [3–7]. Для определения параметров этих термических процессов используется метод ДСК [6–8]. Идентификация термических эффектов на ДСК кривых, как правило, не имеет однозначного решения для битума, являющегося сложной смесью углеводородов различной молекулярной массы и строения, поскольку эффекты могут перекрываться. Модулированная ДСК (МДСК) устраняет эту проблему, обеспечивая более высокую чувствительность. Метод используется для изучения процессов стеклования и кристаллизации (плавления) полимеров, жидких кристаллов и углеводородов [9–13]. В МДСК применяется синусоидальная (или другого вида) периодическая модуляция линейного процесса нагрева (охлаждения). Сигнал обобщенного теплового потока (эк-

вивалентный получаемому обычной ДСК) путем Фурье-преобразования раскладывается на реверсивную и неревверсивную составляющие. Первая является отображением структурных превращений, достигающих равновесия в течение периода модуляции температурного сигнала. При температурах ниже температур окисления и разложения, она обеспечивает оценку теплоемкости аморфных материалов и точное измерение температурных параметров переходов стеклования. Составляющая теплового потока от неравновесных процессов формируется как разность сигналов обобщенного и реверсивного тепловых потоков, отображая протекание процессов, таких как испарение, окисление, релаксация, кристаллизация и плавление, на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Такой подход обеспечивает разделение и независимую оценку процессов стеклования и кристаллизации (плавления), обуславливая их безальтернативную идентификацию на термограммах.

В настоящей работе показано, за счет чего МДСК имеет более высокую чувствительность, чем обычная ДСК. Метод позволяет без физического разделения битума анализировать термическое поведение и динамику развития его микроструктуры во времени. Точная идентификация

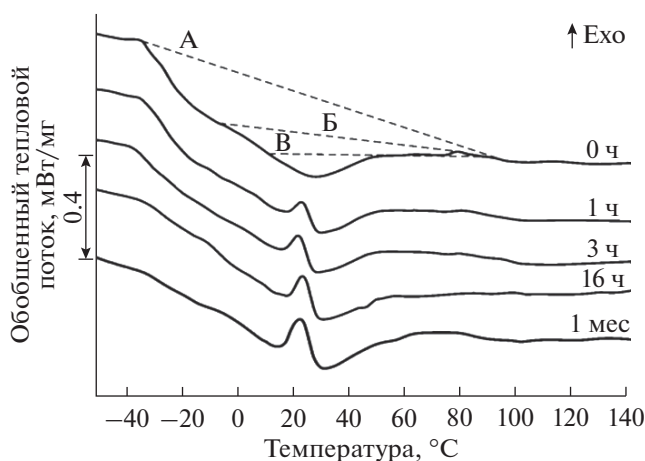


Рис. 1. Кривые обобщенного теплового потока. А, Б, В – возможные варианты построения базовой линии.

термических эффектов на МДСК термограммах обеспечивает адекватную интерпретацию отображаемых ими процессов формирования микроструктуры в битуме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был исследован товарный кровельный битум БНК 40/180 производства ОАО «Киришинефтеоргсинтез». Относительное весовое содержание насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов составило, соответственно, 19,7, 28,7, 33,1 и 18,5%. Оценка проведена по ГОСТ 32269-2013 (ASTM D 4121-09).

Деление насыщенных УВ (парафинов) на макро- и микрокристаллические фракции проводили на воронке Шотта разделением (с последующим выпариванием и сушкой фильтрата и отфильтрованного остатка) их раствора в смеси бензола с ацетоном (1 : 1) при -21°C под вакуумом. Относительное весовое содержание (к битуму) составило соответственно 7,5 и 12,2%.

Состав макрокристаллических парафинов анализировали методом высокотемпературной газовой хроматографии (ВТГХ) на газовом хроматографе Autosystem XL (фирмы Perkin Elmer) с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры от 50 до 360°C на колонке PE-5ht длиной 30 м.

