



В. П. Прокопович, И. А. Климовцова,  
Н. Р. Прокопчук, С. Е. Кравченко, Н. В. Радьков

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИСХОДНЫХ И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ РАЗЛИЧНОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА

**П**рочность и долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий в значительной степени зависит от качества применяемых битумов, которое в первую очередь определяется их устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции, что обусловлено наличием легкоокисляющихся групп в молекулах тяжелых фракций переработки углеводородного сырья.

Проведенные ранее исследования с использованием различных методов физико-химического анализа (ЭПР, ЯМР, ИК-спектроскопия) не всегда позволяют сделать однозначный вывод о характере зависимости между химическим составом битумов и характером их деструкции при различных условиях эксперимента и эксплуатации дорожных покрытий [1, 2].

В ранее проведенных исследованиях стабилизации полиолефинов, поликапроамида и резиновых смесей для оценки эффективности стабилизаторов был успешно применен метод термогравиметрического анализа (ТГА) [3, 4]. В отличие от полимеров с известным химическим строением и составом, стабильными физико-химическими показателями и прогнозируемой деструкцией, нефтяные битумы и их композиции представляют собой сложную смесь олигомерных продуктов переработки нефти: органические масла, нефтяные смолы, асфальтены и т. д. [1]. Поэтому метод ТГА расширяет возможность оценки долговечности нефтяных битумов различного состава традиционными методами [5, 6].

В данной работе определяется влияние различных факторов (инертной атмосферы, кислорода воздуха, температуры, стабилизаторов) на процессы деструкции нефтяных битумов различного группового состава и оценка их долговечности с использованием метода термогравиметрии.

### ДЕСТРУКЦИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

В качестве критерия оценки долговечности битумов использовали энергию активации их термической и термоокислительной деструкции и коэффициенты устойчивости, широко применяемые как универсальные параметры для прогнозирования долговечности полимеров [7, 8]. Значения эффективной

энергии активации ( $E_d$ , кДж/моль) были рассчитаны по кривым потери массы термогравиметрического анализа путем их математической обработки методом Бройдо [9].

Термогравиметрический анализ битумов проводили в проточной воздушной или инертной (азот) среде в динамическом режиме на термоанализаторе «Mettler» TA-3000 с подключенной ячейкой ТГ. Исследовали навески 9—11 мг. Разложение проводили в интервале температур 50—600 °С при скорости нагрева 5 град/мин. Были исследованы образцы четырех битумов различного группового состава: Shell 70/100, Esso 70/100, битум ОАО «Нафтан» (далее — Новополоцкий битум) и битум производства ОАО «Мозырский НПЗ» (далее Мозырский битум).

Кривые потери массы (ТГ) битумов Shell 70/100, Esso 70/100, Новополоцкий, Мозырский в инертной атмосфере представлены на рис. 1. Как следует из ТГ (рис. 1), основная потеря массы для битумов Shell 70/100, Esso 70/100 и Новополоцкого битума происходит в один этап при температуре 230—450 °С с образованием при 450 °С 18—16 % термостабильного в инертной атмосфере остатка.

Термическая стабильность Мозырского битума существенно ниже. Данный битум начинает разлагаться при более низкой температуре со 150 °С. Однако аналогично битумам Shell 70/100, Esso 70/100 и Новополоцкому основная потеря массы осуществляется в один этап и заканчивается при 450 °С, образуя 16 % твердого остатка. Как видно из рис. 1, термическая стабильность составов исследуемых битумов существенно различается. Наиболее термостабильным является битум Shell 70/100, наименее термостабильным — Мозырский битум. По данным потери массы ТГ кривых были рассчитаны энергии актива-

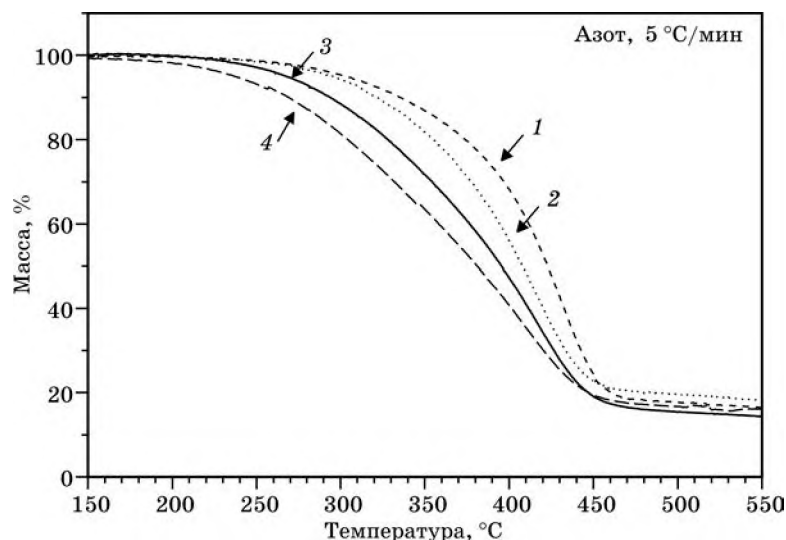


Рис. 1. Термогравиметрия нефтяных битумов:  
1 — Shell 70/100; 2 — Esso 70/100; 3 — Новополоцкий; 4 — Мозырский;  
в инертной атмосфере (азот). Скорость нагрева 5 °С/мин

ции термической деструкции в области 260—420 °С. Исходя из рассчитанных значений энергии термической деструкции и ТГ кривых, исследуемые битумы в порядке уменьшения термической стабильности можно расположить следующим образом:

- Shell 70/100 —  $E_d = 87$  кДж/моль;
- Esso 70/100 —  $E_d = 81$  кДж/моль;
- Новополоцкий битум —  $E_d = 70$  кДж/моль;
- Мозырский битум —  $E_d = 57$  кДж/моль.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ БИТУМОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

В целях определения термоокислительной деструкции битумов и ее влияния на долговечность проведены термогравиметрические исследования исходных образцов битумов и термообработанных при 163 °С в течение 5 ч в присутствии кислорода воздуха.

Термогравиметрический анализ показал, что образцы исходных битумов в проточной воздушной атмосфере разлагаются полностью в температурном интервале 200—525 °С (рис. 2). Разложение образцов происходит в три стадии: первая стадия — 200—360 °С (Esso 70/100, Shell 70/100) и 200—320 °С (Новополоцкий, Мозырский битумы), вторая стадия — 360—450 °С (для всех исследуемых битумов), третья стадия 450—525 °С.

