

Дорожное строительство является одной из самых востребованных отраслей народного хозяйства России. Ежегодно для строительства новых и ремонта существующих покрытий дорог потребляется огромный объем материалов, ведущее место среди которых занимают асфальтобетоны на битумных вяжущих. Битум, являясь одним из наиболее известных строительных материалов и самым крупнотоннажным продуктом нефтехимии, обладает комплексом ценных технических свойств и широко используется в дорожном строительстве, для изготовления кровельных и гидроизоляционных материалов, в лакокрасочной и кабельной промышленности. Большие масштабы промышленного производства битумов и относительно низкая стоимость делают их конкурентоспособными, а зачастую и незаменимыми на этих строительных направлениях [1]. Несмотря на несомненные достоинства битума (высокая водонепроницаемость, хорошая адгезия, стойкость к агрессивным средам, доступность), качество многих битумных материалов уже не удовлетворяет современным требованиям строительной отрасли. Например, сроки службы дорожных покрытий, выполненных из битум-минеральных композиций, составляют всего 50-70% от нормативных. Невелик также температурный интервал эксплуатации битумных материалов, что ограничивает применение изделий из них и в жаркий летний период, и зимой, особенно в районах с резко континентальным климатом. Битумы имеют малую работоспособность в условиях знакопеременной деформации. Все эти недостатки приводят к снижению долговечности материалов. Существенного улучшения свойств битума можно достичь введением наполнителей, поверхностно-активных веществ и полимерных модификаторов, т.е. получая битумно-полимерные композиции. Модификация битумов полимерами позволяет увеличить тепло-, морозо-, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам, пластичность и эластичность композиций [1-3]. Углубленному изучению влияния полимеров различной молекулярной массы на структуру битумов, посвящены ряд работ Михайлова, Горшениной [4], Руденской [5], Гохмана [6, 7]. Как правило, полимерные добавки химически не взаимодействуют с битумом. Растворяясь или диспергируясь в битуме в процессе турбулентного (кавитационного) перемешивания, они способствуют упрочнению его структуры. Небольшие количества полимера (до 3%) способны растворяться в низкомолекулярной части битума. При введении полимера в битум около 5%, первый распределяется в виде отдельных, не связанных между собой частиц, создавая тем самым коагуляционную структуру с тиксотропными свойствами, обусловленными межмолекулярными силами сцепления структурных элементов. Эффект их действия в композиции аналогичен влиянию наполнителя. Однако при содержании полимера 10-15% вязкость систем существенно повышается, что объясняется качественными изменениями характера связей между битумом и полимером, которые начинают контактировать через тонкие ориентационно-упрочненные прослойки битума

[4]. В настоящее время оптимальной считается структура БПК, в которой полимер, при содержании в системе 10-15%, образует самостоятельную пространственную структурную сетку. Однако образование такого пространственного полимерного каркаса необходимо лишь для придания требуемых эксплуатационных свойств золь-битумам (II тип). Для повышения же качества битумов I и III структурных типов вполне достаточным будет перевод жесткого пространственного (в случае битумов I структурного типа) или коагуляционного (для битумов III типа) каркаса в более эластичную, сопряженную асфальтено-полимерную структуру с одновременной пластификацией межкаркасной среды. Поэтому введение полимеров, сочетающих в своих молекулах гибкие эластичные фрагменты с жесткими блоками, для ряда битумов будет наиболее приемлемым способом модификации. На сегодняшний день для модификации битума используются также эластомеры и полимеры олигомерного типа, различные сополимеры и термоэластопласты. Одним из наиболее эффективных и широко используемых в мире являются синтетические термоэластопласты (дивинилстирольные), однако не лишены недостатков. Основным недостатком является наличие двойных связей в основной цепи, что и приводит к уменьшению долговечности дорожного битума, модифицированного таким ТЭП при эксплуатации. В последние годы интенсивно развивается производство композиционных материалов со свойствами ТЭП, получаемых смешением каучуков с термопластом (так называемые смесевые ТЭП). Это связано с тем, что правильно подбирая условия смешения, тип и соотношение полимерных компонентов, можно значительно легче получать материалы с необходимыми свойствами, чем синтезировать новые материалы. Наиболее широкое применение нашли ТЭП на основе смеси каучуков с ПЭ, ПП, ПВХ. Вместе с тем, свойства смесевых ТЭП не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к изделиям, в частности, имеют неудовлетворительные высокоэластичные свойства при повышенных температурах, обладают недостаточной стойкостью к агрессивным средам, ползучестью под нагрузкой по сравнению с традиционными резинами, вследствие чего область их практического применения ограничена. Анализ достоинств и недостатков существующих типов ТЭП и технические возможности производства, позволил сделать выводы, что для модификации нефтяных дорожных битумов весьма эффективны смесевые термоэластопласты (ТЭП). Это связано с доступностью сырья, поскольку компоненты их составляющие: СКЭПТ, СИИ и ПЭВД промышленно выпускают на химических предприятиях РТ; возможностью получения материалов с необходимыми свойствами, сочетающими стойкость каучуков к старению, эластичность в широком температурном интервале и прочность и теплостойкость термопластов путем подбора условий смешения и соотношения компонентов. Известны ТЭП смесевых типов с уменьшенным содержанием двойных связей или без них. Было

