

МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ГУДРОНУ ДЛЯ ЧАСТКОВОГО ЗАМІЩЕННЯ БІТУМУ ПРИ МОДИФІКАЦІЇ В'ЯЖУЧОГО СТИРОЛ-БУТАДІЄНОВИМ СОПОЛІМЕРОМ І ВТОРИННИМ ПОЛІЕТИЛЕНОМ

Анотація. Наведено результати розробки складу і дослідження властивостей бітумних в'язучих, модифікованих вторинним поліетиленом і стирол-бутадієновим сополімером з частковим заміщенням бітуму дешевшим матеріалом – нафтовим гудроном. Показано, що введення гудрону в кількості 25 % від маси бітуму при загальному вмісті модифікаторів 4 – 5 % дозволяє отримувати бітумні в'язучі марки БМП 40/60-56, що придатні для застосування за найбільш важких умов експлуатації у всіх дорожньо-кліматичних зонах України.

Ключові слова: бітуми нафтові дорожні в'язкі, модифікація полімерами, термоеластопласти, сополімери стиролу і бутадієну, поліетилен вторинний, пластифікатор, гудрон нафтовий.

Аннотация. Приведены результаты разработки состава и исследования свойств битумных вяжущих, модифицированных вторичным полиэтиленом и стирол-бутадиеновым сополимером с частичным замещением битума более дешевым материалом – нефтяным гудроном. Показано, что введение гудрона в количестве 25 % от массы битума при суммарном содержании модификаторов 4 – 5 % позволяет получать битумные вяжущие марки БМП 40/60-56, что пригодные для эксплуатации в наиболее тяжелых условиях во всех дорожно-климатических зонах Украины.

Ключевые слова: битумы нефтяные дорожные вязкие, модификация полимерами, термоэластопласти, сополимеры стирола и бутадиена, полиэтилен вторичный, пластификатор, гудрон нефтяной.

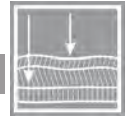
Annotation. This paper reviews the results of design and investigation of bituminous binders modified with recycled polyethylene and styrene-butadiene copolymer where bitumen is partially substituted with cheaper oil tar. Addition of oil tar in an amount of 25 % by weight of bitumen with total polymer amount of 4 – 5 % allows obtain bituminous binders of “BND 40/60-56” class, which are suitable for exploitation under the hardest conditions on all Ukrainian road-climatic zones.

Key words: road bitumen, modification with polymers, thermoplastic rubbers, styrene-butadiene copolymers, recycled polyethylene, softener, oil tar.

Вступ

Зростання транспортних навантажень призводить до необхідності підвищення вимог до асфальтобетонних покриттів автомобільних доріг та об'єктів, які працюють за умов особливо інтенсивної експлуатації – мостів, шляхопроводів, транспортних розв'язок. Одним із напрямів підвищення якості асфальтобетонних покриттів є регулювання властивостей бітумних в'язучих шляхом модифікації полімерами. Основні види таких полімерів і вимоги до бітумів, модифікованих полімерами (БМП) встановлює стандарт [1].

Доцільність застосування певного модифікатора має бути обґрунтованою з технічного і економічного точок зору, проте в більшості випадків головним завданням створення БМП є надання бітумному в'язучому еластичності, яка суттєво впливає на здатність асфальтобетонного покриття протидіяти накопиченню дефектів під дією транспортних і температурних навантажень. Для вирішення цього завдання найбільш придатними є термоеластопласти, які в секторі добавок для бітумів широко представлені сополімерами стиролу і бутадієну різної будови [1 – 4].