Как видно из рис. 2, существенное различие потери массы наблюдается на первом этапе. Так, образцы битума Esso 70/100 и Shell 70/100 теряют соответ-

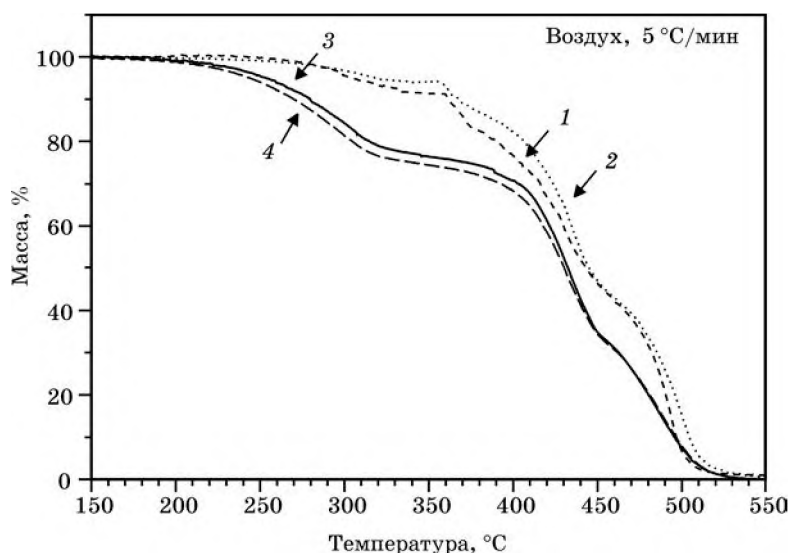


Рис. 2. Термогравиметрия нефтяных битумов:  
1 — Shell 70/100; 2 — Esso 70/100; 3 — Новополоцкий; 4 — Мозырский;  
в проточной воздушной атмосфере. Скорость нагрева 5 °С/мин

ственно 5 % и 8 % массы при 360 °С, тогда как более существенная потеря массы установлена для Новополоцкого (23 %) и Мозырского (26 %) битумов при 320 °С. Сравнительный анализ кривых термического разложения образцов битумов на воздухе показал, что наиболее высокая стабильность к термоокислительной деструкции характерна для битумов Esso 70/100 и Shell 70/100 (см. рис. 2), наименее стабильным является Мозырский битум.

Кривые потери массы (ТГ) старенных образцов битумов (при температуре 163 °С в течение 5 ч) в проточной воздушной атмосфере представлены на рис. 3. Из сравнительного анализа ТГ видно, что наименее термостойкий из исследуемого ряда после теплового старения оказался Мозырский битум.

По данным термогравиметрического анализа образцов битумов до и после теплового старения были рассчитаны энергии активации термоокислительной деструкции исходных и старенных образцов ( $E_{д. исх}$ ,  $E_{д. стар}$ ) (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемый образец	$E_{д. исх}$ , кДж/моль	$E_{д. терм}$ , кДж/моль	$\Delta E_{д}$ , кДж/моль	$K_{E_d}$ , %
Мозырский битум	236	113	123	47,9
Новополоцкий битум	224	175	49	78,1
Esso 70/100	181	148	33	81,8
Shell 70/100	158	143	15	90,5

Исходя из значений эффективной энергии активации исходных и старенных образцов, были вычислены коэффициенты устойчивости

$$K_{E_d} = (E_{д. стар} / E_{д. исх}) \times 100 \text{ \%}.$$

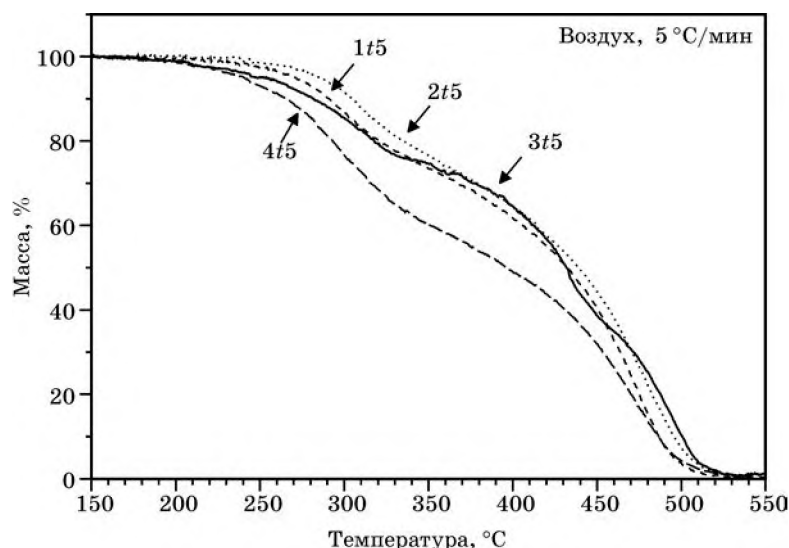


Рис. 3. Термогравиметрия старенных образцов нефтяных битумов: 1t5 — Shell 70/100; 2t5 — Esso 70/100; 3t5 — Новополоцкий; 4t5 — Мозырский; в проточной воздушной атмосфере. Скорость нагрева 5 °C/мин

Как видно из табл. 1, наибольшее значение исходной энергии активации термоокислительной деструкции ( $E_{д. исх} = 236$  кДж/моль) у образца Мозырского битума, наименьшее ( $E_{д. исх} = 158$  кДж/моль) у Shell 70/100, однако для данного битума характерно наименьшее изменение энергии активации в процессе старения ( $\Delta E_{д.} = 15,0$  кДж/моль). Следовательно, битум Shell 70/100 имеет самый высокий коэффициент устойчивости (90,5 %) и является наиболее долговечным. Исходя из коэффициентов устойчивости, исследуемые битумы в порядке понижения термоокислительной стабильности располагаются в ряд: Shell 70/100 > Esso 70/100 > Новополоцкий битум > Мозырский битум, что коррелирует с изменением термической стабильности в инертной атмосфере, как было показано выше.

Полученные результаты находят подтверждение при сравнении данных термогравиметрического анализа исходных битумов в воздушной и инертной среде (рис. 4—7). Как следует из рис. 4, ТГ кривые на воздухе и в азоте наиболее стабильного битума Shell 70/100 совпадают в температурном интервале до 320 °С, что свидетельствует об отсутствии влияния кислорода воздуха на данном этапе, и только при 330 °С начинается незначительное повышение термоокислительной стабильности битума, что связано с процессами окисления, приводящими к изменению химического состава битума.

Установлено (рис. 5), что начало термоокислительной деструкции менее стабильного битума Esso 70/100 сдвигается в более низкотемпературную область к 250 °С, причем на начальном этапе (250—355 °С) на воздухе происходит существенная стабилизация битума Esso 70/100 по сравнению с Shell 70/100, что свидетельствует о более глубоком изменении химического состава битума с образованием новых конденсированных, высокомолекулярных и термостабильных соединений и о более раннем старении битума.

