

УДК 691.16:625.06

• © С.В. Кішинський, начальник відділу ДБМіК (ДП “ДерждорНДІ”)

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКАЦІЇ БІТУМІВ КОМПОЗИЦІЙНОЮ ДОБАВКОЮ ПОЛІДОМ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Анотація. Викладено результати досліджень із підвищення ефективності модифікації бітумів композиційною полімерною добавкою на основі вторинного поліетилену. Поставлене завдання вирішене шляхом удосконалення складу та технології приготування модифікатора. Був дещо зменшений вміст вторинного поліетилену ($PE_{вт}$) (з 60 – 70 % до 50 %), збільшено вміст латексу (з 20 – 30 % до 40 – 50 %), замінено пластифікатор, вміст якого варіювався від 0 % до 10 %. Розглядався варіант заміни латексу на таку ж кількість термоеластопласту типу SBS Kraton D 1192A та терполімер Elvaloy 4170. Бітуми, що вміщують композиційну добавку удосконаленого складу, відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-135 і за своїми властивостями не поступаються бітумам, модифікованим більш дорогими полімерними модифікаторами. Рациональний вміст полімерної композиційної добавки в бітумі становить 3 – 4 %.

Ключові слова: бітум, вторинний поліетилен, латекс, полімерний композиційний модифікатор, пластифікатор, терполімер, термоеластопласт, теплостійкість, температура, еластичність.

Аннотация. Изложены результаты исследований по повышению эффективности модификации битумов композиционной полимерной добавкой на основе вторичного полиэтилена. Поставленная задача решена путем совершенствования состава и технологии приготовления модификатора. Было несколько уменьшено содержание вторичного полиэтилена ($PE_{вд}$) (с 60 – 70 % до 50 %), увеличено содержание латекса (с 20 – 30 % до 40 – 50 %), заменен пластификатор, содержание которого варьировалось от 0 % до 10 %. Рассматривался вариант замены латекса на такое же количество термоэластопласта типа SBS Kraton D 1192A и терполимер Elvaloy 4170. Битумы, содержащие композиционную добавку усовершенствованного состава, соответствуют требованиям ДСТУ Б В.2.7-135 и по своим свойствам не уступают битумам, модифицированным более дорогими полимерными модификаторами. Рациональное содержание полимерной композиционной добавки в битуме составляет 3 – 4 %.

Ключевые слова: битум, вторичный полиэтилен, латекс, полимерный композиционный модификатор, пластификатор, термоэластопласт, терполимер, теплостойкость, температура, эластичность.

Annotation. Herein the results of the research on the effectiveness of polymer bitumen modification using composite polymer additive based on secondary polyethylene are presented. The assigned task is solved by improving the composition and technology of modifier preparation. The content of secondary polyethylene (PE_{se}) was slightly reduced (from 60 – 70 % to 50 %), and latex content was increased (from 20 – 30 % to 40 – 50 %), plasticizer was replaced which content varied from 0 % to 10 %. The option of replacing latex with the same quantity of thermoplastic elastomer of SBS Kraton D 1192A type terpolymer Elvaloy 4170 was considered. Bitumen containing composite additive of improved composition meet the requirements of State Standard “ДСТУ Б В.2.7-135”, and its properties are highly competitive if compared with the bitumen modified using more expensive polymer modifiers. Rational content of polymer composite additive in bitumen is 3 – 4 %.

Key words: bitumen, secondary polyethylene, latex, polymer composite modifier, plasticizer, thermoplastic elastomer, terpolymer, thermal resistance, temperature, elasticity.

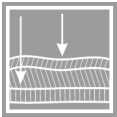
Вступ

За своїми природними властивостями бітум не може повністю задовольнити вимоги, що висуває до нього робота покриттів під дією сучасних транспортних навантажень в сукупності з несприятливими погодними умовами.

Бітум – термопластичний матеріал. Тому при підвищенні температури він розм’якшується і на покриттях влітку під дією транспорту утворюються колії.

При низьких температурах бітуми стають твердими та крихкими. Це призводить взимку до утворення на покриттях низькотемпературних тріщин. Внаслідок невеликої когезійної міцності та відсутності у бітумів пружних властивостей на покриттях від тривалих транспортних навантажень при помірних та низьких температурах з часом виникають так названі “втомлювальні” тріщини.

Бітуми мають вибіркочувальну адгезійну здатність і погано прилипають до мінеральних матеріалів



кислих гірських порід, які складають більше 90 % кам'яних матеріалів, що використовуються в дорожньому будівництві. Вода відшаровує бітумну плівку від мінеральної поверхні. Незв'язаний щебінь виноситься за колесами і на покриттях з'являються вибоїни та ями.

Зазвичай виникнення та розвиток пошкоджень покриттів є багатофакторним процесом. При цьому різні фактори можуть підсилювати дію один одного, прискорюючи процес руйнування.

Так при слабкій адгезії бітуму до мінерального матеріалу утворення тріщин, а також замерзання в них води провокує утворення вибоїн, а збільшення кількості циклів "заморожування-відтаювання" значно прискорює цей процес.

Для того, щоб підвищити довговічність покриттів, необхідно змінити поведінку бітумів. Досягти цього можна шляхом модифікації бітумів полімерами.

Сьогодні у світі в дорожньому будівництві використовують 15 млн. т. бітумів, з них модифікують полімерами біля 15 %.

Серед полімерних модифікаторів 70 % складають термоеластоласти на основі сополімерів стиролу та бутадієну (СБС, СБ, СБР, БР). Інші 30 % припадають на терполімери, латекси типу СБР, термоласти типу ЕВА та поліолефіни.

