

ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 691.16

Д. А. Аюпов, А. В. Мурафа, Ю. Н. Хакимуллин,
В. Г. Хозин

СТАРЕНИЕ БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

Ключевые слова: старение битумов, модификация битумов.

Осуществлена модификация битумов различными полимерными добавками. Полученные битум-полимерные вяжущие подверглись искусственному старению. Изучены основные технические свойства вяжущих: морозостойкость, температура размягчения, дуктильность, эластичность, пенетрация. Выявлено, что наиболее стойким к старению оказался битум, модифицированный полиуретановыми добавками, имеющими насыщенную основную цепь, наименее стойким – чистый битум. Вяжущие с модификаторами, содержащими кратные связи, показали среднюю интенсивность старения.

Keywords: aging of bitumen, modification of bitumen.

The modification of bitumen by different polymer additives has been carried out. The resulting bitumen-polymer binders were undergone to artificial aging. The main technical properties of binders – frost-resistance, softening temperature, ductility, elasticity, penetration are investigated. It is found that bitumen with polyurethane additives, which have a saturated backbone, is the most aging-resistant, pure bitumen is not resistant. Binders with other additives, which have multiple bonds, have average properties.

Строительные материалы на основе битумов весьма разнообразны по области своего применения. При этом присущие им недостатки, как правило, схожи и связаны с узким интервалом пластичности битумного вяжущего, а также подверженностью его атмосферному старению. Улучшения свойств битумов можно достичь введением полимерных модификаторов, что уже сегодня широко используется в производстве кровельных материалов [1] и всё чаще в дорожном строительстве – двух основных областях применения битумов.

Основной модифицирующий эффект от применения полимеров заключается в расширении температурного интервала эксплуатации вяжущих за счёт того, что модификатор обладает деформативностью в более широком диапазоне температур. Эффект повышения стойкости к атмосферному старению битумов с добавками традиционно объяснялся адсорбцией соединений битума, содержащих активные функциональные группы, а следовательно, понижением запаса их химической энергии. Однако очевидно, что долговечность различных по составу битумных вяжущих различна.

Существует не вполне верное мнение о том, что долговечность материала определяется его свойствами. В действительности долговечность материала определяет его способность сохранять эти свойства длительное время в условиях эксплуатации.

В существующей нормативной документации на дорожные битумы и битум-полимерные вяжущие (БПВ) – ГОСТ 22245-90, ГОСТ Р 52056-2003 – среди определяемых характеристик вяжущих есть лишь один показатель, косвенно характеризующий долговечность

битумного вяжущего – это изменение температуры размягчения после пятичасового прогрева при температуре 163 °С. Метод основан на том, что термостарение битумов складывается из двух параметров: явления так называемой термодистилляции – улетучивания легких фракций из битума под воздействием высоких температур, приводящего к концентрированию тяжёлых компонентов и охрупчиванию - и термоокисления, которое протекает в основном по радикальному механизму. В результате обоих факторов температура размягчения битумов увеличивается. Результаты изменения температуры размягчения легче оценить, чем результаты изменения массы (ГОСТ 18180-72), поскольку при термодистилляции масса уменьшается, а при термоокислении возрастает. Однако требования по изменению массы после прогрева по какой-то причине предъявляются к кровельным битумам (ГОСТ 9548-74). Также для кровельных битумов регламентируется глубина проникания иглы в остатке после прогрева. Отметим также, что существует ОДМ 218.2.004-2006 «Рекомендации по определению устойчивости к старению и вязкости битумов», в которых рекомендуется после прогрева определять также температуру хрупкости и индекс пенетрации. Поэтому ссылка на отсутствие в отечественных нормативных стандартах методик оценки изменения свойств в процессе теплового старения ныне не актуальна, хотя адекватность этих методик можно оспаривать.

Завод «Изофлекс» ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» применял метод более длительного старения при 80 °С с оценкой свойств вяжущего через 7, 14 и 28 суток [2], которая более приближена к реальным условиям эксплуатации и была применена в данной работе.

Механизм старения битум-полимерных систем более сложен, чем битумных, поскольку климатические факторы по-разному воздействуют на битумный и полимерный компоненты.

Химические превращения в битумах при старении, приводящие к изменению его коллоидной структуры [3], происходят под действием различных факторов: температуры, ультрафиолетового облучения, периодических температурных деформаций в присутствии кислорода воздуха, озона, воды, способной вымывать из битума водорастворимые соединения, а также смывать образующуюся окисную плёнку, облегчая доступ кислорода в объём битума.

Старение полимеров хорошо изучено и складывается из:

- термической деструкции, представляющей собой наиболее быстрый из процессов старения. А потому температура является наиболее агрессивным фактором старения. При термической деструкции происходит разрыв цепей полимера с образованием устойчивых макромолекул меньшей молекулярной массы. В ряде случаев деструкция протекает вплоть до образования мономера;

- деструкции под действием ультрафиолетового света. Следствием является отрыв водорода с образованием свободных радикалов. Под действием излучений молекулы полимера ионизируются и возбуждаются. Возбужденная молекула может распасться на два радикала, что и будет актом деструкции;

- механодеструкции, при которой, как и при термической, происходит разрыв макромолекул. Отличие в том, что механодеструкция может протекать лишь до тех пор, пока энергия межмолекулярных связей не станет равной энергии химической связи в цепи. При этом макромолекуле будет энергетически выгодней изменить свою конформацию или переместиться, чем разорваться;

- окисления, при котором процесс деструкции осуществляется через реакционные цепи по радикальному механизму.