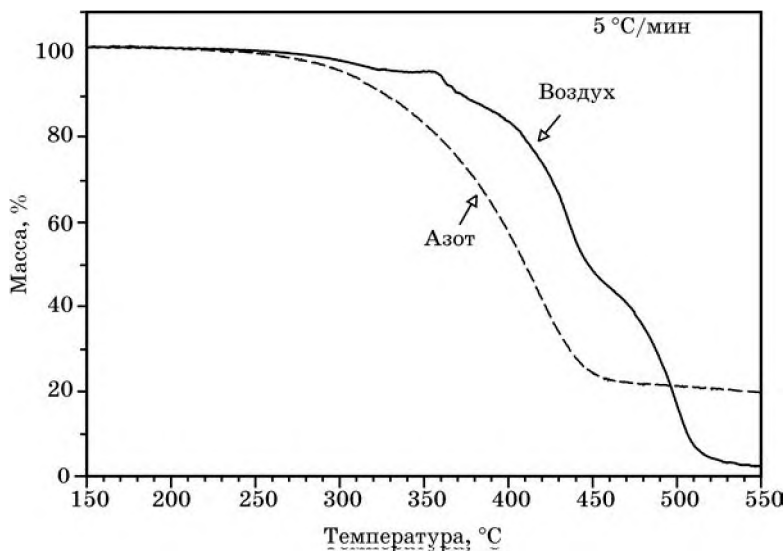


Рис. 4. Термогравиметрия битума Shell 70/100 в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

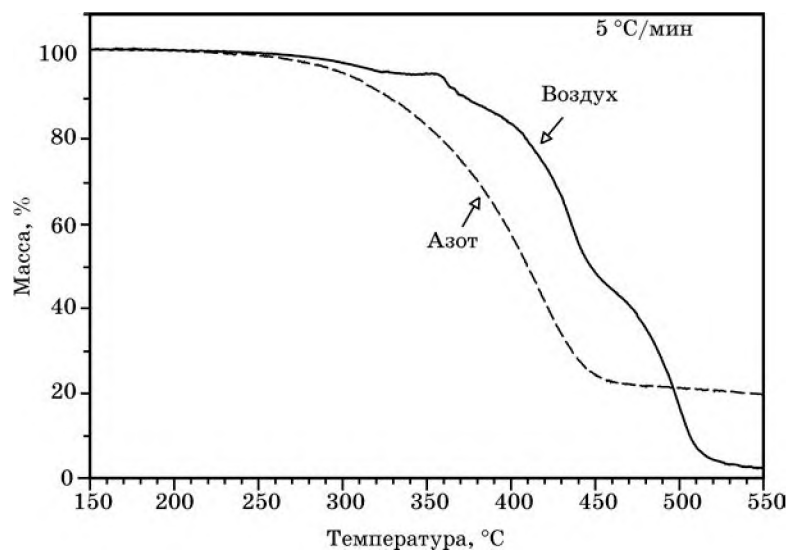


Рис. 5. Термогравиметрия битума Esso 70/100 в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

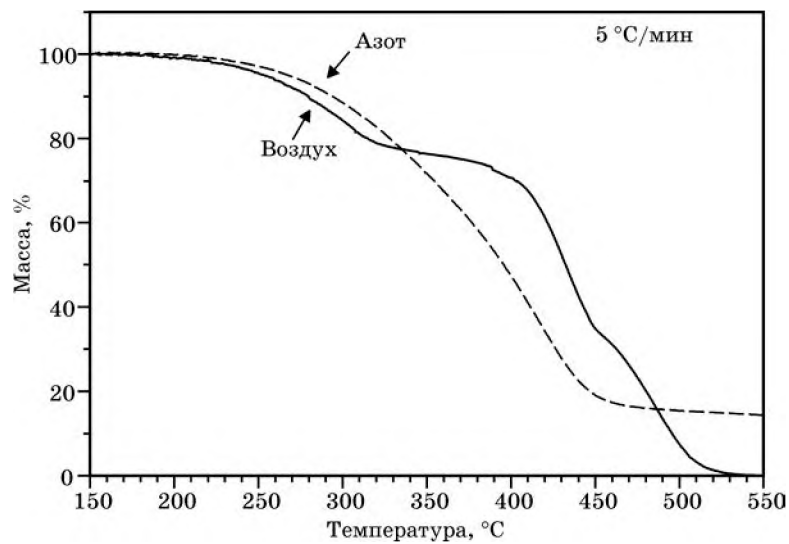


Рис. 6. Термогравиметрия Новополоцкого битума в токе воздуха и азота. Скорость нагрева 5 °С/мин

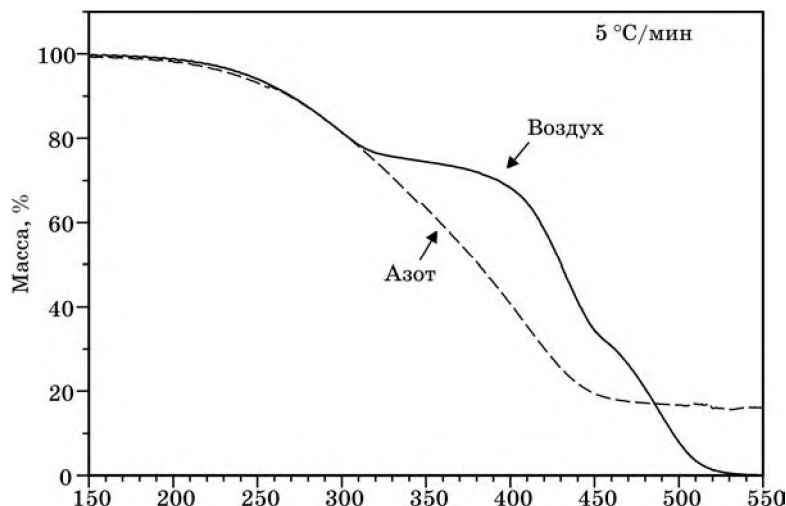


Рис. 7. Термогравиметрия Мозырского битума в токе воздуха и азота.  
Скорость нагрева 5 °C/мин

Для Новополоцкого битума влияние кислорода воздуха отмечено при 220 °C, причем на ранней стадии термодеструкции (220—340 °C) кислород воздуха дестабилизирует, а на более глубокой стадии (340—400 °C) значительно стабилизирует исходный состав битума (рис. 6).

Как видно из рис. 7, ТГ термоокислительной и термической деструкции Мозырского битума совпадают до температуры 310 °C, однако необходимо заметить, что исходный состав данного битума имеет самую низкую термическую стабильность из всех исследуемых битумов. Кроме того, с повышением температуры от 320 °C кислород воздуха обуславливает очень сильное по сравнению с другими битумами повышение термической стабильности, что можно объяснить существенным изменением химического состава битума с образованием термостойких соединений.

Таким образом, сравнительный анализ термогравиметрических данных потери массы на воздухе и в инертной атмосфере показал, что из всех исследуемых битумов Новополоцкий и Мозырский в большей степени подвержены влиянию кислорода воздуха и температуры.

### ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ РАЗЛИЧНОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА

Для установления влияния стабилизаторов на процессы термоокислительной деструкции дорожных битумов различного группового состава были проведены термогравиметрические исследования импортных битумов: Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла.