Таблиця 1

Характеристики матеріалів основи бітумних в'язучих

Показник, одиниця вимірювання	Матеріали		
	БНД 40/60	БНД 60/90	Гудрон
Глибина проникнення голки (пенетрація), $\times 0,1$ мм:			
- при температурі 25 °С	55	75	
- при температурі 0 °С	17	19	
Температура розм'якшення за методом кільця і кулі, °С	52	47	38
Розтяжність (дуктильність), см:			
- при температурі 25 °С	52	100	84
- при температурі 0 °С	3	4	16
Зміна властивостей після прогрівання:			
- зміна маси, %	0,3	0,5	
- зміна температури розм'якшення, °С	+ 3	+ 1	- 1
- залишкова пенетрація, %	88	83	
Температура крихкості за Фраасом, °С	- 20	—	- 29
Температура спалахнення, °С	—		275
Густина, г/см ³			0,982

З погляду експлуатаційних характеристик БМП найбільш ефективним є вміст модифікатора, який забезпечує надання в'язучому властивостей, притаманних полімеру. Для термоеластоластів такий вміст становить близько 5 % від маси бітумного в'язучого [2, 3], що значно підвищує його вартість. Поряд із цим, результати низки робіт свідчать про ефективність комплексної модифікації бітумного в'язучого з частковою заміною термоеластоластів дешевшим полімером — поліетиленом. Так, комплексна модифікація окисненим поліетиленом (1 – 5 % від маси бітуму), стирол-бутадієновим сополімером (1 – 5 % від маси бітуму) і пластифікатором (трансформаторні або індустріальні оливи, 0,25 – 0,50 % від маси бітуму) дозволяє отримувати БМП і асфальтобетонні суміші з належними показниками властивостей [5, 6]¹.

У цій статті наведено результати дослідження властивостей бітумних в'язучих, модифікованих вторинним поліетиленом (ПЕ_{вт}) і стирол-бутадієновим сополімером статистичної будови (СБ_{ст}) з частковим заміщенням бітуму дешевшим матеріалом. В якості такого матеріалу обрано нафтовий гудрон — сировину для виробництва окиснених бітумів, які застосовують в галузі дорожнього будівництва в Україні. Заміщення 20 – 30 % бітуму гудроном дозволить компенсувати до 40 % витрат на модифікатор-термоеластоласт² при його введенні у кількості до 2,5 % від маси в'язучого.

Можливості застосування гудронів при виробництві БМП, модифікованих термоеластоластами,

були вивчені науковим колективом під керівництвом Л.М. Гохмана [3, 7]. Гудрон застосовували як пластифікатор БМП з метою зниження температури виготовлення асфальтобетонних сумішей. Було показано, що на відміну від інших — більш дорогих — пластифікаторів застосування гудрону у кількості від 10 % до 30 % не дозволяє отримати БМП з підвищеними показниками теплостійкості при вмісті термоеластоласту до 3,5 %.

Представлена в цій статті робота відрізняється тим, що до складу досліджених БМП з варійованим вмістом гудрону і термоеластоласту входив ПЕ_{вт}, який дозволяє регулювати теплостійкість БМП.

Експериментальна частина

Характеристики вихідних матеріалів

Основою досліджених БМП були бітуми марок БНД 40/60 і БНД 60/90 виробництва Мозирського НПЗ і гудрон виробництва Кіровоградського НПЗ (табл. 1).

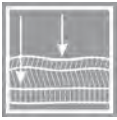
Для комплексної модифікації бітуму застосовували:

- вторинний поліетилен високого тиску (приватне підприємство, Україна) у вигляді крихти — фракція (1,5 – 2,0) мм;

- латекс “BUTONAL NS 104” (фірма “BASF”, США) — аніонний водний латекс сополімеру стиролу і бутадієну статистичної (невпорядкованої) будови; вміст сухої речовини 70 – 72 % за масою; температура склування сополімеру мінус 58 °С.

¹ Можливим є також додавання сірки, яка виконує роль вулканізатора термоеластоластів, у кількості 1 – 3 % від маси термоеластоласту.

² Обчислено на підставі вартості латексу “BUTONAL NS 104” (BASF, США) за умов його постачання з РФ.



