

УДК 691.34; 535.65

**М. А. СВИНАРЕВ**

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ  
СМОЛЫ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ ТИПА СБС НА СВОЙСТВА ЖИДКИХ  
ВЯЖУЩИХ**

Установлены оптимальные технологические параметры производства смоломаслополимерного вяжущего для производства цветных термопластбетонных, а именно: целесообразно совмещать полимер (3 % кротона Д 1101) с индустриальным маслом М1 ( $C_{25}^2 = 6,3$  с) или с М2 ( $C_{25}^2 = 134$  с) в лабораторной мешалке при температуре 160 °С в течение 5 минут с последующим введением нефтеполимерной смолы и перемешивать в течение 60 минут. При данной технологии смоломаслополимерное вяжущее в сравнении с подобным органическим вяжущим, которое приготовлено по технологической схеме (масло+полимер (время перемешивания 10–150 минут при температуре 160 °С) + нефтеполимерная смола (время перемешивания 20–30 минут при температуре 160 °С) характеризуется более высокими значениями условной вязкости в 1,54 раза, когезии на разрыв в 8 раз, когезией на сдвиг 1,57 раза, сцеплением с поверхностью стекла 98 %.

**полимер СБС, масло, нефтеполимерная смола, когезия, адгезия, органическое вяжущее, температура, условная вязкость**

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ**

При получении термопластичных вяжущих, модифицированных полимерами, необходимо обеспечить их однородность, характеризуемую стабильностью и сходимостью результатов показателей качества. Эта задача сводится к разработке технологии получения органических вяжущих для производства цветных холодных термопластбетонных смесей, установлению оптимального температурного режима приготовления и времени совмещения компонентов, определению влияния свойств составляющих на технологию совмещения и свойств самого вяжущего.

**АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

В настоящее время распространены две основные схемы получения дорожных вяжущих, модифицированных полимерными добавками. Первая схема предусматривает введение полимера непосредственно в битум в виде порошка или гранул, после чего производят их смешение до получения однородной массы. В соответствии со второй схемой полимер предварительно совмещают с пластификатором, после чего полученный раствор объединяют с модифицируемым битумом или пластификатор смешивают с битумом, а затем вводят в разжиженный битум полимер.

Детальное описание особенностей совмещения полимера непосредственно с матричным вяжущим при различных последовательностях введения компонентов в смеситель и температурных режимах дано в [1]. При рациональном сочетании компонентов и выборе соответствующей технологической схемы его приготовления предоставляется возможным регулировать свойства модифицированных вяжущих.

В [2] приведены сведения о влиянии времени перемешивания при температуре 185–195 °С в производственной мешалке планетарного типа битума БНД 90/130 с 3 % полимера Kraton D 1101. Увеличение времени перемешивания на протяжении 1,5–2,0 часов позволяло добиться стабильных значений пенетрации, температуры размягчения, эластичности.

Введение в битум раствора полимера в масле или гудроне согласно [3] приводит к ускорению процесса приготовления полимербитумного вяжущего, снижению температуры совмещения до 160 °С,

© М. А. Свиначев, 2013

формированию пространственной структурной сетки в системе при минимальном содержании полимера.

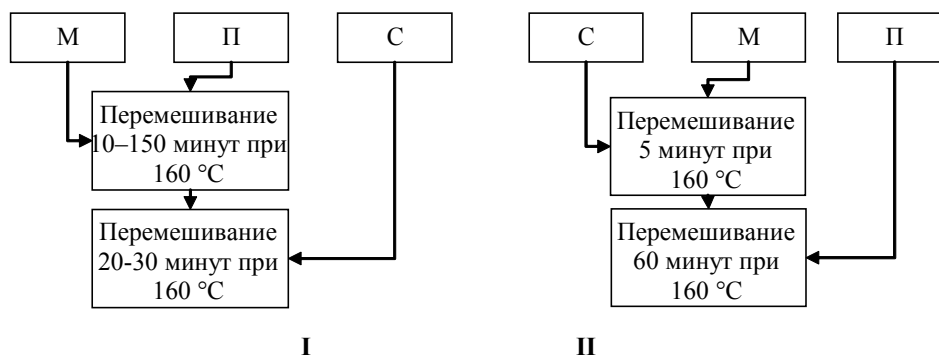
Подобную технологию используют при получении вяжущих для горячих цветных термопластбетонных смесей. Принципиальным их отличием от битумов, модифицированных непосредственно полимером (БМП), является необходимость совмещения трех компонентов: пластификатора, полимера и смолы [4]. Такая же технология приготовления вяжущего может быть использована и в случае цветного холодного пластбетона. При этом возможны две схемы смешения компонентов. Согласно первой смолу растворяют в масле, после чего вводят полимер. По второй схеме полимер совмещают с маслом, после чего полученным раствором пластифицируют смолу.

## ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установление влияния времени перемешивания и последовательности введения компонентов на свойства жидкого смоломаслополимерного вяжущего.

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Принятое для исследования вяжущее включает нефтеполимерную смолу, масло и полимер Kraton D-1101. Процентное соотношение смолы и масла в вяжущем принято близким 1:1. Добавка 3 % полимера, от суммарной массы смолы и масла, была достаточной для получения вяжущего необходимой консистенции. Поскольку распределение полимера в вяжущем в решающей степени зависит от его взаимодействия с пластифицирующим маслом, для исследования было принято два его вида: одно М1 с условной вязкостью по истечению  $C_{25}^2 = 63$  с, второе М2 с вязкостью  $C_{25}^2 = 134$  с. С учетом результатов исследования [3, 5] были приняты две схемы получения ЖСМПВ для обоих масел (рис.).



**Рисунок** – Схемы совмещения компонентов ЖСМПВ: I – предварительное объединение масла (М) с полимером (П), с последующим введением смолы; II – предварительное объединение смолы с маслом, с последующим введением полимера.

Первая схема предполагает совмещение масла с полимером в лабораторной мешалке при температуре 160 °С в течение 10–150 мин, последующее введение в раствор смолы и дополнительное перемешивание составляющих в течение 30 минут. Согласно второй схеме смолу пластифицируют маслом в течение 5 минут, после чего полученный раствор смешивают с полимером еще 60 минут при 160 °С.

Оценку качества полученных полимерных вяжущих производили по показателям: условной вязкости при истечении – ( $C_{60}^5$ ), когезии при плоскопараллельном сдвиге – ( $\tau$ ), когезия на раздир – ( $r$ ), и адгезия по сцеплению со стеклом – ( $C$ ).

Условную вязкость по истечению определяли по стандартной методике согласно ГОСТ 11503 [6]. Для определения когезии на сдвиг и раздир по методам, разработанным на кафедре ТДСМ ХНАДУ, использовали полимерные термостойкие полоски, между которыми распределяли вяжущее толщиной 200 мкм и площадью 8 см<sup>2</sup> [7].

Поверхность полосок в зоне нанесения вяжущего предварительно обезжиривали растворителем и обезвоживали спиртом. Распределение ЖСМПВ по пленке осуществляли при помощи прибора УПП-10. Склейку формировали выдерживанием между ограничителями толщины слоя под давлением 62,5 г/см<sup>2</sup> в течение 10 минут. Полученную таким образом склейку помещали в разрывную машину и, в зависимости от способа ее закрепления, испытывали на сдвиг или разрыв.

Адгезию жидких вяжущих определяли по стандартной методике ДСТУ Б В.2.7-81-98 с тем отличием, что вяжущее распределяли на приборе УПП-10 при температуре 100 °С, после чего выдерживали в шкафу при температуре 90 °С в течение 15 минут. Выдерживание в воде продолжалось на протяжении 25 минут при температуре 85 °С [8].

При приготовлении ЖСМПВ по первой схеме масло с полимером перемешивали 10, 30, 90, 150 минут при температуре 160 °С. Затем пластифицированный полимер совмещали со смолой в течение 20 минут (1) и 30 минут (2, 3, 4).

По второй схеме маслом пластифицировали смолу при 160 °С на протяжении 5 минут, а затем в нее вводили полимер. Эту композицию перемешивали 60 минут при той же температуре (5 и 7).

Результаты исследований ЖСМПВ, полученных по двум технологическим схемам, приведены в таблице. Вяжущее 1, общее время получения которого составило 30 минут, характеризуется самыми высокими значениями условной вязкости по истечению, когезией на сдвиг и разрыв. В то же время для него характерна самая слабая адгезия. Вяжущее 4 характеризуется в 1,2 раза меньшей условной вязкостью, в 5,5 раз меньшей когезией на разрыв, в 1,5 раза меньшим сопротивлением сдвигу, но обладает самой высокой адгезией.