Как видно из рис. 8, на воздухе образцы исходных битумов разлагаются полностью в температурном интервале 200—525 °С в три стадии: 200—360 °С; 360—450 °С; 450—525 °С. Необходимо отметить, что наиболее существенное различие потери массы наблюдается на первом этапе в температурном интервале 200—360 °С. Так, незначительная потеря массы (5—8 %) при 360 °С установлена для битумов Esso 70/100, Total 70/100, Shell 70/100, тогда как для Total 160/220 потеря массы составляет 30 %, для венесуэльского битума — 25 %, для Nynas 70/100 и компаунда примерно 20 %. Сравнительный анализ кривых термического разложения исследуемых битумов показал, что чем меньше потеря массы на первом этапе разложения, тем выше термическая стабильность образца (рис. 8). Следовательно, наиболее термостабильным является Esso 70/100. В порядке уменьшения термостойкости исследуемые битумы можно расположить в ряд: Esso 70/100 > Total 70/100 ≥ Shell 70/100 > Compound > Nynas 70/100 > Венесуэла > Total 160/220.

Следует отметить, что кривые потери массы Total 70/100 и Shell 70/100 практически совпадают, т. е. различие в термостойкости данных битумов очень мало.

В целях определения долговечности исследуемые битумы были термообработаны при температуре 163 °С в течение 5 ч по СТБ 1062—92. Термогравиметрия старенных битумов (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) представлена на рис. 9. Установлено, что наиболее термостойкими после термостарения являются битумы Total 70/100, Total 160/220, Compound, менее термостойкими стали Shell 70/100, Esso 70/100.

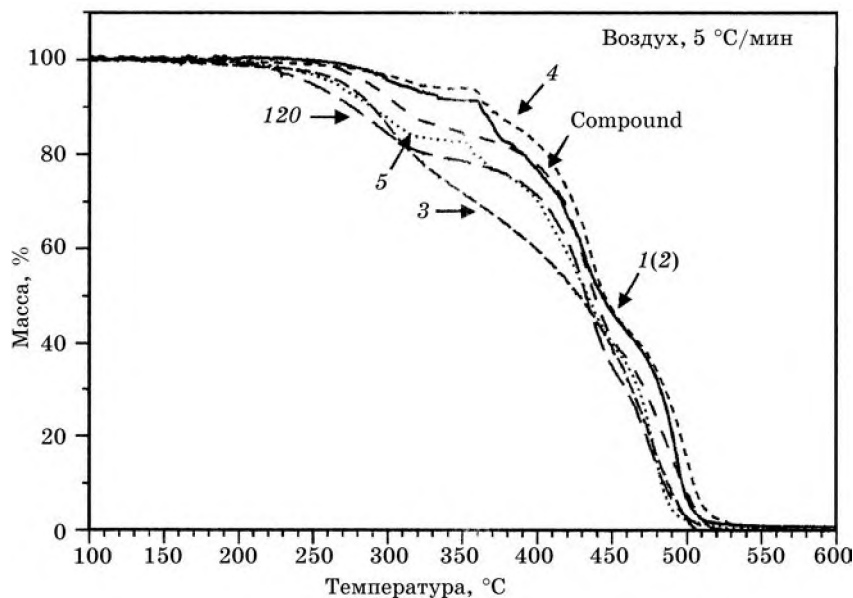


Рис. 8. Термогравиметрия битумов различного состава: Shell 70/100 (1); Total 70/100 (2); Total 160/220 (3); Esso 70/100 (4); Nynas 70/100 (5); Compound, Венесуэла (120)



Для увеличения срока эксплуатации исследуемых битумов в образцы битумов были введены стабилизаторы различного действия: технический углерод и стабилизатор ТС-66, синтезированный в НИИ ФХП БГУ. Стабилизатор в количестве 1 масс. % вводили при тщательном перемешивании в разогретые образцы битумов. Полученные композиции термообработывали в течение 5 ч при температуре 163 °С.

Был проведен сравнительный анализ кривых термического разложения термообработанных битумов без стабилизаторов и со стабилизаторами (рис. 10—16). Как видно из рис. 10, существенное повышение термостойкости Esso 70/100 наблюдается при введении как ТС-66, так и технического углерода. Причем кривые потери массы композиций Esso 70/100 + 1 % ТС-66 и Esso 70/100 + 1 % технический углерод практически совпадают.

Установлено, что термическая стабильность битума Shell 70/100 также повышается при введении ТС-66 или технического углерода (рис. 11). Необходимо отметить, что влияние технического углерода на термостойкость Shell 70/100 несколько выше по сравнению с ТС-66. В то же время данные стабилизаторы в одинаковой степени дестабилизируют Compound (рис. 12). Аналогичная тенденция наблюдается в случае композиций на основе венесуэльского битума (рис. 13). Однако технический углерод значительно сильнее дестабилизирует данный битум по сравнению с ТС-66, введение которого приводит к понижению термостойкости только в интервале 320—430 °С.

Как следует из кривых потери массы на рис. 14, ТС-66 и технический углерод практически не влияют на термостойкость битума Nynas 70/100.

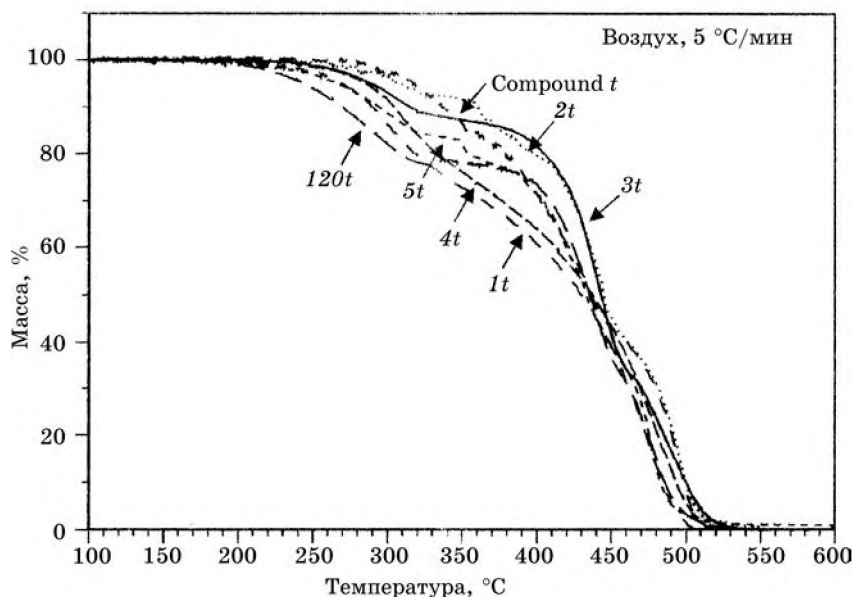


Рис. 9. Термогравиметрия термообработанных битумов различного состава: Shell 70/100 (1t); Total 70/100 (2t); Total 160/220 (3t); Esso 70/100 (4t); Nynas 70/100 (5t); Compound, Венесуэла (120t)