Всё же, видимо, влияние климатических факторов на битум-полимерные композиции обусловлено не только их воздействием на битум или полимер в отдельности, а скорее всего, на структурные образования “битум-полимер”, и во многом определяется совмещением компонентов, химической природой, как полимера, так и битума. С точки зрения стойкости к старению, перспективными являются полимерные модификаторы битума, способные наиболее полно совмещаться с последним, обеспечивая при этом, стабильность всей системы в процессе эксплуатации. Кроме того, склонность вяжущих к химическим превращениям зависит от их состава и прежде всего от наличия легкоокисляющихся групп и связей в молекулах [4]. Важную роль играет насыщенность основной углеводородной цепи модификатора. С этой точки зрения сомнительно выглядит применение для модификации битумов столь популярных сегодня блоксополимеров бутадиена и стирола (СБС-модификаторов), на 70%

состоящих из ненасыщенных бутадиеновых звеньев. СБС-модифицированные вяжущие, имеют высокий комплекс свойств сразу после приготовления, однако быстро их теряют во времени [5]. Думается, успех СБС объясняется несовершенством существующих методик испытаний, где вывод о долговечности базируется на чересчур ускоренных методах моделирования эксплуатационных условий.

Нами испытывалась стойкость к термическому старению чистого битума (кривая 1 на всех рисунках), битума, модифицированного малонасыщенным полимером – регенератом бутиловых резин (кривая 2), битум-полимерного вяжущего, полученного девулканизацией резин в расплаве битума (кривая 3), а также битум-полимерного вяжущего на основе реакционноспособных модификаторов полиуретанового типа (кривая 4).

На рис.1. представлена зависимость температуры потери гибкости от времени старения. Как видно, чистый битум обладает значительно меньшей гибкостью, чем модифицированные. Интенсивное старение БПВ наблюдается в начальный период времени. При этом среди всех изучаемых БПК битумно-уретановое вяжущее стареет медленнее других.

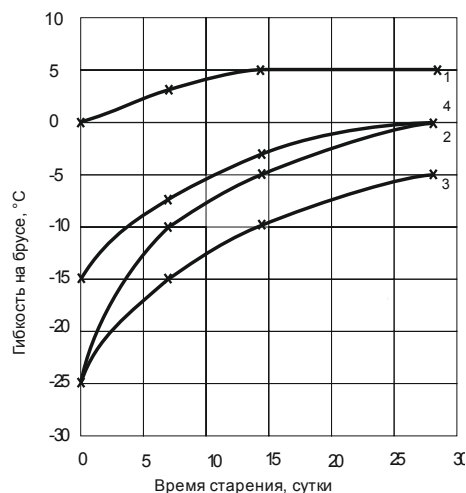


Рис. 1 – Зависимость температуры потери гибкости БПВ от времени старения: 1 - БНД 90/130; 2 - БНД 90/130 + бутилрегенерат; 3 - БНД 90/130 + девулканизованная резина; 4 - БНД 90/130 + полиуретаны

Незначительное изменение температуры потери гибкости чистого битума объясняется высоким начальным значением (0°C) этого показателя. По-видимому, при положительной температуре гибкость битума сохраняется, несмотря на улетучивание лёгких фракций.

Характер кривых изменения температуры размягчения (рис. 2.) одинаковый, возрастающий. Введение полимерной добавки приводит к меньшей интенсивности старения, то есть полимер замедляет скорость этого процесса.

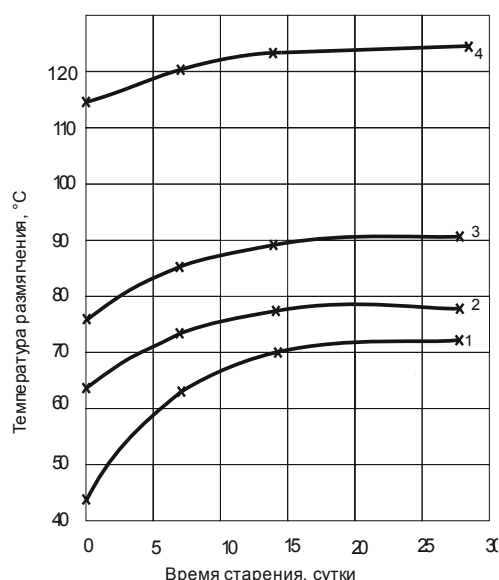


Рис. 2 - Зависимость температуры размягчения БПВ от времени старения: 1 - БНД 90/130; 2 - БНД 90/130 + бутилрегенерат; 3 - БНД 90/130 + девулканизованная резина; 4 - БНД 90/130 + полиуретаны

Дуктильность (рис. 3) чистого битума при старении падает, в то время как у модифицированных изменения этого показателя незначительны.

