

А. И. Минхаирова, Л. Ю. Закирова, И. С. Вольфсон,
Д. А. Аюпов, А. В. Мурафа, В. Г. Хозин, Ю. Н. Хакимуллин

МОДИФИКАЦИЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ СМЕСЕВЫМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

Ключевые слова: дорожный битум, термоэластопласт, битум-полимерная композиция.

Исследованы физико-механические и физико-технические свойства битумно-полимерных композиций и изучено влияние компонентов ТЭП на свойства модифицированных битумов. Показана их эффективность в качестве модификаторов дорожных битумов.

Keywords: asphaltic bitumen, termoelastoplast, bitumen-polymer composition.

The physical-mechanical, physical and technical properties of bitumen-polymer compositions and studied the effect on the properties of the components TEP modified bitumen. Shown to be effective as a modifier of bitumen road.

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 послед-

ние 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 Севила приводит к сниже-

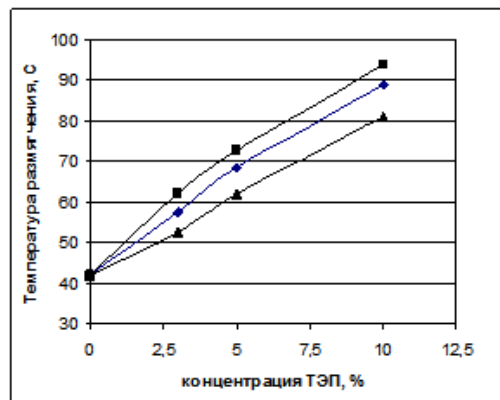
нию прочности. Замена СЭВА на Повалан приводит к падению прочности и относительного удлинения ТЭПов.

Таблица 1 - Физико-механические свойства смесевых ТЭП

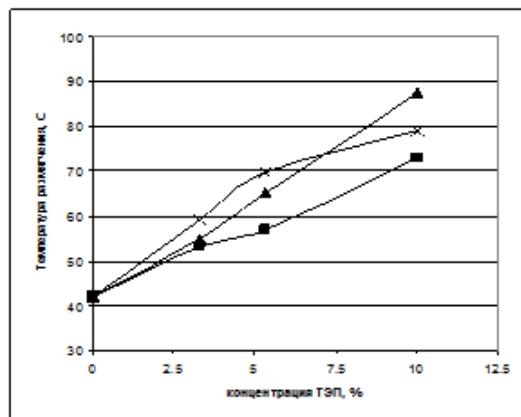
№	T*,	Э*, %	M*, МПа			П*, МПа	О*, %
			100, %	200, %	300, %		
1	74	28	4,86	5,31	5,44	8,00	584
2	78	28	4,48	4,74	5,11	6,64	512
3	81	20	4,01	4,54	4,71	5,88	500
4	74	30	3,08	3,27	3,41	3,55	315
5	69	30	2,46	-	-	2,16	90
6	65	32	1,91	-	-	1,96	110

Обозначения: T - Твёрдость по шору А; Э - Эластичность по отскоку; M - Модуль при удлинении; П - Прочность при разрыве; О - Относительное удлинение.

Полученные термоэластопласты вводились в дорожный битум БНД 90/130, при температуре 170°C, 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

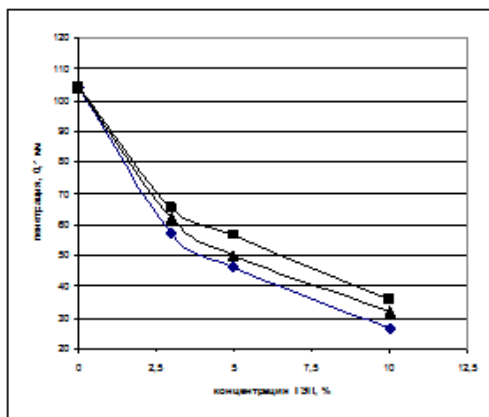


б) -х- смесь 4, -▲- смесь 5, -■- смесь 6

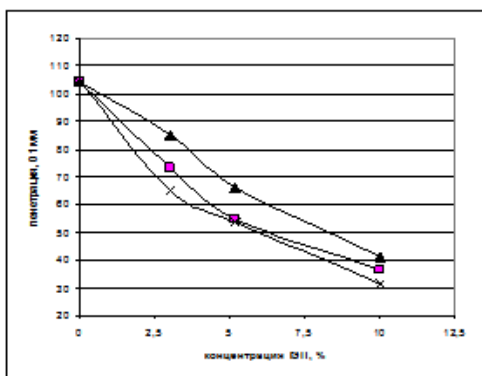
Рис. 1 - Зависимость температуры размягчения от концентрации ТЭП

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 Паволана. Вместе с тем необходимо отметить, что в целом СЭВА более эффективно повышает температуру размягчения, что, по-видимому, связано с тем, что Паволан 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) x- 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 Паволана 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, М- морозостойкость, Э- эластичность, Д- дуктильность, А- адгезия к минеральному наполнителю (ГОСТ 11508-74).

Литература

1. Розенталь Д.А. Модификация свойств битумов полимерными добавками // Переработка нефти. - 1988. - №6. - С. 49.
2. Кисина А.М. Полимер-битумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А.М.Кисина, В.И.Куценко. - Л.: Лениздат, 1983. - 133с.
3. Юсупов А.И. Дорожный битумный композиционный материал с улучшенными характеристиками // Вестник Казан. технол. ун-та – 2012.-т.15.- №12.-С.205-207.
4. Горшенина Г.И. Полимер-битумные изоляционные материалы / Г.И. Горшенина, Н.В. Михайлов. - М.: Наука, 1967- 249 с.
5. Руденская И.М. Теоретические основы совершенствования свойств нефтяных битумов для дорожного строительства: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / И.М. Руденская. – М., 1966. – 34 с.
6. Гохман Л.М. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства / Л.М. Гохман. // Инф. сборник. – М.: Информавтор, 2002. – Вып.4. – С. 112.
7. Гохман Л.М. Структура полимерно-битумных композиций на основе ДСТ в зависимости от типа дисперсных структур битумов / Л.М. Гохман. – М., 1975. – Вып. 80.-С. 47.
8. Мурузина Е.В. Битум-полимерные композиции кровельного назначения: дис. ... канд. техн. наук / Е.В. Мурузина. – Казань, 2000.- 179 с.