

В настоящее время предъявляются повышенные требования к деформационной устойчивости битумов, используемых в дорожном строительстве, связанных с ростом интенсивности движения и повышением грузоподъемности транспортных средств [1]. Регулирование структурно-группового, дисперсного состава дорожных битумов варьированием технологических параметров при окислении нефтяного остатка не позволяет получить вяжущий материал с приемлемым уровнем адгезии и деформационной стойкости к высоким нагрузкам [2]. Одним из способов решения этой задачи является введение в окисленный битум поверхностно-активных веществ с полимерными материалами [3, 4]. Вместе с этим известные адгезионные добавки «Dinoram», «Poliram», БП-КСП, «Адгизол», «Дорос», «АМДОР» имеют ряд недостатков: дороговизна, термическая неустойчивость, вредное воздействие на организм человека и окружающую среду. Полимерные добавки, широко применяемые в практике США и Европы, предназначенные для остаточных битумов, оказывают не всегда положительное влияние на окисленные битумы, произведенные в России, а их совмещение порой представляют собой сложную техническую задачу. В статье приведены результаты исследований, направленных на разработку модификаторов для основных пород каменных материалов, сочетающих в себе свойства известных адгезивов и полимерных добавок, улучшающих упруго-деформационные показатели битумов, на базе доступных и экологически чистых источников сырья. Известно [4, 5], что высокомолекулярные кислоты широко применяются в качестве адгезионных добавок, исходя из этого были выбраны высокомолекулярные непредельные карбоновые кислоты, многоатомные спирты, высокодисперсные частицы оксида марганца. Введение в состав модификатора оксида марганца объясняется его катализирующим действием при взаимодействии карбоновых и гидроксильных групп. Высокие адгезионные свойства вяжущих будут обеспечиваться введением в их состав большого количества кислородсодержащих групп, способные образовывать ассоциативные водородные, связи с поверхностью минерального материала. В качестве полимерной добавки, улучшающей адгезионные и упруго-деформационные, прочностные свойства битума был выбран сополимер этилена с содержанием винил ацетатных групп 7-10%мас., обладающий комплексом желательных свойств для дорожного битума: высокой адгезией, ударопрочностью и гидроизоляцией, химической стойкостью к антигололёдным системам, физиологической безвредностью и низкой стоимостью. Для испытаний был использован битум марки БНД 90/130, обладающий плохим сцеплением с поверхностью минерального материала, что соответствует контрольному образцу №3 (табл. 1). Приготовление модифицированного битума осуществлялось с помощью планетарного смесителя, снабженного термостатированной емкостью с мешалками. С целью получения однородной композиции в обезвоженный битум, нагретый до температуры 100°C, вводили в

заданном количестве компоненты модификатора, в том числе мелко измельченный сополимер. Далее температуру смеси доводили до 1500С с интенсивным перемешиванием в течение 30-40 мин. Для оценки качественного содержания структурных фрагментов в битуме был использован метод инфракрасной спектроскопии [6]. Полосы поглощения спектров в интервале частот от 500 см<sup>-1</sup> до 1780 см<sup>-1</sup>, полученных с помощью ИК Фурье спектрофотометра «Vector», дают качественную информацию о присутствии преобладающих типов структурных групп в битумах. Данные о расположении атома кислорода в соединениях модифицированного битума, свидетельствуют о высоком присутствии карбонильных структур 1706 см<sup>-1</sup>, расположенных преимущественно в метиленовой группе 1460 см<sup>-1</sup>, при этом связанных водородной связью, что в значительной степени обуславливает ассоциацию смол и асфальтенов. Отметим появление широкой полосы, соответствующей сложноэфирным группам 1190-1070 см<sup>-1</sup> [160]. Интересно подчеркнуть, что присутствующая в спектре для исходного битума полоса поглощения в области 1680см<sup>-1</sup> относится к карбонильным группам, не связанным водородной связью, например, диарилкетон; их количество значительно меньше карбонильных групп модифицированного битума. Напротив широкая линия от 3200 см<sup>-1</sup> до 3450 см<sup>-1</sup>, говорит о наличии гидроксильных групп, связанных водородной связью, как видно полоса поглощения в этой области для модифицированного битума несколько меньше, т.е. дополнительно происходит процесс этерификации и по хинонным и асфальтовым группам расположенным в одном ароматическом кольце или в соседних периферийных положениях конденсированной циклической системы (1, 2) (рис.1). Рис. 1 - Процесс этерификации по хинонным и асфальтовым группам В литературе отводится определенная роль в формировании надмолекулярных структур высокомолекулярных соединений в битумах свободным радикалам [6, 7]. С этой позиции с помощью метода электронного парамагнитного резонанса, на приборе РЭ-1306, исследовались парамагнитные центры полученных образцов битумов. Так, концентрация парамагнитных центров модифицированных битумов значительно снижается (до 30% и больше) по сравнению с исходным, что предопределено склонностью асфальтенов к ассоциации с полимерной добавкой, в известной мере это способствует «стабилизации» надмолекулярных образований [7]. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными [8], где показывается зависимость концентрации парамагнитных центров от количества гетероатомных соединений, особенно кислородных, которые, по-видимому, в нашем случае имеют хиноидную структуру. Необходимо также отметить, что порфириновые комплексы являются достаточно стойкими соединениями, хотя, исходный образец битума обладает более высокой интенсивностью сигнала IV<sub>O</sub>2+ по сравнению с модифицированным образцом (рис. 2). В первую очередь это связано с тем, что порфирин-подобные ванадиевые комплексы в пачечной