Качественный структурно-групповой анализ микрокристаллических парафинов проведен методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (фирмы Bruker). Получены спектры в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Термохимические эксперименты были выполнены на дифференциальном сканирующем кало-

риметре DSC 204 F1 Phoenix (фирмы Netzsch). Образец массой около 18 мг запрессовывали в перфорированный алюминиевый тигель. Тепловой поток модулировали синусоидой с периодом 60 с и амплитудой $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Скорость линейного нагрева – $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждения – $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Образец подвергали трем последовательным температурным режимам:

а) нагревание до 200°C для снятия температурной предыстории;

б) охлаждение от 200°C до 22°C (комнатной температуры) и выдержка в течение 0, 1, 3, 16 и 720 (1 мес) ч;

в) охлаждение от 22°C до -85°C и повторный нагрев до 200°C .

В каждом цикле образцы выдерживали при температуре -85°C – 30 мин, при 150°C – 5 мин.

Измерение, запись, анализ и разложение ДСК-сигнала выполнены с помощью специализированной программы Proteus Thermal Analysis, входящей в базовый пакет программ, поставляемых фирмой Netzsch.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые обобщенного, реверсивного и нереверсивного тепловых потоков, полученные в ходе эксперимента, представлены на рис. 1, 2 и 3. Хорошо видно, как кривые обобщенного теплового потока (эквивалентные кривым обычной ДСК) раскладываются на соответствующие составляющие. Приведенные рисунки могут служить иллюстрацией возможностей метода МДСК.

На термограммах обычной ДСК при исследовании битумов, как правило, идентифицируется низкотемпературный переход стеклования и широкий эндотермический эффект в средней части температурной шкалы [6–8, 10]. Переход стеклования обуславливает резкий перепад ДСК сигнала, а его границы определяются построением соответствующих касательных на термограмме. В нашем случае решение этой задачи возможно только для кривых на рис. 1 с временем выдерживания более 3 ч. Для других имеет место неопределенность. Теоретически могут быть проведены три базовых линии (А, Б, В).

Комплексный анализ полученных в МДСК кривых реверсивного и нереверсивного тепловых потоков позволяет избежать подобных затруднений. Локализация сигнала перехода стеклования в диапазоне от -35 до -15°C также не вызывает трудностей, поскольку он не перекрывается экзотермой, присутствующей в этом же диапазоне температур на нереверсивных кривых. Кроме того, разделение реверсивного и нереверсивного сигналов позволяет выявить переход стеклования в диапазоне от 95 до 115°C на реверсивной кривой

месячной выдержки, скрытый на соответствующей кривой рис. 1.

Анализ полученных кривых реверсивного и нереверсивного тепловых потоков для различных времен выдерживания позволяет выявить особенности динамики протекания термических процессов в битуме.

Общий ход кривых на рис. 2 для всех времен выдерживания практически одинаков. В диапазоне от -35 до -15°C наблюдается перепад сигнала, связанный с изменением теплоемкости ΔC_p , обусловленный переходом стеклования с $T_c = -25^\circ\text{C}$. Для кривых до 16 ч выдерживания ΔC_p плавно незначительно снижается (уменьшается перепад сигнала). На кривой месячной выдержки появляется высокотемпературный переход стеклования, а ΔC_p для низкотемпературного резко уменьшается по величине. В диапазоне от 0 до 80°C на кривой невыдержанного битума имеет место эндотерма. Ее ширина и интенсивность постепенно уменьшается с увеличением времени выдерживания до практического исчезновения на кривой 16 ч. На эндотерме термограммы с выдержкой 1 ч появляется экзотерма с началом 22°C , уменьшаясь на кривой 3-х часового и практически исчезая при 16-ти часовом выдерживании.

Кривые нереверсивного теплового потока имеют более сложный профиль. Четко выделяется экзотерма I с пиком -29°C . Для невыдержанного битума она максимальна, и уменьшается по мере увеличения продолжительности выдерживания. Как и на реверсивных кривых (рис. 2) имеет место эндотермический эффект с “вложенной” экзотермой II, имеющей начало при 22°C . Оба эффекта развиваются по мере увеличения времени выдерживания. Количественные значения параметров тепловых эффектов на кривых сведены в таблицу.