Висока популярність термоеластоластів пов'язана з тим, що вони діють комплексно, надаючи бітумам одночасно підвищеної міцності та теплостійкості, високої еластичності (пружності), покращених низькотемпературних характеристик [1].

Постановка проблеми та актуальність дослідження

Головною причиною, що стримує широке розповсюдження модифікованих бітумів (БМП), є висока вартість полімерів, ціна яких за останні 3 роки зросла у 2 рази.

Ефективним рішенням проблеми є часткова заміна дорогого полімерного модифікатора більш дешевим, який міг би замінити його за певними напрямками дії. Зрозуміло, що співвідношення полімерів і вміст їх у бітумі повинні бути такими, щоб задовольняти усі поставлені вимоги до модифікованого бітуму.

Із дешевих неспеціалізованих полімерних добавок, що виробляються в Україні, єдиним, здатним до суміщення з бітумами (при певних умовах), є поліетилен високого тиску (ПЕ). ПЕ підвищує в'язкість та теплостійкість бітумів [2, 3]. Можливість використання поліетилену для поліпшення властивостей бітуму підтверджується тим, що він є основою для створення модифікаторів типу терполімерів та термоластів: етилен-вініл-ацетатів (ЕВА), етилен-бутил-акрилатів (ЕБА), інших видів поліолефінів тощо [1].

Більш придатними для модифікації бітумів є відходи ПЕ. При аналогічному впливі на властивості

бітумів та асфальтобетонів вони набагато дешевші і краще суміщаються внаслідок часткової деструкції, яка відбувається при експлуатації виробів з ПЕ [4]. Недоліками відходів ПЕ є їх неоднорідність та забрудненість, що вимагає попередньої підготовки: сортування, миття, подрібнення (агломерація) тощо.

Найбільш перспективним частковим замінником відомих модифікаторів є так званий вторинний поліетилен (ПЕ_{вт}).

ПЕ_{вт} – дешевий продукт переробки відходів виробів з ПЕ: сільськогосподарської плівки, плівкової тари, оболонки телефонного кабелю і одночасно він є сировиною для повторного виготовлення продукції.

Під час переробки відходи ПЕ піддаються додатковій термоокислювальній та механохімічній дії, що призводить до локальних розривів полімерних ланцюгів та зростання їх активності. Як результат, вторинний поліетилен краще суміщається з бітумом, ніж неперероблені відходи П_{вт} [4]. Вторинний поліетилен має вигляд крихт розміром 2...15 мм або гранул розміром 2...6 мм, що робить його більш технологічним, ніж відходи поліетилену. Вартість ПЕ_{вт} становить 10 – 12 грн/т проти 45 – 80 грн/т, як коштують спеціалізовані модифікатори.

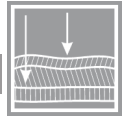
Враховуючи обмежений характер впливу ПЕ_{вт} на властивості бітумів (збільшує тільки їх в'язкість та температуру розм'якшення бітумів), автором було запропоновано додавання до нього мінімально необхідної кількості термоеластоластів або латексів для надання бітумам еластичності та поліпшення їх низькотемпературної поведінки. Виконані дослідження дозволили отримати композиційний полімерний модифікатор. Модифіковані ним бітуми відповідали вимогам ДСТУ Б В.2.7-135 [5].

Перевагами отриманої добавки були низька вартість, несхильність модифікованих нею бітумів до розшарування (на відміну від бітумів СБС) та більш короткий час модифікації порівняно з використанням терполімерів. У той же час за такими показниками як температура розм'якшення та еластичність бітуми із цією домішкою дещо поступались бітумам, модифікованим термоеластоластами типу СБС, латексами та терполімерами.

Аналіз публікацій

Роботи в напрямі зниження вартості модифікуючих компонентів за кордоном проводяться досить давно. Так, у Франції, Іспанії та інших західноєвропейських країнах відома практика комплексного застосування більш дешевих термоластів на основі поліетилену (ЕВА) та термоластів на основі типу СБС. При цьому останні додаються для підвищення температури розм'якшення та надання еластичності бітумам [1].

У [6] пропонується для покращення властивостей бітумів використовувати окислений поліетилен та латекси.



У Франції відходи поліетилену додають в асфальтобетони в кількості 0,4 – 1,0 % від маси мінеральної частини з метою армування сумішей, підвищення в'язкості в'язучого, заповнення порот мінерального остову. Як структуруюча добавка відходи поліетилену збільшують жорсткість та знижують термочутливість асфальтобетону при високих температурах, таким чином підвищуючи зсувостійкість покриттів [1, 6, 7].

Компанія Iterchimica (Італія) розробила і пропонує для модифікації асфальтобетону добавку Superplast, яка є аморфним поліолефіном. Випробування показали, що введення Superplast суттєво покращує фізико механічні характеристики асфальтобетону [8].

Домішка Honeywell Titan 7686 (компанія Honeywell) створена на основі окисованого поліетиленового воску і пропонується як для самостійкої, так і для “гібридної” модифікації бітумів разом з термоеластопластами типу СБС або гумовою крихтою. Рекомендований вміст полімерних компонентів становить Honeywell Titan 7686 – 0,8 %, СБС – 2,0 %. Тобто їх сукупний вміст менше ніж рекомендований вміст самого СБС (3,0 %), а ефект вище (за даними виробника) [9].

У [10] пропонується готувати модифіковану асфальтобетонну суміш шляхом перемішування мінеральної частини з бітумом та модифікаторами, які належать до двох груп речовин: перша – стирол-бутадієнові або стирол-ізопренові полімери, рецикльовані шини чи любі їх суміші та друга, в яку входять поліолефіни, поліетилен терфталат або їх суміші.