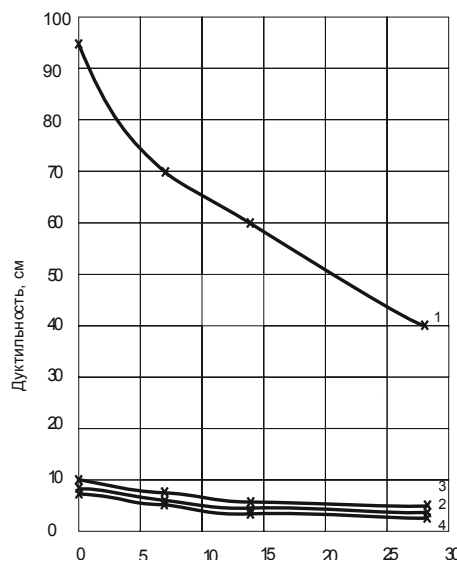


Рис. 3 - Зависимость дуктильности БПВ от времени старения: 1 - БНД 90/130; 2 - БНД 90/130 + бутилрегенерат; 3 - БНД 90/130 + девулканизованная резина; 4 - БНД 90/130 + полиуретаны

Небольшой рост эластичности (рис. 4) чистого битума объясняется значительным падением его дуктильности. Старение модифицированных вяжущих привело к некоторому снижению эластичности. Наименьшее изменение этого показателя наблюдается у состава, модифицированного полиуретаном.

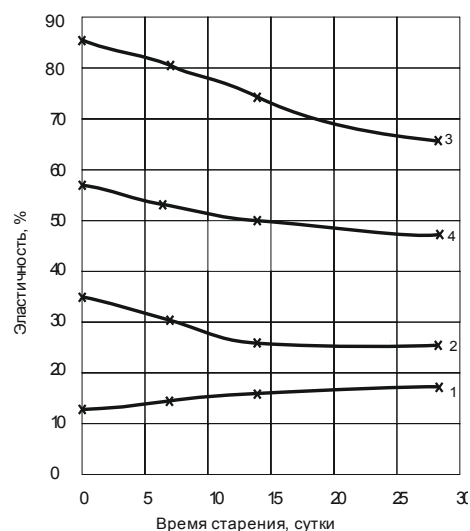


Рис. 4 - Зависимость эластичности БПВ от времени старения: 1 - БНД 90/130; 2 - БНД 90/130 + бутилрегенерат; 3 - БНД 90/130 + девулканизованная резина; 4 - БНД 90/130 + полиуретаны

Модификация битума полимерами приводит к существенному увеличению его твердости. При этом его пенетрация снижается с 97 до 40-45 для битумно-резиновых вяжущих и до 25 для битумно-уретановой композиции. При старении изучаемых составов твердость чистого битума возрастает быстрее, в особенности в начальный период времени.

Таким образом, наиболее стойким к старению оказался битум, модифицированный полиуретановыми добавками, имеющими насыщенную основную цепь. Наименее стойким – чистый битум. Вяжущие с модификаторами, содержащими кратные связи, показали среднюю интенсивность старения.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- современная нормативная база несовершенна в области определения стойкости к старению битумных композиций, ввиду применения чересчур ускоренных методик;
- температура является наиболее агрессивным фактором старения;
- стойкость к старению БПВ обусловлена структурными образованиями «битум-полимер» и определяется совмещением компонентов, химической природой как полимера, так и битума;
- показано, что модификация битума полимерами приводит к повышению стойкости к старению, например, скорость роста температуры размягчения со временем старения при модификации эластомерами снижается на 50%, а при модификации уретанами на 70%;
- установлено, что насыщенность основной цепи модификатора положительно влияет на устойчивость БПВ к старению.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской

Федерации. *Соглашение 14.B37.21.1486*
«Модификация нефтяных битумов дорожного
назначения продуктами переработки полимерных
бытовых и промышленных отходов».

3. З.У. Асадуллина, В.В. Яковлев, Строительные материалы, №1, 51-53 (2012).
4. Д.А. Кузнецов, М.А. Высоцкая, Д.Е. Барабаш, Строительные материалы, №10, 24-27 (2012).
5. Ю.Г. Игошин, Кровли, №4, 2-4 (2007).

Литература

1. Я.И. Зельманович, Строительные материалы, №3, 63-67 (2011).
2. А.Ф. Вайсман, И.Н. Товкес, И.И. Маркова, Строительные материалы, №12, 33-34 (1997).

© **Д. А. Аюпов** – к.т.н., асс. каф. технологии строительных материалов, изделий и конструкций КазГАСУ, Ауиров_Damir@rambler.ru; **А. В. Мурафа** – к.т.н., доц. той же кафедры; **Ю. Н. Хакимуллин** – д.т.н., проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, hakim123@rambler.ru; **В. Г. Хозин** – д.т.н., проф. зав. каф. технологии строительных материалов, изделий и конструкций КазГАСУ, khozin@ksaba.ru.