Процессы развития термических эффектов по мере увеличения времени выдерживания, свидетельствуют о динамике формирования микроструктуры битума [3, 10, 13]. Молекулы компонентов битума в процессе выдерживания при комнатной температуре 22°C после быстрого охлаждения из расплава имеют время и кинетические условия для формирования надмолекулярных структур. Изменения, происходящие с термическими эффектами, свидетельствуют о протекании взаимосвязанных процессов.

Точная идентификация термических эффектов на кривых ДСК является необходимым, но недостаточным условием их интерпретации. Корректная интерпретация требует комплексного подхода и учета особенностей термического поведения компонентов битума.

Анализ макрокристаллических парафинов исследуемого битума методом ВТГХ выявил нали-

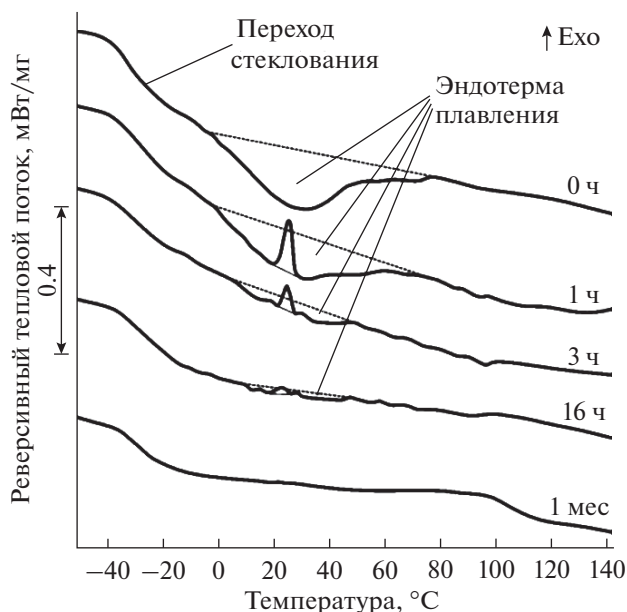


Рис. 2. Кривые реверсивного теплового потока.

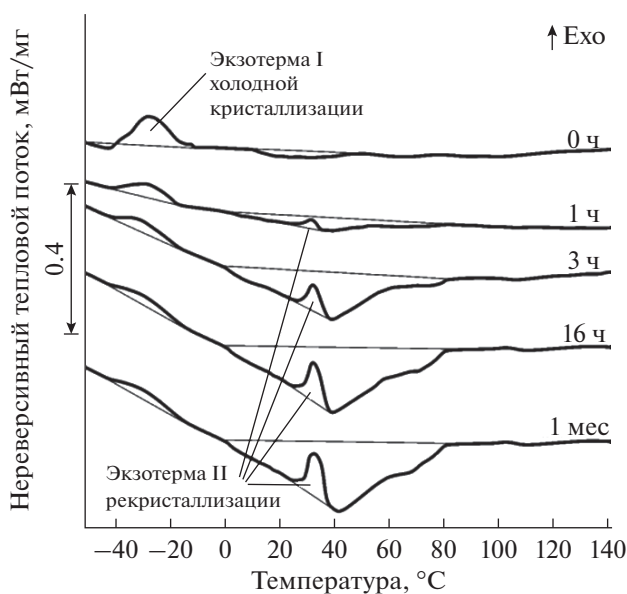


Рис. 3. Кривые нереверсивного теплового потока.

чие в их составе в основном *n*-алканов от C_{16} до C_{48} . Качественный структурно-групповой анализ макрокристаллических парафинов методом ИК-Фурье спектроскопии показал преобладание структур алканов изо- и циклического строения. При совместной кристаллизации из расплава алканов нормального и циклического строения образуются смешанные кристаллы, формирующие твердую фазу переменного состава [14–16]. Размер и совершенство кристаллов зависят от содержания циклических алканов. Чем их меньше, тем

Параметры тепловых эффектов на кривых реверсивного и нереверсивного тепловых потоков