В іншому патенті [11] наведений склад модифікованого бітуму, де в ролі модифікаторів використовують окисований поліетилен, блок-сополімер стирол-бутадієн-стиролу та сірку.

М. Merfy, N. O'Mahony та інші [12] теж вивчали можливість використання сумішей різних відходів полімерів, у тому числі і П_{вт} для модифікації бітумів, але перевірялись лише зміни в'язкості та температури розм'якшення.

У ДерждорНДІ за участю автора була розроблена композиція, основу якої складав ПЕ_{вт}, до нього додавалась мінімально необхідна кількість більш ефективних спеціалізованих модифікаторів: термоеластопластів типу СБС марок Kraton D 1101, Calpren 501, ДСТ-30-01 та латексів – аніонного Butonal NS 104, катіонного Butonal NS 198. Для кращого суміщення як самих полімерів між собою так всієї композиції з бітумом додавались пластифікатори нафтового походження: нафтовий гудрон, пластифікатор шинний (ПШ-1), нафтові екстракти тощо.

Кращі результати вдалося досягти при використанні латексів серії Butonal. Виходячи з критерію мінімізації вартості продукту при одночасній відповідності модифікованого бітуму вимогам

ДСТУ Б В.2.7-135:2007 “Бітуми дорожні, модифіковані полімерами”, було прийнято таке співвідношення компонентів: ПЕ_{вт} від 60 % до 70 %, латексу – від 20 – 30 %, пластифікатора – 10 – 15 %. Така композиція отримала назву Полідом. Рациональний вміст композицій при цьому в бітумі становив 3 – 4 %, температура модифікації становила 180 – 190 °С, тривалість суміщення від 2 – 3 годин.

Враховуючи, що більш технологічним є використання композиції не з окремих компонентів, а як одного продукту, була розроблена технологія об'єднання компонентів і отримання полімерного модифікатора Полідом у вигляді крихт розплаву [13–17].

Мета і постановка завдання

З кожним роком суттєво зростають транспортні навантаження на дорожні покриття, що вимагає підвищення вимог до бітумів, модифікованих полімерами (БМП).

Разом із цим протягом останніх декілька років практично в два рази зросла вартість полімерних модифікаторів бітумів.

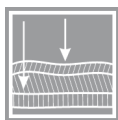
З'явилися нові марки модифікаторів бітумів, а також інші матеріали, що можуть бути використані при приготуванні композиційного модифікатора: термозбіжний поліетилен, індустриальні оливи, терполімер Elvaloy 4170, термоеластоласти Kraton D 1192 А та інші.

Ці фактори обумовили необхідність та надали можливість вирішити задачу з підвищення ефективності композиційного модифікатора бітумів шляхом оптимізації його складу та технології приготування.

Основна частина

Вихідні матеріали:

- вторинний поліетилен з відходів поліетилену ПЕ-158 та термозбіжного поліетилену ПЕ-153 виробництва компанії “Еко-втор-сервіс” (м. Київ);
- аніонний латекс Butonal NS 104 виробництва компанії BASF, отриманий від компанії “Міжнародна хімічна продукція” (м. Київ), Elvaloy 4170 виробництва компанії “DuPont” отриманий від компанії “Лакет” (м. Київ), Kraton D 1192 А виробництва компанії “Kraton Polymers”, отриманий від компанії “Астра” (м. Харків);
- пластифікатори – індустриальна олива, шинний пластифікатор (ПШ-1) виробництва ВАТ “Укртатнафта”, отримані від компанії “Баркор” (м. Київ);
- композиційний полімерний модифікатор бітуму на основі вторинного поліетилену з мінімально можливим вмістом латексу Butonal NS 104 (Полідом 1);
- композиційний полімерний модифікатор бітуму на основі вторинного поліетилену вдосконаленого складу (Полідом 2);
- бітум БНД 90/130 виробництва Мозирського НПЗ (Білорусь).



Характеристики БМП з композиційним модифікатором Полідом 1

Назва показника	Значення показників			
	БНД 90/130	БМП з вмістом модифікаторів		
		3 % Полідом 1/1	3 % Полідом 1/2	3 % Латекс Butonal NS 104
1. Глибина проникнення голки (пенетрація), 0,1 мм за температури 25 °С за температури 0 °С	99 23	60 25	66 25	72 24
2. Температура розм'якшення за кільцем та кулею, °С	46	53	54	58
3. Розтяжність (дуктильність), см: 3.1 за температури 0 °С 3.2 за температури 25 °С	5,0 100	5,0 21	5,0 21	7,0 42
4. Еластичність за температури 25°С, %	–	56	57	68
5. Зміна властивостей після прогріття: 5.1 зміна температури розм'якшення, °С, 5.2 залишкова пенетрація, %	3 76	4 95	5 94	3 79
6. Температура крихкості, °С	–29	–27	–27	–28
7. Зчеплюваність із поверхнею щебеню, бали	2	3	3	4
8. Коєзія, МПа	0,077	0,140	0,136	–

Експериментальні дослідження

Для уточнення параметрів, за якими необхідно підвищити ефективність модифікатора Полідом 1, були проведені випробування бітумів, що вміщували 3 % добавки (вміст аналогічний стандартному вмісту термоеластопласта типу СБС). При цьому були розглянуті два склади Полідому 1. Перший склад (Полідом 1/1): ПЕ_{вт} – 65 %, латекс – 25 %, пластифікатор (ПШ-1) – 10 %. Другий склад (Полідом 1/2): ПЕ_{вт} – 60 %, латекс – 30 %, пластифікатор (ПШ-1) – 10 %.