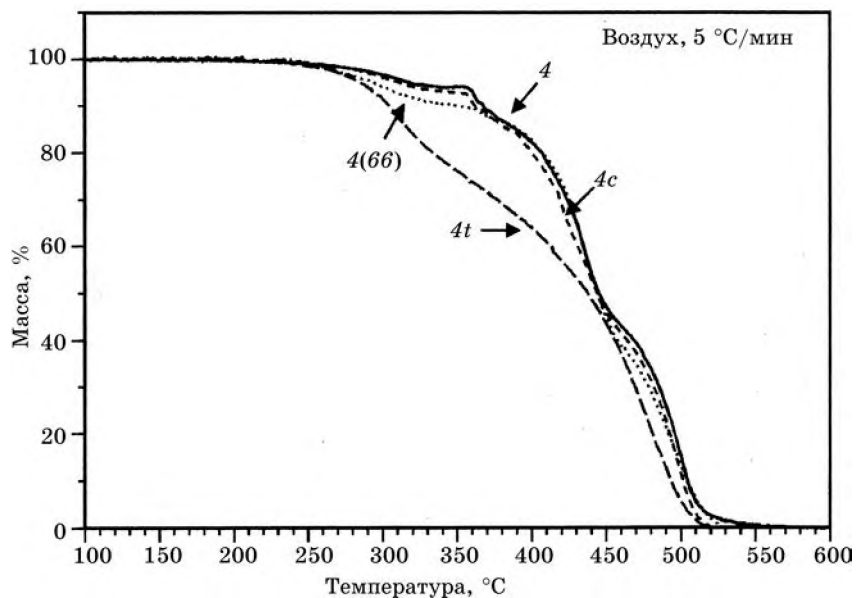


Рис. 10. Термогравиметрия битума Esso 70/100 (4); термообработанного битума Esso 70/100 (4t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 4с; 4(66)

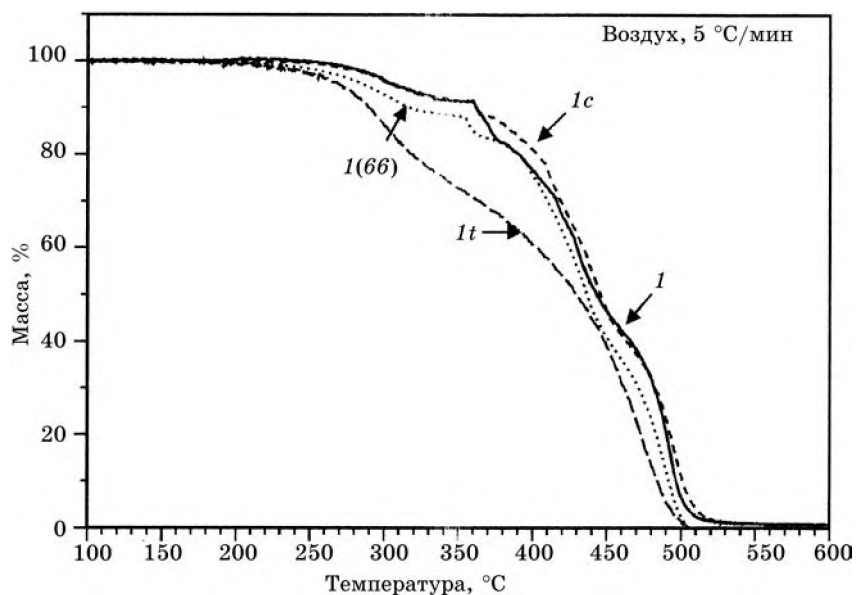


Рис. 11. Термогравиметрия битума Shell 70/100 (1); термообработанного битума Shell 70/100 (1t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 1с; 1(66)

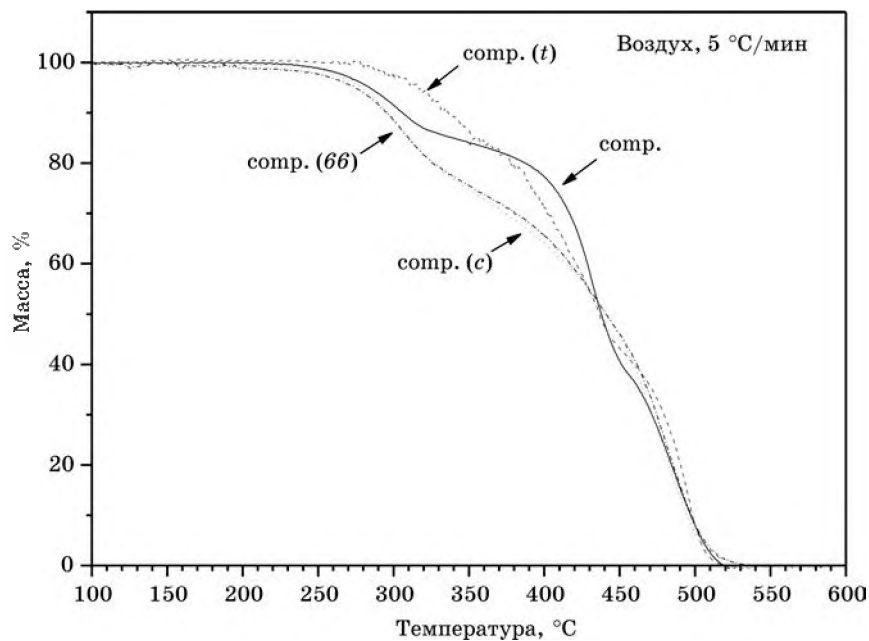


Рис. 12. Термогравиметрия компаунда (comp.); термообработанного компаунда (comp. *t*) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: comp. (*c*); comp. (*66*)

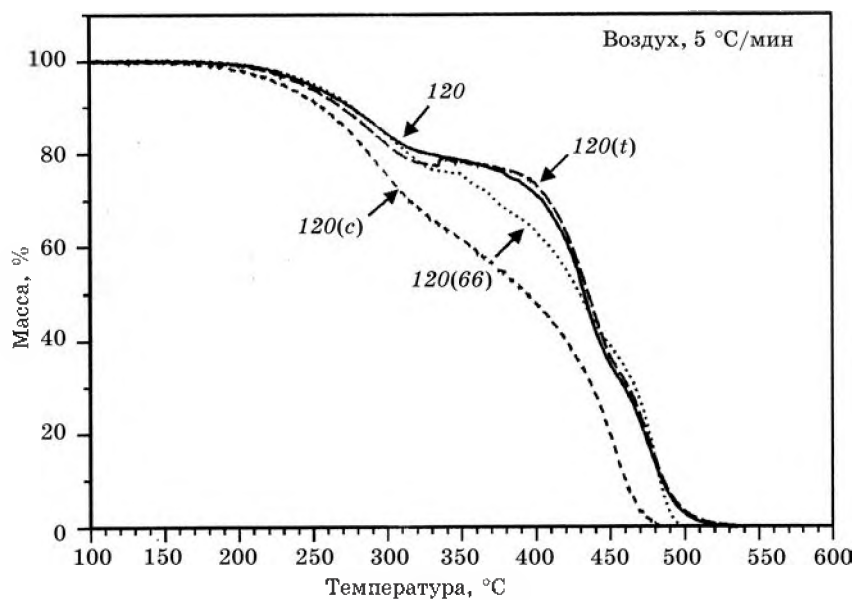


Рис. 13. Термогравиметрия битума Венесуэла (120); термообработанного битума 120(*t*) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 120(*c*); 120(*66*)