Время выдерживания, ч	Изменение теплоемкости ΔC_p , Дж/(г °С)	Энтальпии тепловых эффектов, Дж				
		реверсивные кривые		нереверсивные кривые		
		$\Delta H_{\text{эндо}}^{\circ}$ *	$\Delta H_{\text{экзо}}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{экзо}}^{\text{Iно}}$	$\Delta H_{\text{экзо}}^{\text{IIно}}$	$\Delta H_{\text{эндо}}^{\text{но}}$ *
0	0.36	-3.3	0	1.6	0	-0.2
1	0.35	-2.7	0.5	1.0	0.1	-0.6
3	0.33	-0.7	0.2	0.6	0.5	-2.6
16	0.30	-0.05	0.05	0.5	0.7	-3.4
720	0.27/0.08**	0	0	0.4	0.8	-3.6

I и II – индексы первой и второй экзотерм на нереверсивных кривых (рис. 3).

* Приведен суммарный эндотермический эффект без вычета экзотермического эффекта.

** Значение ΔC_p для первого и второго переходов стеклования.

больше размеры и меньше дефектность кристаллов. Исследуемый битум содержит 7.5% макро- и 12.2% микрокристаллических парафинов. Быстрая кристаллизация из расплава такой смеси в присутствии аморфных ароматических углеводородов обуславливает формирование термодинамически неустойчивой аморфно-кристаллической структуры, содержащей смешанные кристаллы различных размеров и строения [11, 13, 16]. Переход к более устойчивому состоянию такой системы обусловлен минимизацией внутренней поверхностной энергии и осуществляется реорганизацией в процессе выдерживания твердого раствора парафинов в эвтектическую смесь [14, 17, 18]. Результатом такого перехода является постепенное формирование ламеллярных кристаллов различной толщины длинноцепочечными *n*-алканами, приводящее к выделению в межламеллярные области молекул более низкомолекулярных гомологов и парафинов гибридного строения [19].

Низкомолекулярные *n*-алканы в межламеллярных областях с увеличением времени выдерживания могут частично кристаллизоваться (вторичная кристаллизация [15, 19]). Формируемые кристаллы, в силу особенностей протекания процесса, имеют небольшие размеры и несовершенны. При медленном нагреве выше температуры выдерживания они могут рекристаллизоваться [20, 21]. Такой процесс обусловлен быстрым плавлением в силу метастабильности их состояния и быстрой кристаллизацией с формированием более крупных и совершенных кристаллов с более высокой температурой плавления и может отображаться как на реверсивных, так и нереверсивных кривых МДСК [9, 22].

Парафины гибридного строения из-за наличия алифатических длинноцепочечных заместителей [5] могут формировать упорядоченную жесткую аморфную фазу [11, 22]. При быстром охлаждении способная к кристаллизации упорядоченная часть этой фазы, формирует мелкие несовершенные кристаллы различных размеров.

Молекулы не способной к быстрой кристаллизации другой части, при дальнейшем охлаждении стеклуются совместно с молекулами подвижной аморфной фазы, формируя переход стеклования [9, 11]. При медленном нагреве по мере расстекловывания иммобилизованные молекулы жесткой аморфной фазы приобретают подвижность и кристаллизуются, формируя на кривых ДСК экзотерму холодной кристаллизации [9, 11, 23].

Описанные выше процессы хорошо иллюстрируются представленными на рис. 2 и 3 термограммами. Плавление кристаллической фазы, сформированной в битуме при быстром охлаждении из расплава, обуславливает эндотерму (от 0 до 80°C) на реверсивной кривой невыдержанного (0 ч) битума (рис. 2). О несовершенстве ее структуры можно судить по большой ширине и сложности формы эндоэффекта, а об ее метастабильности – по практически полностью обратимому плавлению (кристаллы настолько малы и дефектны, что успевают расплавиться в цикле модуляции температуры [9, 11]). Поскольку экзотерма (I) на нереверсивной кривой невыдержанного битума находится в диапазоне температур перехода стеклования, можно полагать, что она обусловлена холодной кристаллизацией незакристаллизовавшихся при быстром охлаждении молекул высокомолекулярных парафинов гибридного строения [11, 13]. Формируемые кристаллы малы и несовершенны, поскольку большая их часть при нагреве плавится обратимо, давая свой вклад в эндотерму на реверсивной кривой. По мере увеличения времени выдерживания эндотерма на реверсивных кривых уменьшается, практически исчезая на кривой 16 ч, а на нереверсивных кривых наоборот – увеличивается, достигая максимальных размеров на кривой месячного выдерживания. Можно полагать, что происходит постепенное увеличение размеров и совершенствование кристаллических структур, плавление которых, обуславливает появление этих эндотерм. При этом сумма энталь-