Дані випробувань свідчать, що бітуми, модифіковані 3 % композиційного модифікатора двох складів, відповідають вимогам [5] і мають близькі властивості.

Модифікація Полідом 1 знижує пенетрацію бітуму при 25 °С з (99,0 · 0,1) мм до (60,0 – 66,0 · 0,1) мм, підвищує температуру розм'якшеності на 7 – 8 °С, надає еластичності до 57 % та збільшує зчеплення з 2 до 3 балів.

Разом з тим, порівняно з латексом Butonal NS 104 модифікація Полідом 1 менше підвищує температуру розм'якшеності, надає меншої еластичності та практично не збільшує розтяжність при 0 °С (при цьому вказані показники є близькими до нижньої границі вимог ДСТУ Б В.2.7-135).

Зважаючи на це, оптимізація складу та технології синтезу добавки були спрямовані на підвищення теплостійкості, збільшення пружності та поліпшення низькотемпературної поведінки в'язучого.

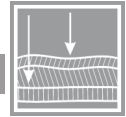
Вирішення поставлених завдань здійснювались шляхом:

- підбору компонентів модифікатора;
- підбору їх вмісту в модифікаторі;
- опрацювання режиму синтезу модифікатора.

Враховуючи вищевказане, дослідження з удосконалення складу модифікатора проводились в напрямку збільшення вмісту латексу та корегування кількості пластифікатора. Вивчались також як впливає на ефективність модифікатора заміна П_{вт} звичайного на П_{вт} термозбіжний. Замість шинного пластифікатора (ПШ-1), виробництво якого припинено, використовувалась індустріальна олива. Було випущено три дослідних партії композиційних модифікаторів різних складів.

Перша експериментальна партія (Полідом 2/1) мала такий склад: ПЕ_{вт} (вторинний поліетилен) – 50 %, латекс Butonal NS 104 – 40 % (або 37,5 % в перерахунку на суху речовину), пластифікатор 1–10 % і була приготовлена за такою технологією:

- розрідження латексу 40 % води при температурі 80 °С;
- введення в латекс пластифікатора та їх перемішування;
- завантаження в агломератор ПЕ_{вт}, його перемішування та нагрів за рахунок тертя до 90 °С (початку злипання частинок);
- введення в ПЕ_{вт} суміші розрідженого латексу та пластифікатора з перемішуванням до випаровування води (початку злипання частинок полімерів);



Таблиця 2

Характеристики БМП з композиційним модифікатором та сукупністю його компонентів, отримані за результатами оптимізації складу модифікатора

Назва показника	БНД 90/130	БНД 90/130+3 % композиційного модифікатора Полідом 2 різних складів			Склад 2/2, сукупність компонентів	Склад 2/3, сукупність компонентів
		2/1	2/2	2/3		
1. Глибина проникнення голки (пенетрація), 0,1 мм за температури 25 °С за температури 0 °С	99 23	74 26	77 29	72 26	75 29	70 23
2. Температура розм'якшення за кільцем та кулею, °С	46	56	55	57	57	56
3. Розтяжність (дуктильність), см: 3.1 за температури 0 °С 3.2 за температури 25 °С	5 100	6 22	5 20	6,5 20	5 27	5 26
4. Еластичність за температури 25 °С, %	–	64	66	64	64	64
5. Зміна властивостей після прогріття: 5.1 зміна маси, % 5.2 зміна температури розм'якшення, °С, 5.3 залишкова пенетрація, %	0,60 3,0 76	0,68 10 66	0,68 2 87	0,60 3 92	0,68 5 80	0,60 6 86
6. Температура крихкості, °С	–29	–29	–29	–28	–28	–28
7. Зчеплюваність із поверхнею гранітного щебеню, бали	2	4	4	4	4	4

• вивантаження композиційного модифікатора Полідом 2/1.

При випуску другої експериментальної партії (Полідом 2/2) термозбіжний ПЕ_{вт} був замінений на звичайний вторинний поліетилен. Технологія приготування відрізнялась від попередньої відсутністю стадії розрідження латексу водою і як наслідок більш швидким випаровуванням води з латексу в останній технологічній операції.

У складі третьої партії (Полідом 2/3) був відсутній пластифікатор і вміст компонентів складав: суміш звичайного та термозбіжного ПЕ_{вт} – 50 %, латекс Butonal NS 104 – 50 % (або 42 % в перерахунок на суху речовину).

Були проведені дослідження бітуму БНД 90/130 Мозирського НПЗ, модифікованого 3 % Полідому 2/1, 2/2 та 2/3, а також сукупністю його компонентів. Бітум перемішувався з модифікаторами 2 години за температури 195–200 °С. Досліджувались бітуми, модифіковані сукупністю компонентів Полідому 2/1-2/2 та Полідому 2/3 із загальним вмістом 3 %. Модифікація відбувалася за такою технологією:

• введення ПЕ_{вт} в бітум та його перемішування за температури 160-170 °С протягом 2 годин;

• введення латексу та його перемішування з бітумом протягом 2 годин за температури 170-180 °С.

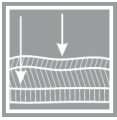
Результати випробувань наведені у табл. 2.