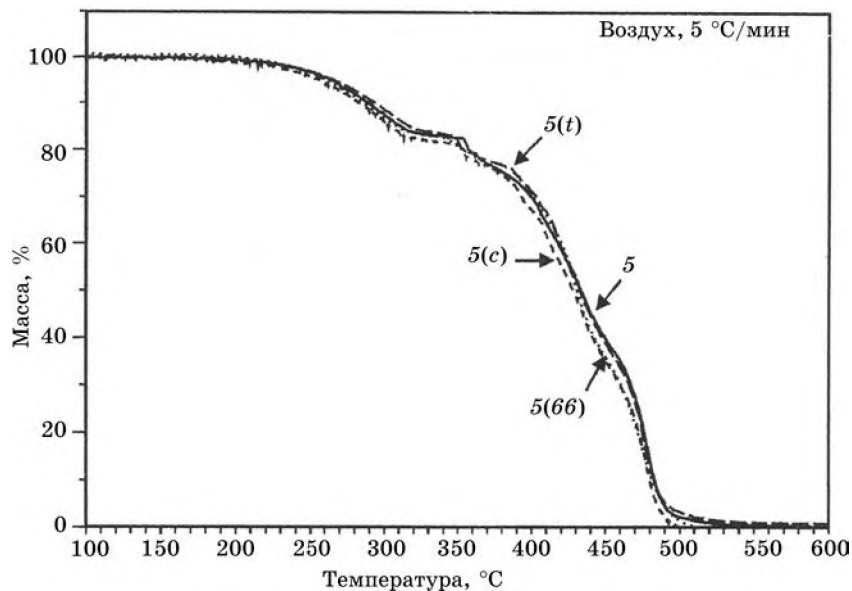


Рис. 14. Термогравиметрия битума Nupas 70/100 (5); термообработанного битума (5t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 5(c); 5(66)

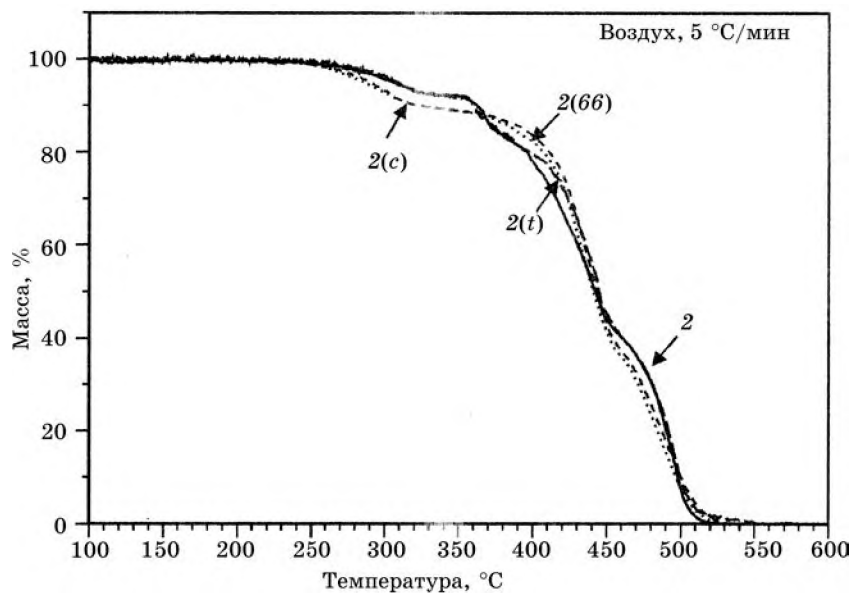


Рис. 15. Термогравиметрия битума Total 70/100 (2); термообработанного битума 2(t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 2(c); 2(66)

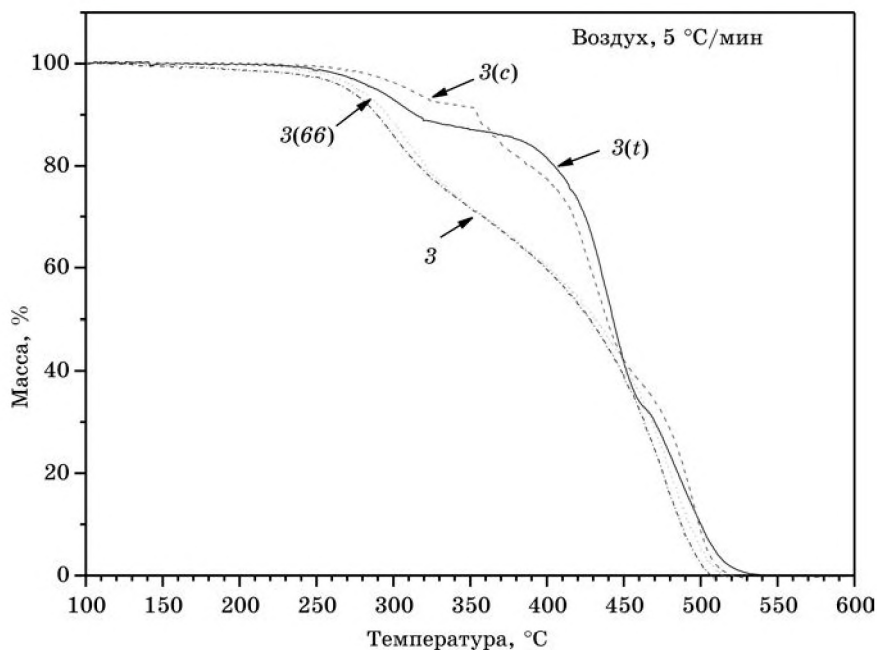


Рис. 16. Термогравиметрия битума Total 160/200 (3); термообработанного битума (3t) и композиционных составов на его основе с 1 % технического углерода или ТС-66: 3(c); 3(66)

Незначительное понижение температуры первого этапа разложения до 360 °C и третьего (выше 450 °C), а также слабое повышение термостойкости в интервале 360—450 °C установлено при введении стабилизаторов (1 % технического углерода, 1 % ТС-66) в битум Total 70/100 (рис. 15).

Влияние стабилизаторов на термическое разложение Total 160/220 показано на рис. 16. Введение технического углерода повышает термостойкость битума до 360 °C и понижает в интервале 360—450 °C, тогда как ТС-66 существенно дестабилизирует старенный Total 160/220. Однако, как следует из ТГ кривых потери массы на рис. 15, введение ТС-66 позволяет сохранить термостойкость битума Total 160/220 после старения на уровне исходного. Необходимо отметить, что термостойкость данного битума возрастает после термообработки. Как известно из литературных данных [10—14], в состав битумов входят различные составляющие: нефтяные масла, нейтральные смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты, карбены, карбоиды, каждая из которых претерпевает свои изменения при старении битумов. Под воздействием температуры возможны не только процессы деструкции, но и поликонденсации, что приводит к увеличению количества конденсированных циклов, молекулярной массы, образованию соединений с высокой степенью ароматичности и в конечном счете — к изменению состава битума. Как видно из ТГ на рис. 16, сохранение уровня термостабильности старенного битума Total 160/220 на уровне исходного при введении стабилизатора ТС-66 можно объяснить тем, что данный стабилизатор в битумной композиции при термообработке препятствует изменению исходного состава битума, т. е. как процессам деструкции, так и поликонденсации.