Технологія виготовлення БМП

Відомо, що окиснені бітуми при температурах вище ніж $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ піддаються інтенсивному старінню. Гудрони за груповим хімічним складом відрізняються від бітумів і характеризуються високим вмістом смол та масел і відсутністю або незначним вмістом летких компонентів. Такий склад забезпечує високу стабільність властивостей гудронів. Оскільки суміщення ПЕ_{вт} з бітумним в'язучим потребує досить тривалого впливу високих температур (~ 2 год, $180 - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), було запропоновано суміщати ПЕ_{вт} з гудроном і подальший процес виготовлення БМП проводити при температурі $160 - 165\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процес виготовлення БМП складався з наступних етапів:

- суміщення ПЕ_{вт} з гудроном при інтенсивному перемішуванні лопатевою мішалкою протягом ~ 1 год при $180 - 185\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- введення бітуму в суміш ПЕ_{вт} з гудроном з подальшим інтенсивним перемішуванням протягом $\sim 0,5$ год при $160 - 165\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- введення латексу з подальшим інтенсивним перемішуванням БМП протягом $\sim 1,5$ год при $160 - 165\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Виготовлення і випробування зразків БМП здійснювали відповідно до вимог [1].

Результати випробувань

Всі зразки були модифіковані додаванням ПЕ_{вт} і СБ_{ст} у співвідношенні 1/1 за масою.

На властивості досліджених зразків БМП впливали наступні чинники:

- марка вихідного бітуму;
- співвідношення кількості бітуму і гудрону;
- загальний вміст ПЕ_{вт} і СБ_{ст}, який варіювали в межах 3 % (1,5 % ПЕ_{вт} + 1,5 % СБ_{ст}), 4 % (2,0 % ПЕ_{вт} + 2,0 % СБ_{ст}) і 5 % (2,5 % ПЕ_{вт} + 2,5 % СБ_{ст}) від загальної маси бітуму і гудрону.

Метою досліджень було визначення такого максимального можливого вмісту гудрону, який в зазначених межах вмісту модифікаторів забезпечує відповідність БМП вимогам [1]. З урахуванням економічної точки зору, розглянутої у вступі, а також з урахуванням результатів досліджень [3, 7] вміст гудрону в серії зразків становив 0 %; 10 %; 15 % і 20 % від загальної маси бітуму і гудрону.

Нижче в графічній формі наведені порівняльні результати випробувань і здійснено аналіз результатів.

Збільшення загального вмісту модифікаторів до 5 % призводить до значного підвищення температури розм'якшення в'язучого T_p (рис. 1).

Вочевидь, цей вміст полімерів-модифікаторів перевищує таку їх кількість, яка є мінімально необхідною для утворення структурної сітки. Таким чином, значне підвищення T_p свідчить про адитивний вплив термоеластопласту і пластомеру (ПЕ_{вт}) на теплостійкість БМП і вказує на існування трифазо-

вої системи з взаємопроникними полімерними сітками. У даному випадку завдяки адитивному впливу полімерів ефект від комплексної модифікації досягається при значно меншому вмісті термоеластопласту – порівняно з окремою модифікацією термоеластопластом [3, 7].

Збільшення вмісту гудрону призводить до зниження T_p . Цей факт пояснюється низьким показником T_p самого гудрону, а також підвищенням ефекту від розрідження БМП пластифікатором – гудроном. Як видно з порівняння кривих 1 і 4, 2 і 5, 3 і 6 (рис. 1), цей ефект сильніше виражений для БМП на основі більш в'язкого бітуму, для яких зниження T_p є більш різким.