Порівняно з модифікатором попереднього складу (Полідом 1) модифікатор Полідом 2 усіх

трьох складів дозволяє отримати БМП з кращими фізико-механічними характеристиками. При модифікації не так різко знижується пенетрація при 25 °С (на (22,0 – 27,0 · 0,1) мм проти (33,0 – 39 · 0,1) мм). Модифікатори удосконаленого складу надають бітумам більшої теплостійкості (температура розм'якшення підвищується в середньому на 10 °С проти 7 °С і сягає 56 – 57 °С), еластичність становить 64 – 66 % замість 56 – 57 %. Зважаючи на суттєве підвищення в'язкості, стабільність температури крихкості та збільшення розтяжності при 0 °С свідчать про поліпшення низькотемпературних характеристик БМП. З 2 до 4 балів підвищилась адгезійна здатність в'язучого.

БМП з Полідомом 2/3 порівняно з Полідомом 2/1 – 2/2, характеризується дещо нижчою пенетрацією при 25 °С і підвищеною теплостійкістю, що може бути пов'язано з відсутністю впливу пластифікатора. Поряд з цим БМП з Полідомом 2/3 характеризується також збільшеною розтяжністю при 0 °С, що вказує на його підвищену тріщиностійкість і покращені низькотемпературні властивості. Це дозволяє зробити висновок про можливість виключення пластифікаторів зі складу композиційного модифікатора при модифікації бітумів БНД 90/130 з показником P₂₅ більше ніж (90·0,1) мм.

Властивості бітумів, модифікованих сукупністю компонентів, практично такі ж як і у бітумів, модифікованих Полідомом 2.



Таблиця 3

Характеристики БМП, що вміщує Kraton D 1192A та композицію 1,5 % ПЕвт+1,5 % Kraton D, приготовлених за різних температур

Назва показника	Значення показників				
	БНД 90/130	БМП з вмістом модифікаторів			
		1,5 % Kraton D 1192A	3 % Kraton D 1192A	1,5 % ПЕвт,+ 1,5 % Kraton D 1192A	
		180-190 °С, 1,5 год	180-190 °С, 1,5 год	170-180 °С, 2 год	180-190 °С, 1,5 год
Глибина проникнення голки (пенетрація), 0,1 мм					
• за температури 25 °С	99	73	58	67	56
• за температури 0 °С	23	27	23	21	22
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	53	60	53	58
Розтяжність (дуктильність), см:					
• за температури 0 °С	5	4,5	6	5	6
• за температури 25 °С	100	26	23	23	27
Еластичність, %	–	65	82	55	55
Зміна властивостей після прогріву:					
• зміна маси	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6
• зміна температури розм'якшення, °С,	+3	+2	+2	+3	+3
• залишкова пенетрація, %	76	76	82	75	78
Температура крихкості	– 29	– 29	– 28	– 28	– 27

Були також проведені дослідження з оптимізації складу композиційною модифікатора шляхом заміни латексу Butonal NS 104 на термоеластопласт типу СБС Kraton D 1192A. З урахуванням того, що загальний вміст модифікатора становить 3 % і найкращі результати випробувань отримані з Полідомом 2/3 (50 % ПЕ_{вт} + 50 % латексу), був прийнятий такий компонентний склад: ПЕ_{вт} – 1,5 % та Kraton D 1192 А – 1,5 %. Відповідно до специфікації компанії виробника Kraton D 1192A має порошкоподібний вид і містить модифікований серединний бутадієновий блок, що забезпечує більш низьку в'язкість БМП і кращу сумісність бітуму з полімером.

Процес модифікації відбувався за двома схемами: за температури 170–180 °С протягом 2 годин, при 180–90 °С протягом 1,5 години. Результати випробувань наведені у **табл. 3**.

Випробування показали, що оптимальна температура суміщення лежить в межах 180–190 °С. Усі БМП, які отримані за цих температур, відповідають вимогам [5].

При цьому модифікований бітум має найвищу температуру розм'якшеності (58 °С), найбільшу еластичність (55 %) та розтяжність при 25 °С (27 см).

Збільшення розтяжності при 0 °С та лише на 2 °С вища температура крихкості при значно більшій в'язкості (пенетрація при 25 °С знизилась на (43 · 0,1) мм) свідчать про покращення низькотем-

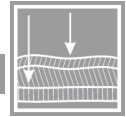
пературної поведінки в'язучого в результаті модифікації.

Слід зазначити, що при додаванні 1,5 % ПЕ_{вт} до 1,5 % Kraton D1192A суттєво підвищується температура розм'якшення (з 53 °С до 58 °С), але при цьому дещо падає еластичність (з 65 % до 60 %). Інші показники практично не змінюються. Якщо ж порівнювати БМП з 3 % Kraton D1192A і БМП з 1,5 % ПЕ_{вт} + 1,5 % Kraton D 1192A, то останній програє першому, тільки за показником еластичності (55 % проти 82 %).

Також досліджувались бітуми, модифіковані композицією, в якій латекс був замінений терполімером Elvaloy 4170. Elvaloy 4170 належить до реакційноздатних еластомерних терполімерів і за хімічною структурою являє собою етиленовий ланцюг з приєднаними до нього функціональними групами бутілакрилату і гліцидилметакрилату.

Доцільність проведення таких досліджень ґрунтувались на факті спорідненості хімічної будови Elvaloy 4170 і ПЕ_{вт} з точки зору наявності етиленових ланцюгів.