Для сравнения активности исследуемых стабилизаторов (ТС-66, технический углерод) в битумах различного группового состава (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) проведена оценка коэффициента эффективности стабилизатора ( $K_{эф}$ ) на основании рассчитанных значений энергии активации термоокислительной деструкции образцов битумов без стабилизатора и содержащих 1 масс. % технического углерода, а также 1 % ТС-66 после 5 ч старения при 163 °С. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Марка битума	Коэффициент эффективности стабилизаторов, $K_{эф}^*$	
	1 % технического углерода	1 % ТС-66
Shell 70/100	1,32	1,12
Total 70/100	0,92	1,04
Total 160/220	1,07	0,99
Esso 70/100	1,14	1,16
Nynas 70/100	0,94	0,91
Венесуэла	0,97	1,06
Compound	0,82	0,80

Примечание.  $*K_{эф}$  — представляет собой отношение  $E_d$  старенного стабилизированного образца битума к  $E_d$  старенного образца битума без стабилизатора.

Как видно из табл. 2, наибольший стабилизирующий эффект проявляет технический углерод при термостарении битума Shell 70/100 ( $K_{эф}$  — 1,32), т. е. образец битума Shell 70/100, содержащий 1 % технического углерода, после термостарения имеет значение энергии активации ( $E_d$ ) на 32 % выше, чем нестабилизированный старенный битум. В меньшей степени стабилизирует при термостарении битума Shell 70/100 стабилизатор ТС-66, коэффициент эффективности которого составляет 1,12. В то же время введение 1 % ТС-66 перед термостарением Esso 70/100 позволяет замедлить падение  $E_d$  на 16 % ( $K_{эф}$  — 1,16); меньшее стабилизирующее действие на данный битум оказывает технический углерод ( $K_{эф}$  — 1,14).

Для повышения долговечности отечественных битумов: Новополоцкого и Мозырского, были использованы стабилизаторы (ТС-11, ТС-66, HSM, HSA, HSE), синтезированные в НИИ ФХП БГУ [4], и промышленная добавка Азол 1001. Термогравиметрия старенных образцов битумов и композиционных составов с исследуемыми стабилизаторами представлена на рис. 17, 18. Для старения образцов была проведена термообработка исходных битумов и композиций на их основе со стабилизаторами в условиях, описанных выше. На основании данных потери массы термогравиметрического анализа методом Бройда сделан расчет эффективных энергий активации термоокислительной деструкции образцов битумов и коэффициентов эффективности исследуемых стабилизаторов, представленных в табл. 3.

Как следует из ТГ кривых потери массы (рис. 17), все исследуемые стабилизаторы за исключением промышленного Азола повышают термостабильность Новополоцкого битума. Установлено, что наиболее термостойкими являются старенные композиции Новополоцкого битума с ТС-66 (1 %) или HSA, коэффициент эффективности данных стабилизаторов соответственно равен 1,16 и 1,09 (см. табл. 3).

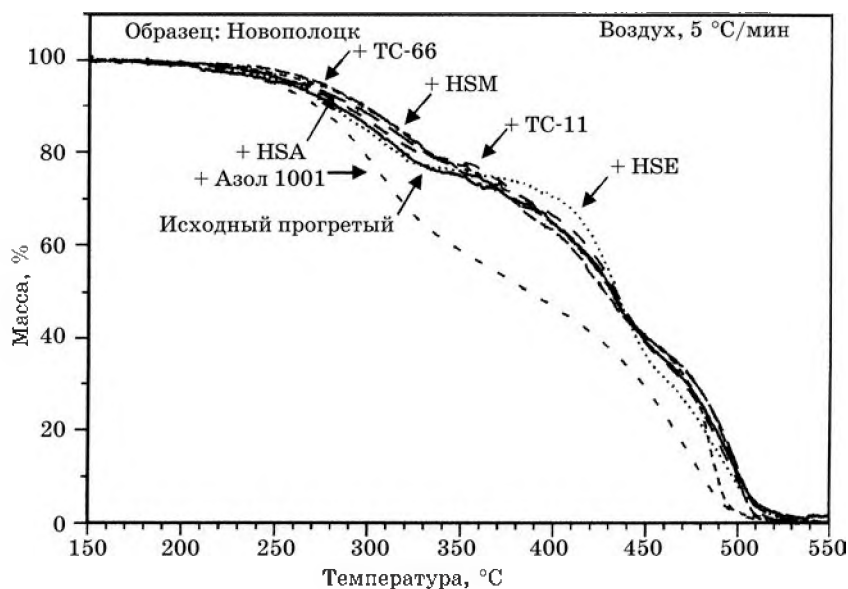


Рис. 17. Термогравиметрия термообработанных Новополоцкого битума и композиционных составов на его основе с 1 % стабилизаторов: TC-11, TC-66, HSA, HSM, HSE, азол 1001

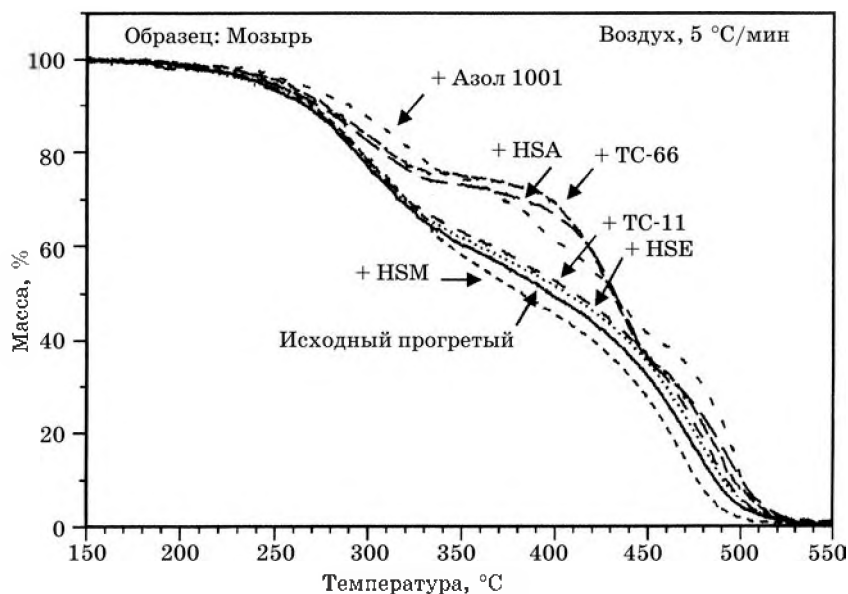


Рис. 18. Термогравиметрия термообработанных Мозырского битума и композиционных составов на его основе с 1 % стабилизаторов: TC-11, TC-66, HSA, HSM, HSE, азол 1001