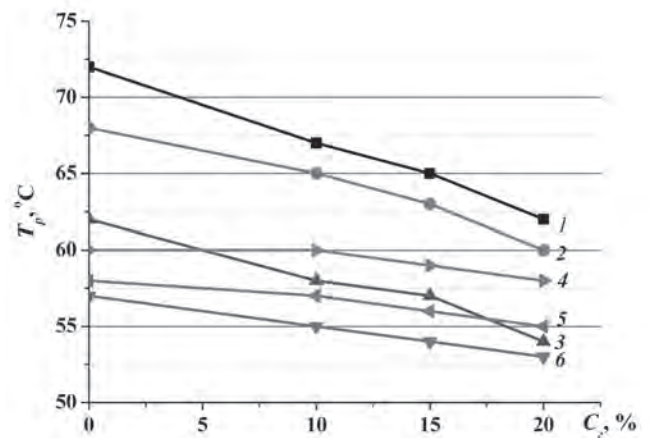


Рис. 1. Залежність температури розм'якшення T_p від вмісту гудрону C_2 для БМП на основі різних марок дорожніх бітумів: 1; 2; 3 – БНД 40/60 при загальному вмісті модифікаторів 5%; 4%; 3% відповідно; 4; 5; 6 – БНД 60/90 при загальному вмісті модифікаторів 5%; 4%; 3% відповідно

Зі збільшенням загального вмісту модифікаторів глибина проникнення голки при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (пенетрація P_{25}) зменшується (рис. 2).

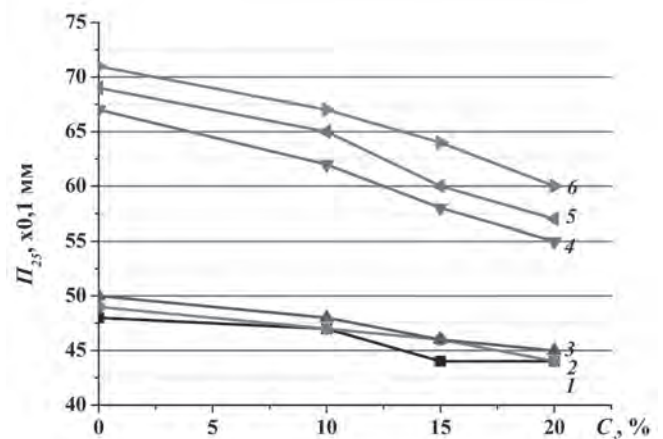


Рис. 2. Залежність пенетрації P_{25} від вмісту гудрону C_2 для БМП на основі різних марок дорожніх бітумів: 1; 2; 3 – БНД 40/60 при загальному вмісті модифікаторів 5%; 4%; 3% відповідно; 4; 5; 6 – БНД 60/90 при загальному вмісті модифікаторів 5%; 4%; 3% відповідно

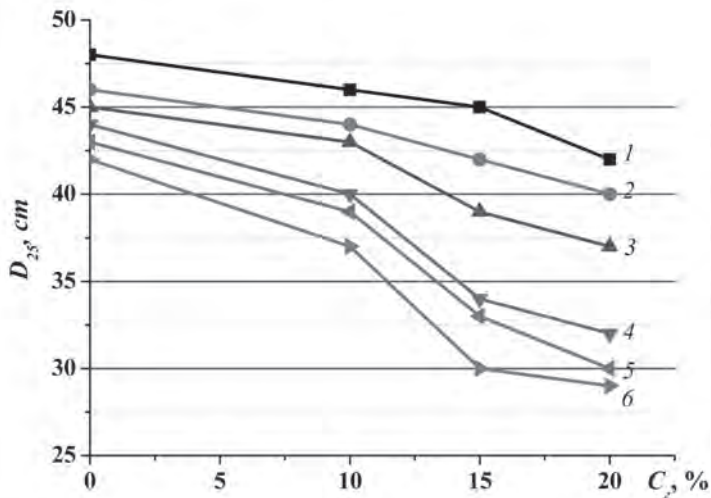
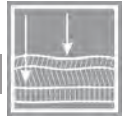


Рис. 3. Залежність дуктильності D_{25} від вмісту гудрону C_2 для БМП на основі різних марок дорожніх бітумів: 1; 2; 3 – БНД 40/60 при загальному вмісті модифікаторів 5 %; 4 %; 3 % відповідно; 4; 5; 6 – БНД 60/90 при загальному вмісті модифікаторів 5 %; 4 %; 3 % відповідно

Це свідчить про утворення більш структурованого БМП при підвищенні вмісту полімеру. Збільшення вмісту гудрону також призводить до зменшення показника P_{25} . Гудрон є пластифікатором, тому підвищення вмісту гудрону забезпечує більш рівномірний розподіл полімерів і сприяє утворенню більш структурованого БМП.