За результатами попередніх досліджень Elvaloy 4170 ефективно діяв при вмісті ≈ 1 %. Тому були розглянуті дві модифікуючі композиції: 2,4 % ПЕ_{вт} + 0,6 % Elvaloy 4170 та 2,2 % ПЕ_{вт} + 0,8 % Elvaloy 4170. Для порівняння також були випробувані бітуми, що вміщували 0,6 % та 0,8 % Elvaloy 4170. Модифікація бітуму виконувалась за температури (190 – 200 °С) протягом 2 годин при одночасному



Таблиця 4

Характеристики БМП, що вміщує Elvaloy 4170 та композиції ПЕ_{вт} + Elvaloy 4170

Назва показника	БНД 90/130	Значення показників БМП			
		0,6 % Elvaloy 4170	0,8 % Elvaloy 4170	2,4 % ПЕ _{вт} , 0,6 % Elvaloy 4170	2,2 % ПЕ _{вт} , 0,8 % Elvaloy 4170
Глибина проникнення голки (пенетрація), 0,1 мм					
• за температури 25 °С	99	85	85	55	59
• за температури 0 °С	23	15	15	25	28
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	52	53	64	64
Розтяжність (дуктильність), см:					
• за температури 0 °С	5	5	5	4	4
• за температури 25 °С	100	62	52	9	11
Еластичність, %	–	65	75	19	25
Зміна властивостей після прогріву:					
• зміна маси, %	0,6	–	–	0,6	0,6
• зміна температури розм'якшення, °С	+3	3	3	+2	+2
• залишкова пенетрація, %	76	75	70	78	76
Температура крихкості, °С	–29	–27	–27	–27	–27

введенні полімерів. Як свідчать результати випробувань (табл. 4), значення показників властивостей обох БМП, що вміщували ПЕ_{вт} та Elvaloy 4170, ідентичні або близькі.

При модифікації інтенсивно знижується пенетрація при 25 °С (з 99,0 мм до 55,0–59,0 мм). Температура розм'якшення підвищується вище ніж при використанні латексу (з 46 °С до 64 °С), температура крихкості підвищується лише на 2 °С, що при суттєвому збільшенні в'язкості в'язучого свідчить про поліпшення його низькотемпературної поведінки. Тоді як БМП практично не має еластичності (19 – 25 %), тоді як модифікація одним лише Elvaloy 4170 (0,6 %) надає в'язучому високій еластичності (65 %).

Основними напрямками підвищення ефективності композиційного полімерного модифікатора Полідом, були зростання температури розм'якшення та еластичності БМП. В порівнянні з Полідомом, що вміщував мінімально можливу кількість латексу (Полідом 1), Полідом вдосконаленого складу (Полідом 2), менше знижує пенетрацію бітуму при 25 °С, але при цьому надає йому значно вищої температури розм'якшення та більшої еластичності (рис. 1–3).

Практично за всіма показниками (окрім розтяжності при 25 °С) бітуми, модифіковані Полідом 2 близькі до бітумів, що вміщують таку ж кількість (3 %) латексу Butonal NS 104.

Варто зазначити, що бітум, модифікований 1,5 % ПЕ_{вт} + 1,5 % Kraton D1192A, за своїми властивостями поступається БМП, що вміщує 3 % Полідому 2. При значно меншій в'язкості (пенетрація при 25 °С становить (77,0·0,1) мм проти (56,0·0,1) мм),

останній має фактично однакову температуру розм'якшення (57 °С і 58 °С) та значно вищу еластичність (66 % проти 55 %). Якщо ж порівнювати дію суміші з 1,5 % ПЕ_{вт} + 1,5 % Kraton D1192A з вмістом 3 % Kraton D1192A, то при однакових температурах розм'якшення БМП, різниця їх в еластичності є ще більшою (55 % проти 82 %) (рис. 1–3).

Використання в ролі другого компоненту в Полідом Elvaloy 4170 надає БМП найвищу температуру розм'якшення, але в'язуче не набуває еластичності і за цим показником не відповідає вимогам [5]. Такий висновок не остаточний і робота з оптимізації технологічних параметрів суміщення цих двох полімерів продовжується (рис. 1–3).

Висновки

З метою зниження вартості модифікованих бітумів був розроблений композиційний полімерний модифікатор на основі вторинного поліетилену (ПЕ_{вт}) Полідом.

Перший варіант модифікатора (Полідом 1) мав такий склад: ПЕ_{вт} – від 60 % до 70 %, латекс Butonal NS 104 або термоеластоласти типу СБС – від 20 % до 30 % та пластифікатор нафтового походження для кращого суміщення компонентів та зниження жорсткості БМП (ПШ-1, нафтові, екстракти, індустріальні оливи) – 10 – 15 %. Бітуми, модифіковані Полідом 1, відповідають вимогам [5].

Підвищення вимог до модифікованих бітумів, що обумовлено збільшенням транспортних навантажень на покриття та різке зростання вартості полімерних модифікаторів, зробили актуальним питання удосконалення полімерного композиційного модифікатора. Із цією метою проведені дослідження з підбору компонентів, визначення їх

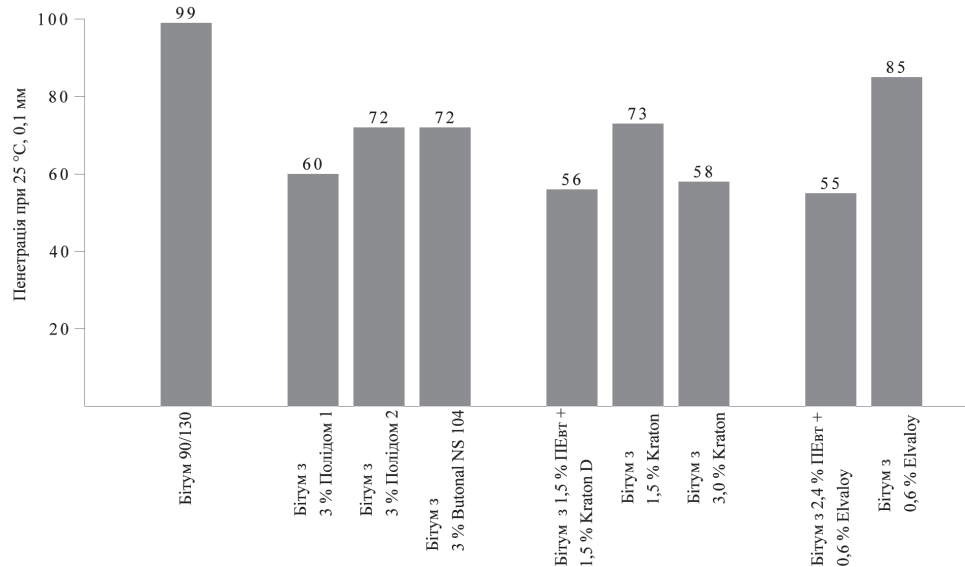
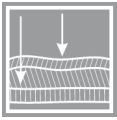