Таблица 3

Композиционный состав битума	Коэффициент эффективности стабилизатора, $K_{эф}$
Новополоцкий битум, терм.	1,0
(Новополоцкий битум + 1 % HSA) терм.	1,09
(Новополоцкий битум + 1 % HSE) терм.	0,89
(Новополоцкий битум + 1 % TC-11) терм.	1,0
(Новополоцкий битум + 1 % Азол) терм.	0,95
(Новополоцкий битум + 1 % TC-66) терм.	1,16
(Новополоцкий битум + 1 % HSM) терм.	1,01
Мозырский битум, терм.	1,0
(Мозырский битум + 1 % HSA) терм.	1,10
(Мозырский битум + 1 % HSE) терм.	1,02
(Мозырский битум + 1 % TC-11) терм.	1,04
(Мозырский битум + 1 % Азол) терм.	1,18
(Мозырский битум + 1 % TC-66) терм.	1,16
(Мозырский битум + 1 % HSM) терм.	0,99

Из сравнения данных термограмм (рис. 18) следует, что термостойкость старенного Мозырского битума повышается при введении исследуемых стабилизаторов, причем наиболее эффективными являются Азол 1001 ( $K_{эф} = 1,18$ ), TC-66 ( $K_{эф} = 1,16$ ) и HSA ( $K_{эф} = 1,10$ ).

Таким образом, проведенные термогравиметрические исследования показали, что в исследуемом ряду импортных битумов как TC-66, так и технический углерод повышают термостойкость следующих битумов: Shell 70/100, Esso 70/100. TC-66 проявляет эффективность также в битуме Total 70/100.

Синтезированные нами стабилизаторы TC-11, TC-66, HSM, HSA, HSE в различной степени повышают термостойкость как Новополоцкого, так и Мозырского битумов. Наиболее эффективными для данных битумов являются TC-66 и HSA, введение которых повышает энергию активации термоокислительной деструкции Новополоцкого и Мозырского битумов на 16 % и 9—10 % соответственно. Однако необходимо отметить, что Мозырский битум оказался наиболее термостойким при введении промышленной добавки Азол 1001 ( $K_{эф} = 1,18$ ).

Методом термогравиметрического анализа изучено влияние различных факторов (инертной атмосферы, кислорода воздуха, температуры) на процессы деструкции нефтяных битумов различного группового состава: Shell 70/100, Esso 70/100, Новополоцкий, Мозырский.

При анализе термической деструкции в атмосфере азота исследуемых битумов (данные кривых потери массы (ТГ) и значения эффективной энергии активации термической деструкции) установлено, что термостабильность понижается в ряду: Shell 70/100 ( $E_d = 87$  кДж/моль), Esso 70/100 ( $E_d = 81$  кДж/моль), Новополоцкий ( $E_d = 70$  кДж/моль), Мозырский ( $E_d = 57$  кДж/моль).

Анализом термоокислительной деструкции исходных и старенных при температуре 163 °С в течение 5 ч образцов битумов установлено, что коэффициент устойчивости, а следовательно, и долговечность битума понижается в



ряду: Shell 70/100 ( $K_{E_d} = 90,5 \%$ ), Esso 70/100 ( $K_{E_d} = 81,8 \%$ ), Новополоцкий ( $K_{E_d} = 78,1 \%$ ), Мозырский ( $K_{E_d} = 47,9 \%$ ). Полученные результаты коррелируют с данными по изменению термостабильности.

Сравнительный анализ термогравиметрических данных потери массы на воздухе и в инертной атмосфере показал, что из всех исследуемых битумов Новополоцкий и Мозырский битумы в большей степени подвержены влиянию кислорода воздуха и температуры.

Для повышения долговечности отечественных битумов Новополоцкого и Мозырского были использованы стабилизаторы (ТС-11, ТС-66, HSM, HSA, HSE), синтезированные в НИИ ФХП БГУ, и промышленная добавка Азол 1001. Установлено, что исследуемые стабилизаторы в различной степени повышают термостойкость как Новополоцкого, так и Мозырского битумов. Наибольшую эффективность в Новополоцком битуме проявляют ТС-66 ( $K_{эф} = 1,16$ ) и HSA ( $K_{эф} = 1,09$ ), тогда как в Мозырском — Азол 1001 ( $K_{эф} = 1,18$ ), ТС-66 ( $K_{эф} = 1,16$ ) и HSA ( $K_{эф} = 1,10$ ).

В импортных битумах различного группового состава (Shell 70/100, Total 70/100, Total 160/220, Esso 70/100, Nynas 70/100, Compound, Венесуэла) были исследованы стабилизатор ТС-66 и технический углерод. Термогравиметрические исследования показали, что как ТС-66, так и технический углерод повышают термостойкость битумов Shell 70/100 и Esso 70/100. Установлено, что ТС-66 эффективен также в битуме Total 70/100.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печеный Б. Г. Битумы и битумные композиции. М., 1990. С. 7—8.
2. Печеный Б. Г. Долговечность битумных и битумо-минеральных покрытий. М., 1981. С. 123.
3. Прокопович В. П., Прокопчук Н. Р., Свибович И. Н., Климовцова И. А. Стабилизация эластомерных композиций пространственно-затрудненными аминами // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Минск, 2003. Вып. 2. С. 323—343.
4. Прокопович В. П., Климовцова И. А., Прокопчук Н. Р. Стабилизация полимеров различных классов пространственно-затрудненными аминами // Выбранные научные работы БДУ. Минск, 2001. Т. 5. С. 487—498.
5. Sonibare O. O., Egashira R., Adedosu T. A. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen // J. Thermochim. Acta. 2003. Vol. 405/2. P. 195—205.
6. Yoshiki Karen S., Philips Colin R. // J. Fuel. 1985. Vol. 64/11. P. 1591—1598.
7. Уэндланд У. Термические методы анализа. М., 1978. С. 54—70.
8. Толкач О. Я., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М. Изменение энергии активации термоокислительной деструкции и структуры ПЭВД под действием УФ-света // Химия и химическая технология: Тр. Белорус. госуд. технол. ун-та. Сер. 3. Минск, 1998. Вып. 6. С. 41—47.
9. Broide A. A Simple. // J. Polym. Sci. 1969. Pt A-2. Vol. 7, № 10. P. 1761—1773.
10. Lu X., Redelius P. // Energy and Fuels. 2006. Vol. 20. Iss. 2. P. 653—660.
11. Herrington H. R. // Petroleum science and technology. 2005. Vol. 23. Iss. 3-4. P. 409—421.
12. Carbognani L., Delima L., Orea M., Ehrmann U. // Petroleum Science and Technology. 2000. Vol. 18. Iss. 5. P. 607—634.
13. Calemma V., Iwanski P., Nali M. et al. // Energy and Fuels. 1995. Vol. 9. Iss. 2. P. 225—230.
14. Strausz O. P., Lown E. M. // Fuel Science and Technology International. 1991. Vol. 9. Iss. 3. P. 269—281.