пий эндотермических эффектов на реверсивных и неререверсивных кривых для каждого времени выдерживания практически одинакова. Поскольку все эндотермы на неререверсивных кривых располагаются в диапазоне от 0 до 80°C, то очевидно, что в процессе реорганизации меняется структура кристаллов, но формируются они молекулами одних и тех же фракций парафиновых углеводородов. Следует отметить, что этот процесс протекает наиболее активно в течение 16 ч выдерживания. Поскольку форма и размеры эндоэффектов 16 часового и месячного выдерживания практически одинаковы, можно судить о его затухании.

Выдерживание при комнатной температуре обуславливает укрупнение (до 10–20 мкм [15]) растущих и совершенствующихся кристаллов *n*-алканов и упорядочивание структур жесткой аморфной фазы, формируемой в межламельном пространстве. Постепенно в нее встраивается все больше сложных молекул парафинов гибридного строения большой молекулярной массы. Этим обстоятельством можно объяснить постепенное увеличение интенсивности части эндотермы ниже 22°C на неререверсивных кривых, которая обусловлена плавлением кристаллов, сформированных при быстром охлаждении от 22°C. Этим же обстоятельством объясняется уменьшение интенсивности экзотермы холодной кристаллизации (I) на неререверсивных кривых (рис. 3). Динамика развития “вложенной” экзотермы (II) с началом 22°C на реверсивных и неререверсивных кривых позволяет считать ее экзотермой рекристаллизации. Она появляется после часовой выдержки – времени необходимого для начала эвтектического разделения мезофазы и формирования вторичных кристаллов низкомолекулярных *n*-алканов. Последующая (при нагреве) рекристаллизация этих кристаллов связана с их размерами и степенью совершенства. Это обстоятельство обуславливает постепенный “переход” экзотермы рекристаллизации с реверсивных на неререверсивные кривые.

Фазовая структура битума формируется не только кристаллизующимися, но и преобладающими в составе битума аморфными компонентами (в нашем случае 80.3%). На кривой реверсивного теплового потока выдержанного в течение месяца образца локализуются два перехода стеклования. В [10] показано, что высокотемпературный переход обусловлен стеклованием асфальтенов, а низкотемпературный – остальных аморфных фракций (ароматических углеводородов и смол). Выявленные переходы стеклования являются не только индикаторами наличия аморфных неупорядоченных стеклообразных фаз, но и свидетельствуют о динамике их формирования. Переход стеклования для выделяющейся фазы проявляется только по достижении ее доменами размеров более 15–20 нм [10, 24]. Поскольку высокотемпера-

турный переход проявляется для выдержанного в течение месяца образца, это означает, что стеклообразная аморфная твердая фаза асфальтенов формируется в исследуемом битуме за время превышающее 16 ч. При этом анализ изменения теплоемкости при переходах позволяет сделать вывод о появлении фазы асфальтенов в результате разделения фазы, формируемой низкомолекулярным переходом стеклования. Постепенно снижающаяся величина изменения теплоемкости (вследствие изменения состава аморфной фазы из-за “ухода” гибридных парафинов) по мере увеличения времени выдерживания резко уменьшается на величину ΔC_p для высокотемпературного перехода на термограмме месячного выдерживания. При этом отношение величин ΔC_p для переходов практически совпадает с отношением относительного весового содержания в битуме ароматических УВ и смол к содержанию асфальтенов (~3.35). Другими словами, твердый раствор асфальтенов в смеси с другими аморфными фракциями битума распадается за время выдерживания при комнатной температуре не менее 16 ч. Относительная легкость, с которой асфальтены осаждаются из битума в растворах низкомолекулярных *n*-алканов, подтверждает полученный результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от температурно-временных условий, в битуме происходят накладывающиеся друг на друга фазовые и релаксационные структурные переходы с участием различных по составу и строению компонентов, формирующих фазовый состав битума как дисперсной системы. Используемый для исследования динамики формирования микроструктуры битума метод МДСК позволяет разделить реверсивные и неререверсивные термические процессы, обеспечивая наблюдение и идентификацию структурно-фазовых переходов, невидимых или перекрывающихся на термограммах обычной ДСК.