установлено, что они также являются эффективными модификаторами дорожного битума. Для улучшения адгезии битумов, модифицированных таким ТЭП к минеральному наполнителю в него вводится до 25% изопренового каучука [8]. Введение изопренового каучука в ТЭП обеспечивает высокую адгезию модифицированного битума к минеральному наполнителю, но вместе с тем, с введением двойных связей в основную цепь ТЭП ухудшается долговечность дорожного асфальта, модифицированного таким битумом. В связи с этим, учитывая эффективность смесевых ТЭП в качестве модификаторов дорожного битума, представляют актуальность исследования по разработке ТЭП с предельной основной цепью и высокой адгезией к минеральному наполнителю. В качестве основных компонентов, разрабатываемых ТЭПов, использовались ПЭВД и СКЭПТ. Для улучшения свойств ТЭП и прежде всего адгезионных, дополнительно вводились термопластичные материалы с предельной основной цепью СЭВА и Повалан, содержащие в своем составе адгезионно-активные группы: СЭВА – винилацетатные (композиции 1-3), Повалан – ангидридные (композиции 4-6). В результате были получены смесевые ТЭП свойства которых представлены в табл.1. Было установлено, что наиболее сильное отрицательное влияние на прочность оказывают каучуки. Уменьшение содержания Севилена приводит к снижению прочности. Замена СЭВА на Повалан приводит к падению прочности и относительного удлинения ТЭПов. Таблица 1 - Физико-механические свойства смесевых ТЭП № Т* Э*, % М*, МПа П*, МПа О*, % 100, % 200, % 300, % 1 74 28 4,86 5,31 5,44 8,00 584 2 78 28 4,48 4,74 5,11 6,64 512 3 81 20 4,01 4,54 4,71 5,88 500 4 74 30 3,08 3,27 3,41 3,55 315 5 69 30 2,46 - - 2,16 90 6 65 32 1,91 - - 1,96 110

Обозначения: Т - Твёрдость по шору А; Э - Эластичность по отскоку; М - Модуль при удлинении; П - Прочность при разрыве; О- Относительное удлинение. Полученные термоэластопласты вводились в дорожный битум БНД 90/130, при температуре 170оС, при постоянном перемешивании в количестве от 3 до 10% в течении 3-х часов для получения гомогенной массы. Оценка свойств битумов осуществлялась по следующим показателям: морозостойкость, температура размягчения, пенетрация, дуктильность, эластичность и адгезия к минеральному наполнителю. Результаты испытаний приведены на рис.1, 2. а) -■- смесь 1, -◆- смесь 2, -▲- смесь 3 б) -х- смесь 4, -▲- смесь 5, -■- смесь 6 Рис. 1 - Зависимость температуры размягчения от концентрации ТЭП Увеличение содержания в композициях СЭВА и Паволана приводит к повышению температуры размягчения (рис.1). Наиболее сильно она повышается для битумов, содержащих ТЭП с максимальным содержанием Повалана. Вместе с тем необходимо отметить, что в целом СЭВА более эффективно повышает температуру размягчения, что, по-видимому, связано с тем, что Повалан не имеет высокую молекулярную массу и не обладает свойствами термопласта. Введение ТЭП снижает пенетрацию битумов. Наиболее сильное падение пенетрации битумов наблюдается при содержании ТЭПов в количестве 3 мас.ч.,

причем более эффективными являются ТЭП, содержащие СЭВА (рис.2). а) ■- смесь 1, ▲- смесь 2, ◆- смесь 3 б) -х- смесь 4, -▲- смесь 5, -■-смесь 6 Рис. 2 - Зависимость пенетрации от концентрации ТЭП Битумы с более высокой эластичностью, как и следовало ожидать, получают при использовании ТЭП с максимальным содержанием эластомера и минимальным содержанием полиэтилена. Составы, модифицированные СЭВА все обладают хорошей адгезией, но однако, не очень высокой морозостойкостью (табл. 2). Введение Повалана позволяет повысить морозостойкость при достижении высокой адгезии. По-видимому, это связано с тем, что в ТЭПе при модификации его СЭВА не хватает СКЭПТ, придающего композиции высокую морозостойкость. Оптимального комплекса свойств можно добиться при оптимальном содержании в ТЭПе каучука, обеспечивающего требуемую морозостойкость и комбинации ПЭВД с СЭВА, позволяющими обеспечить требуемые температуру размягчения, пенетрацию и адгезию. Таблица 2 - Морозостойкость и адгезия модифицированных битумов № К*, % М*, °С Э*, % Д*, см А* 1 3 -5 13 25 Обр.1(100%) 5 -5 32 10 Обр.1(100%) 10 -5 60 4 Обр.1(100%) 2 3 -5 28 13 Обр.1(100%) 5 -5 33 10 Обр.1(100%) 10 -5 58 6 Обр.1(100%) 3 3 -5 22 27 Обр.1(100%) 5 -5 42 14 Обр.1(100%) 10 -5 56 5 Обр.1(100%) 4 3 -5 22 25 Обр.1(100%) 5 -15 37 14 Обр.1(100%) 10 ≥-20 50 7 Обр.1(100%) 5 3 -10 24 35 Обр.1(100%) 5 -20 45 22 Обр.1(100%) 10 ≥-20 66 6 Обр.1(100%) 6 3 -10 35 16 Обр.1(100%) 5 -20 45 8,5 Обр.1(100%) 10 ≥-20 67 6,2 Обр.1(100%) Обозначения: К- концентрация ТЭП, Мморозостойкость, Э- эластичность, Д- дуктильность, А- адгезия к минеральному наполнителю (ГОСТ 11508-74).