Рис. 1. Пенетрація при 25 °С вихідного бітуму БНД 90/130 та бітумів, модифікованих різними полімерними добавками

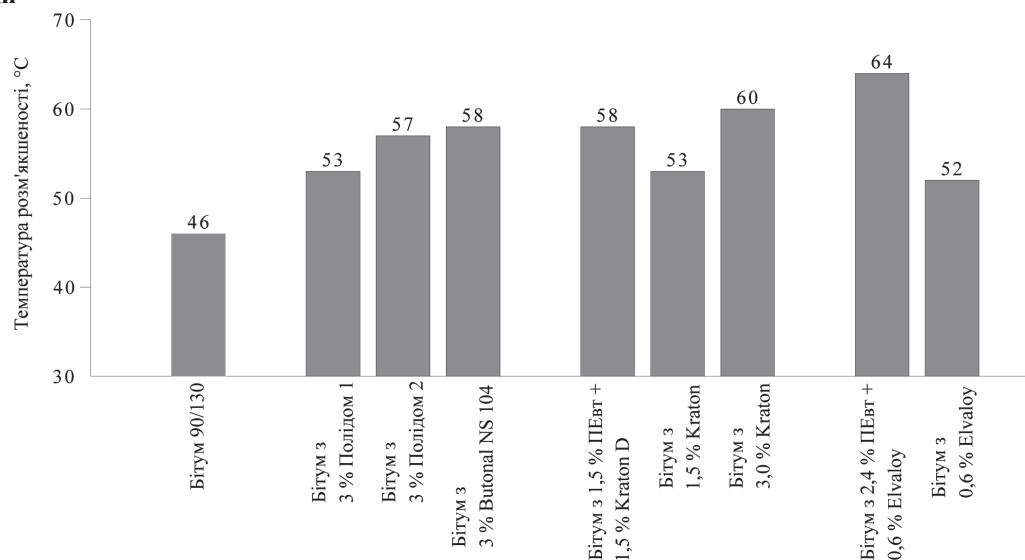


Рис. 2. Температура розм'якшеності при 25 °С вихідного бітуму БНД 90/130 та бітумів, модифікованих різними полімерними добавками

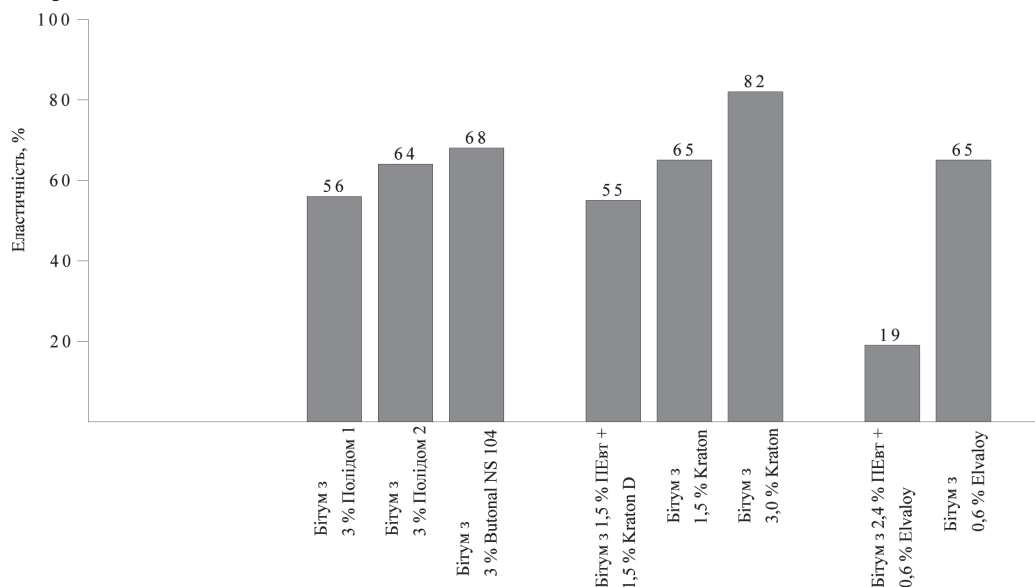
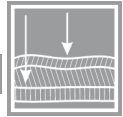


Рис. 3. Еластичність бітумів, модифікованих різними видами добавок



вмісту, оптимізації технологій отримання модифікатора та його суміщення з в'язучим.

Опрацьовані три варіанти приготування композиційного модифікатора. Варіювались вид ПЕ_{вт} (з відходів термозбіжного поліетилену ПЕ-153 та звичайного ПЕ-158), вміст латексу та пластифікатора.

Результати досліджень показали зростання ефективності модифікатора при усіх трьох варіантах приготування. Бітуми, модифіковані Полідомом 2 усіх складів, відповідають вимогам [5]. Визначено склад удосконаленого модифікатора: ПЕ_{вт} – 50 %, латекс Butonal NS 104 – від 40 % до 50 %, пластифікатор (індустріальна олива) до 10 %.

