

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОТХОДАМИ  
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НЕФТЕБИТУМОВ  
МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Кеменев Н.В.**

**Научные руководители - профессор Киселёв В.П.,**

**ст. преподаватель Бугаенко М.Б.**

***Сибирский федеральный университет, г. Красноярск***

Наиболее эффективным комплексным методом термического анализа является дериватография. В настоящее время этот метод широко используется в различных областях естественных наук для получения ценной экспрессной информации о физических и химических превращениях веществ (деструкция, деградация, структурирование, окисление и др.).

По данным дериватографии можно рассчитать кинетические параметры деструкции. Для этого предложено несколько методов и соответствующих математических зависимостей, основанных на уравнении Аррениуса. Широкое применение получил метод Фримэна-Кэррола.

Метод расчета и его модификации применяются для изучения деструкции различных производных смол, асфальтенов, полимеров. Однако для сложных многокомпонентных систем, к каким относится битум, этот метод расчета практически не использовался ввиду множества факторов, характерных для процесса разложения битума. Установлена двухстадийность процесса термодеструкции асфальтенов - основного компонента битумов. На первой стадии (300-400°C) наблюдается диффузионное газовыделение с  $E_{акт} = 75 \text{ кДж/моль}$ . При температурах выше 400°C преобладающим становится термодеструкция самой матрицы асфальтенов с  $E_{акт} = 22,7 \text{ кДж/моль}$ .

Для изучения поведения различных образцов лигнина, смол пиролиза, битума и образцов композиционного вяжущего, полученного при их высокотемпературном смешивании, использован метод комплексного термического анализа (КТА).

Интенсивная термодеструкция битума наблюдается при температуре выше 300°C, причём скорость потери массы (кривая ДТГ) линейно возрастает с увеличением температуры до 365°C, с 366°C до 390°C и с 390°C до 420°C. На кривой ТГ и кривой ДТГ отчётливо выделяются три ступени разложения битума.

При 300-420°C происходит интенсивная деструкция основных структурных блоков битума - асфальтенов – по схеме: асфальтены  $\rightarrow$  кокс  $\rightarrow$  летучие продукты, с общей потерей массы более 51,8% на II стадии, более 62,1% на III стадии.

Ввиду сложности использования метода Фримэна-Кэррола полученные значения нельзя рассматривать как абсолютные. Неточность определения ( $\pm 2,5\%$ ) заложена в методе дериватографических испытаний образцов. Однако результаты можно считать приемлемыми и достоверными для сравнительной оценки устойчивости образцов к термодеструкции.

Таким образом, на основании проведенного комплексного термического анализа была оценена термоокислительная стабильность исходных материалов и композиционных вяжущих, полученных с их применением.

**Таблица 1. Результаты комплексного термического анализа битума, гидролизного лигнина и композиционного вяжущего на их основе**

Характеристика образца	Температура и характеристика теплового эффекта	Общее уменьшение массы, %	Интерпретация результатов
Лигнин	Эндо, min = 82°C (область 82-118°C)	$\Delta m_{118} = 3,8$	удаление адсорбированной воды
	Эндо, 138°C		«плавление» (частичный переход в вязкотекучее состояние)
	Экзо (плечо), 120-275°C	$\Delta m_{280} = 16,9$	разрыв термически нестойких эфирных и метоксильных связей, удаление образующихся низкомолекулярных продуктов, повышение содержания углерода
	Эндо, min = 442°C (область 360-462°C)	$\Delta m_{420} = 41,6$	разложение нестойких фенольных структур, конденсация с появлением углеродных связей. Удаление фенольных продуктов
	Экзо (плечо), 500°C	$\Delta m_{468} = 45,6$	пиролиз с монотонной потерей массы. Карбонизация лигнина
Битум БНД 90/130	Эндо (широкий), 40-150°C	Отсутствует	до 245 °C битум достаточно термостабилен, потеря массы происходит с 248°C до 328°C, идёт незначительно. Это связано с удалением легкокипящих компонентов битума (масла, смолы)
	Экзо, монотонный подъём 150-245°C, 245-328°C. Экзо (плечо)	$\Delta m_{366} = 31,2$	
	Эндо, 348-575°C, Min = 405°C	$\Delta m_{390} = 51,8$ ; $\Delta m_{420} = 62,1$ ; $\Delta m_{490} = 77,3$	Разложение битума в две ступени, $\Delta m_{\text{общ}} = 97,5\%$ при 735 °C
Композиционное вяжущее	Эндо 40-70 °C	Отсутствует	Размягчение и плавление
	Экзо (плечо), 70-240°C	$\Delta m_{304} = 6,1$	до 306°C образец термостабилен, в области температур 260-345°C наблюдается незначительная потеря массы, связанная с удалением легкокипящих компонентов битума (масла, смолы). С 345°C начинается разложение композиционного вяжущего, которое идёт ступенчато и менее глубоко, $\Delta m_{\text{общ}} = 97,1\%$ при 726°C