Формирование микроструктуры битума во времени обусловлено протеканием быстрых (до 1 ч), средних (до 16 ч) и медленных (свыше 16 ч) термических процессов. Наиболее быстрым является процесс формирования аморфно-кристаллической структуры смесью парафиновых фракций при быстром охлаждении из расплава. Средние по времени процессы обусловлены эвтектическим разделением этой структуры на крупные ламелярные кристаллы *n*-алканов и жесткую (упорядоченную) аморфную фазу гибридных парафинов. Медленные процессы приводят к выделению из подвижной аморфной фазы, формируемой некристаллизующимися компонентами битума, отдельной стеклообразной фазы асфальтенов с наноразмерными доменами.

Полученная информация может служить методической базой для дальнейшего изучения влияния состава битумов и условий их переработки на процессы формирования микроструктуры, физические свойства и технологические параметры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polacco G., Filippi S., Merusi F., Stastna G.* // Adv. in Colloid and Interface Science. 2015. V. 224. P. 2
2. *Zhu J., Birgisson B., Kringos N.* // European Polymer J. 2014. V. 54. P. 18.
3. *Frolov I.N., Yusupova T.N., Ziganshin M.A., Okhotnikova E.S., Firsin A.A.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 5. P. 712.
4. *Fischer H.R., Cernescu A.* // Fuel. 2015. V. 153. P. 628.
5. *Speight J.G.* // The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press. 2014. 915 p.
6. *Le Guern M., Chaillenx E., Farcas F., Dressen S. Mabile I.* // Fuel. 2010. V. 89. P. 3330.
7. *Lesueur D.* // Advances in Colloidal and Interface Science. 2009. V. 145. P. 42.
8. *Planche J.P., Claudy P.M., Letoffe J.M., Martin D.* // Thermochemica Acta. 1998. V. 324. P. 223.
9. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Polymeric Materials // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 904 p.
10. *Masson J.F., Polomark G.M.* // Thermochemica Acta. 2001. V. 374. P. 105.
11. *Masson J.F., Polomark G.M., Bundalo-Pere S., Collins P.* // Thermochemica Acta. 2006. V. 440. P. 132.
12. *Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганшин М.А., Охотникова Е.С., Фирсин А.А.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 5. С. 10.
13. *Masson J.F., Polomark G.M., Collins P.* // Energy & Fuel. 2002. 16. P. 470.
14. *Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Moise J.-C., Dirand M.* // Fuel. 2006. V. 85. P. 764.
15. *Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P.* // J. Materials Science. 2005. V. 40. P. 1893.
16. *Lu X., Redelius P.* // Energy & Fuel. 2006. V. 20. P. 653.
17. *Gilbert E.P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 1517.
18. *Guo X., Pethica B.A., Huang J.S., Prud'homme R.K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5638.
19. *Hammami A., Ratulowski J., Coutinho J.A.P.* // Petrol. Science and Technology. 2003. V. 21. № 324. P. 345.
20. *Hollander F.F.A., Stasse O., Suchtelen J., Enkevort W.J.P.* // J. Crystals Growth. 2001. V. 233. P. 868.
21. *Luo C., Sammer J.-U.* // Physical Review Letters. 2009. V. 102. P. 147801.
22. *Wunderlich B.* // Prog. Polym. Sci. 2003. P. 383.
23. *Michon L.C., Netzel D.A., Turner T.F., Martin D., Planche J.P.* // Energy & Fuels. 1999. V. 13. № 3. P. 602.
24. *Hourston D.Y., Song M., Scafer F.U., Pollock H.M., Hammiche A.* // Thermochemica Acta. 1995. V. 324. P. 109.