Глибина проникнення голки при 0°C (пенетрація P_0) є менш чутливою до складу досліджених БМП, проте спостерігаються аналогічні закономірності впливу складу на показники P_0 . Для серії досліджених БМП цей показник знаходиться в межах від $(18,0 \cdot 0,1)$ мм до $(22,0 \cdot 0,1)$ мм.

Дуктильність БМП при 25°C (D_{25}) збільшується зі збільшенням загального вмісту модифікатора (рис. 3), що пояснюється головним чином збільшенням вмісту термоеластопласту.

Зменшення показника D_{25} при підвищенні вмісту гудрону підтверджує висновок щодо утворення більш структурованого БМП при підвищенні кількості пластифікатора. Найбільш інтенсивно цей ефект проявляється для БМП на основі менш в'язкого БНД 60/90, де максимальне зниження показника D_{25} відносно вихідного бітуму становить ~ 70 см, тоді як для БНД 40/60 таке зниження становить 15 см. Таким чином, модифікація полімерами і пластифікатором менше впливає на розтяжність бітуму з більш жорсткою структурою (БНД 40/60).

Всі досліджені зразки БМП характеризуються достатньою – не нижче ніж 5 см – дуктильністю при 0°C (D_0), що свідчить про тріщиностійкість БМП і їх стійкість до впливу низьких температур. Найбільш високими значеннями D_0 характеризуються зразки

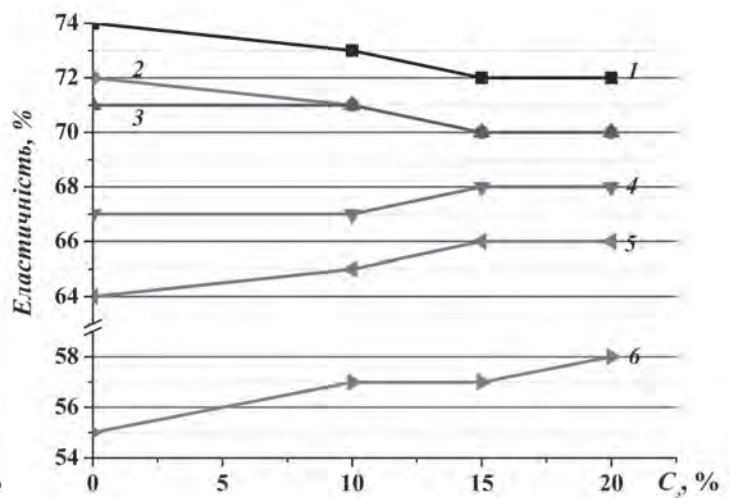


Рис. 4. Залежність еластичності від вмісту гудрону C_2 для БМП на основі різних марок дорожніх бітумів: 1; 2; 3 – БНД 40/60 при загальному вмісті модифікаторів 5 %; 4 %; 3 % відповідно; 4; 5; 6 – БНД 60/90 при загальному вмісті модифікаторів 5 %; 4 %; 3 % відповідно

БМП на основі БНД 60/90 при вмісті гудрону 15 %: 8 см і 18 см при загальному вмісті модифікаторів 5 % і 3 % відповідно.

Найбільш значущим ефектом модифікації є еластичність БМП, яка відсутня у вихідних бітумів і гудрону. Цей показник прямо залежить від вмісту термоеластопласту (рис. 4).

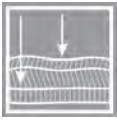
Еластичність матеріалу пов'язана з його здатністю чинити опір розтягненню, тому еластичність БМП на основі бітуму з більш жорсткою структурою (БНД 40/60) значно перевищує ці показники для БМП на основі БНД 60/90. Для БМП на основі БНД 60/90 спостерігається пряма залежність еластичності від вмісту гудрону (4; 5; 6 рис. 4), у той час як для БМП на основі БНД 40/60 ця залежність є зворотною.