организации асфальтенов могут, располагаются как между слоями, так и во внутренних дефектах самих монослоев [8]. Комплексы первого типа в условиях модификации в результате разрыхления надмолекулярных структур разрушаются и перестают быть парамагнитными, а комплексы с внутрислоевым размещением, являясь более устойчивыми, сохраняются. Резюмируя вышеизложенное, действие модификатора заключается в необратимых реакциях его компонентов, а также в вовлечении соединения битума в эти превращения. Таким образом, улучшение физико-химических свойств вяжущего обеспечивается не только вовлечением дополнительных активных функциональных групп и полимерного составляющего, которые со временем в рядовом случае претерпевают изменения и теряют свои положительные свойства, а главным образом за счёт изменения непосредственно структурно-группового и химического состава битума. В свою очередь, качество модифицированного битума во многом зависит не только от свойств и реакционной способности составляющих компонентов модификатора, но и от способа их совмещения. Для визуальной оценки распределения сополимера в битуме, были проведены исследования микроструктуры образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2). Сканирование поверхности образцов осуществлялось на приборе РЭМ-100У. а б в Рис. 2 - Микрофотография: а) битума, б) битум модифицированный образец № 1, в) битум модифицированный образец № 2 При введении модификатора в окисленный битум частицы сополимера абсорбируют часть мальтеновой фракции, с образованием пространственной полимерной структуры [9]. Что происходит за счет ассоциативных связей между кислородсодержащими фрагментами модификатора и имеющимися структурными хинонными и асфальтеновыми фрагментами битума. Таким образом, обеспечивается стабильность модифицированной системы, при этом улучшаются адгезионные и упруго-деформационные, прочностные показатели битума. Согласно полученным данным по физико-химическим свойствам модифицированных битумов (табл. 1) при оптимальном соотношении олеиновой кислоты и глицерина образец 5 в количестве 2%мас. по показателю «адгезия вяжущего» соответствует контр.обр.№1, при этом значительно улучшаются низкотемпературные свойства и изменение температуры размягчения после прогрева. При других соотношениях компонентов (образцы 2, 4), полученные модификаторы улучшают адгезию битума до контр. обр.№2, главным образом, за счет присутствия сополимера этилена с винилацетатом, при этом максимальный эффект достигается при введении модификатора в больших количествах 3-8%мас. При этом Тразм находится в прямой зависимости от количества вводимого сополимера и достигает 600С при 3%мас., образец 13. Вместе с этим П25 и Д25 имеют экстремальную зависимость, достигая максимальных значений при минимальном содержании EVA соответственно 120×0,1 10-1мм и более 100 см,

образец 2. Таблица 1 - Физико-химические характеристики модифицированных битумов

Модифицированный битум		Пенетрация, 0,1 мм		Температура, 0С		Растяжимость, см		Изменение Тразм после прогрева, 0С		Адгезия, контр.обр.№	
250С	00С	Размяг-чения	хруп-кости	вспыш-ки	250С	00С	Исходный битум	120	20	45	-15
230	>100	4,5	5,0	3	Образец 1	120	24	45	-16	230	>100
32	44	-26	230	>100	5,2	4,5	2	Образец 3	140	42	43
110	25	45	-17	240	>100	4,5	3,8	2	Образец 5	100	36
6	92	38	48	-28	245	87	8,5	0,5	1	Образец 7	95
90	28	56	-27	245	80	9,6	2,5	1	Образец 9	91	36
96	24	44	-21	250	54	5,6	1,2	2	Образец 11	110	18
80	18	52	-18	260	65	3,5	0,8	2	Образец 13	68	15
80	18	52	-18	260	65	3,5	0,8	2	Образец 13	68	15

Норма для битума марки БНД 90/130 по ГОСТ 22245-90 91-130 не ме-нее 28 не менее 43 не более -17 не менее 230 не менее 65 не менее 4,0 не более 5 - Наибольший положительный эффект связан с оптимальным соотношением жировой композиции и глицеринового гудрона с сополимером (например, образец 6), в нем происходит улучшение низкотемпературных и адгезионных свойств, так, Тхр снижается от -15 до -280С, сцепляемость с минеральным материалом соответствует показателям контр.обр.№1, остальные показатели соответствуют значениям ГОСТ 22245-90 на дорожный битум марки БНД 90/130. В результате проведенных исследований установлено, что выбранные органические соединения вступают в реакции этерификации, в том числе с вовлечением углеводородов битума, в результате увеличивается содержание сложноэфирных и гидроксильных групп, при этом структура модифицированного вяжущего представляет собой двухфазную систему, в которой частицы сополимера образуют пространственную полимерную структуру с меньшим содержанием парамагнитных центров, что указывает на долговечность битума. С учетом результатов исследований определены оптимальные содержания кислородсодержащих соединений с сополимером этилена с винилацетатом в составе модификаторов с целью улучшения адгезионных, упруго-деформационных и низкотемпературных свойств битума.