Децю кращі результати отримані при такому складі ПЕ_{вт} – 50 %, латекс – 50 %. Модифікатор вдосконаленого складу (Полідом 2) в порівнянні з попереднім менше змінює penetрацію бітумів при 25 °С. При цьому отримані модифіковані бітуми відзначаються підвищеною температурою розм'якшеності, збільшеною еластичністю та поліпшеними низькотемпературними характеристиками.

Рекомендований вміст композиційного модифікатора становить 3–4 %. Температура модифікації – 190–195 °С, тривалість суміщення 2 години.

Була перевірена можливість використання замість латексу термоеластопласту типу СБС Kraton D1192A та терполімеру Elvaloy 4170.

Встановлено, що Kraton D1192A може бути альтернативою латексу Butonal NS 104. БМП, що вміщує 1,5 % ПЕ_{вт} + 1,5 % Kraton D1192A, відповідає вимогам [5], але він за еластичністю дещо поступається БМП, до складу модифікатора якого входить латекс.

Заміна латексу на Elvaloy 4170 хоча і дозволяє отримати БМП з найбільшою температурою розм'якшеності, але за еластичністю БМП не відповідає вимогам [5].

Таким чином залежно від вимог, які практика дорожнього будівництва ставить перед композиційним полімерним модифікатором Полідом (мінімізація його вартості для доріг з помірною інтенсивністю руху, або максимальна ефективність для доріг вищих технічних категорій), склад добавки може варіюватись як номенклатурою компонентів (типу СБР або термоеластоласти типу СБС, різні види пластифікаторів), так і за їх вмістом: ПЕ_{вт} – від 50 % до 70 %, латекс або СБС – від 25 % до 50 %, пластифікатор до 15 %.

Температура модифікації становить 180–190 %, час суміщення 2–3 години і залежно від складу Полідом підбираються в лабораторії.

Подальшими напрямками досліджень мають бути: вивчення впливу природи бітумів на ефективність модифікації Полідомом, визначення стабільності (розшарування та старіння) БМП при зберіганні за технологічних температур, випробування БМП нестандартними методами, порівняльний аналіз властивостей бітумів, модифікованих

різним вмістом Полідому удосконаленого складу та іншими полімерними модифікаторами, а також дослідження впливу модифікатора Полідом на властивості асфальтобетонів.

Впровадження більш дешевого полімерного композиційного модифікатора на основі вторинного поліетилену сприятиме розширенню використання БМП і, як наслідок, підвищенню довговічності дорожніх покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве // Всемирная дорожная ассоциация. Технический комитет "Нежесткие дороги" (Сб) / Пер. с франц. д. т. н. В.А. Золотарёва, Л.А. Беспалевой под общей ред. Золотарева В.А., Братчуна – Харьков: Издательство ХНАДУ, 2003. – 228 с.
2. Андрианова Г.П. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1974.
3. Бахтинов С.А. Модификация дорожных битумов полиэтиленом // Международный студенческий форум "Образование, наука, производство": Сб. тезисов докл. Ч.2. – Белгород, 2002. – С. 288.
4. Вторичное использование полимерных материалов. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
5. ДСТУ Б В.2.7-135. Будівельні матеріали. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.
6. P. Bense. Enrobes armes par dechets de matieres plastiques. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Fonts et Chaussees // n 128 – 1983.
7. Note d'Information SETRA Chaussees Dependances n° 28. Enrobes bitumineux renforces par addition de dechets plastiques // May – 1987.
8. Висновок ДП "ДерждорНДІ" щодо підтвердження придатності для застосування в дорожньому будівництві матеріалу – полімерної добавки Superplast виробництва "Iterchimica S.r.l" (Італія) для модифікації асфальтобетонних сумішей. – К. 2009.
9. Serji Amirkhanian, Ph.D. Asphalt Technologies, P.O.Box 33082, SC 29631; USA "Rheological properties of Rubberized Asphalt Binder with Polimers, January 31, 2010 (1st draft), March 20, 2011 (2nd draft).
10. Bredael P. US Pat. № 5558703. Bituminous compositions. – 1996. – 5 pp. (Full description on: <http://www.Freepatentonline.com>).
11. Stuart R.K., Presley J.L., Grzybowski R.F. US RE Pat. № 42165E (Reissued Patent) Modified Asphalt Compositions. – 2011. – 12 pp.
12. Merfy M., O'Mahony M. "Bitumens modified with recycled polymers" // Materials and Structures. – № 33. – 2000.
13. Кішинський С.В. Використання вторинного поліетилену для модифікації бітумів // Дороги і мости : Зб. наук. статей. – 2006. – Вип. 5. – С. 243 – 258.
14. Кішинський С.В. Поліпшення властивостей бітумів шляхом модифікації полімерною добавкою на основі вторинного поліетилену // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета : Сб. научн. трудов. – 2006. – Вып 34 – 35.
15. Кішинський С.В. Новий полімерний модифікатор бітумів Полідом на основі вторинного поліетилену // Дороги і мости : Зб. наук. статей. – 2008. – Вип. 8. – С. 149 – 153.
16. Кішинський С.В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – Вып. 40.
17. Кішинський С.В. Вплив комплексного модифікатора на основі вторинного поліетилену на властивості бітумів та асфальтобетонів // Матеріали міжнародній науково-технічній конференції, яка присвячена 80-річчю ХНАДУ та дорожньо-будівельного факультету. – Харків, 2010.