Доцільним є припущення, що для БМП на основі менш в'язкого БНД 60/90 таким чином проявляється зміцнення полімерної сітки внаслідок її орієнтації при розтягненні; збільшення вмісту пластифікатора сприяє цьому процесу і призводить до підвищення еластичності.

Визначення зміни властивостей БМП після прогріву згідно з вимогами [1] показало, що вміст полімерів – за умов еквівалентності інших складових – не впливає на відповідні показники. Отримані результати свідчать також про позитивний вплив гудрону на стійкість БМП до прогріву.

У табл. 2 наведено характеристики БМП з максимальним для даної серії досліджень вмістом гудрону, які відповідають вимогам [1].

БМП з наведеними у табл. 2 характеристиками згідно з [1] належать до бітумів, модифікованих полімерами, марки БМП 40/60-56.



Характеристики досліджених БМП, які відповідають вимогам [1]

Показник, одиниця вимірювання	Склад БМП з розрахунку на загальну масу в'язучого		
	76,0 % БНД 60/90; 19,0 % гудрону; 2,5 % ПЕ _{вт} ; 2,5 % СБ _{ст}	77,0 % БНД 40/60; 19,0 % гудрону; 2,0 % ПЕ _{вт} ; 2,0 % СБ _{ст}	76,0 % БНД 40/60 19,0 % гудрону; 2,5 % ПЕ _{вт} ; 2,5 % СБ _{ст}
Глибина проникнення голки (пенетрація), × 0,1 мм: - при температурі 25 °С - при температурі 0 °С	55 22	44 19	42 18
Температура розм'якшення за методом кільця і кулі, °С	58	60	62
Розтяжність (дуктильність), см: - при температурі 25 °С - при температурі 0 °С	42 9	40 7	32 5
Еластичність при 25 °С, %	72	70	72
Зчеплюваність з поверхнею гранітного щебеню, бали	5	5	5
Зміна властивостей після прогріву: - зміна маси, % - зміна температури розм'якшення, °С - залишкова пенетрація, %	0,1 + 3 80	0,1 + 3 82	0,1 + 3 84

Висновки

Дослідження властивостей бітумних в'язучих, модифікованих вторинним поліетиленом і стирол-бутадієновим сополімером з частковим заміщенням бітуму нафтовим гудроном показали, що введення гудрону в кількості 25 % від маси бітуму при загальному вмісті модифікаторів 5 % дозволяє отримувати бітумні в'язучі марки БМП 40/60-56, придатні для застосування за найбільш важких умов експлуатації в усіх дорожньо-кліматичних зонах України.

Основою таких в'язучих є окиснений бітум поширених марок БНД 40/60 або БНД 60/90 і сировина для виробництва окиснених бітумів – нафтовий гудрон.

Завдяки адитивному впливу полімерів і впливу пластифікатора (гудрону) високий ефект від комплексної модифікації досягається при значно меншому вмісті дорогого термоеластопласту – порівняно з окремою модифікацією термоеластопластом.

Часткове заміщення бітуму гудроном надає певні можливості для зниження собівартості БМП і підвищення економічного ефекту від його застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. ДСТУ Б В.2.7–135:2007. Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.
2. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве // Под общей ред. Золотарева В.А. – Харьков, 2003. – 228 с.
3. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. Учебное пособие. – М.: ЗАО “ЭКОН-ИНФОРМ”, 2004. – 510 с.
4. Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders // Construction and Building Materials. – 2007. – Vol. 21. – P. 66 – 72.
5. Bredael P. US Pat. № 5558703. Bituminous compositions. – 1996. – 5 pp. (Full description on: <http://www.freepatentsonline.com>).
6. Stuart R.K., Presley J.L., Grzybowski R.F. US RE Pat. № 42165E. Modified Asphalt Compositions. – 2011. – 12 pp. (Full description on: <http://www.freepatentsonline.com>).
7. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства // Автомобильные дороги: Обзорная информация. – Выпуск 4. – М.: ГП “Информавтодор”, 2004.