**Таблица** – Зависимость свойств ЖСМПВ от последовательности введения компонентов, времени их совмещения и вязкости пластификатора

Состав вяжущего	Номер вяжущего	Режим совмещения	Свойства вяжущих			
			$C_{60}^5$ , с	$\tau$ , Н/м	$\tau \cdot 10^4$ , мПа	$C$ , %
С – смола П – полимер М1 – масло с условной вязкостью $C_{25}^2 = 63$ с	1	(П+М 10 м)+(С20 м) схема I	96	10,8	2,33	50
	2	(П+М 30 м)+(С30 м) схема I	76	2,2	1,84	82
	3	(П+М 90 м)+(С30 м) схема I	76	2,0	1,84	96
	4	(П+М 150 м)+(С30 м) схема I	79	2,0	1,53	100
	5	(С+М 5 м)+(П60 м) схема II	148	88,0	3,68	98
С – смола П – полимер М2 – масло с условной вязкостью $C_{25}^2 = 134$ с	6	(П+М 30 м)+(С30 м) схема I	290	230,5	12,87	94
	7	(С+М 5 м)+(П60 м) схема II	332	250,2	12,87	95

При введении полимера в раствор смолы с маслом по схеме II образуется вяжущее с более высокими механическими свойствами. Так, условная вязкость вяжущего 5 увеличилась в 1,54 раза по сравнению с условной вязкостью вяжущего 1, когезия на разрыв – более чем в 8 раз, когезия при сдвиге – в 1,57 раза. Это можно объяснить тем, что при введении в смолу масла ухудшается растворяющая способность раствора в целом, в результате чего пептизация полимера уменьшается.

Физико-механические свойства вяжущих, приготовленных на основе масла (М2), менее чувствительны к схемам их приготовления. Так, условная вязкость вяжущего 6 меньше вязкости вяжущего 7 в 1,14 раза, когезия на разрыв – в 1,08 раза, когезия при сдвиге и адгезия остались практически одинаковыми.

Вяжущие, приготовленные на основе масла (М2) с сохранением долевого содержания всех составляющих и времени совмещения, характеризуются более высокими физико-механическими свойствами, чем вяжущие, приготовленные на масле (М1). Вяжущее 6, полученное на основе масла (М2), по сравнению с вяжущим 2, приготовленным по этой же схеме совмещения, с маслом (М1), характеризуется большей вязкостью в 3,8 раза, когезией на разрыв в 104 раза, когезией при сдвиге в 7 раз. Сравнивая вяжущие 5 и 7, приготовленные по второй схеме совмещения с использованием масел разной вязкости, можно отметить, что вяжущее 7 на масле (М2) приобретает более высокую вязкость – в 2,2 раза, когезию на разрыв – в 2,8 раза, когезию на сдвиг – в 3,5 раза, чем ЖСМПВ на масле с низкой вязкостью  $C_{25}^2 = 63$  с.

Согласно [9] высокополимеры могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы, что зависит от жидкости, в которой они диспергируются. При объединении растворителя (в

рассматриваемом случае чистое масло или раствор низкомолекулярного полимера в масле) с высокополимером возможно проникание низкомолекулярной жидкости в среду молекул высокомолекулярного соединения, в результате чего может произойти раздвижка звеньев, а затем и цепей высокополимера [10]. Это приводит к совмещению полимера с другими компонентами и равномерное распределение его цепей по всему объему получаемого вяжущего. В то же время, согласно [5, 11], в цепи молекулы полимера Kraton D 1101 содержится около 90 % отвечающих за гибкость его цепей двойных С=С связей, которые при определенных условиях способны к окислению. В результате этого происходит разрыв цепи и тройной блок СБС расщепляется на два двойных, что сопровождается снижением консистенции и изменением свойств компаунда. Можно предположить, что в случае совмещения менее вязкого масла по первой схеме скорость протекания процессов растворения выше, чем скорость набухания и распределения цепей в объеме получаемого вяжущего. Именно с этим может быть связано уменьшение вязкости, когезии при сдвиге и раздире ЖСМПВ с увеличением времени перемешивания.

Повышенная растворимость может привести к снижению температур приготовления вяжущего или к перерасходу полимера. Так, в случае вяжущего 5 для получения физико-механических свойств, таких как у вяжущего 6, необходимо повысить количество полимера. И, наоборот, при удовлетворительности достигнутых свойств на уровне вяжущего 5 в составе ЖСМПВ 6 его содержание можно уменьшить.

## ВЫВОДЫ

Обеспечение требуемого уровня свойств жидких смолоаслополимерных вяжущих может быть достигнуто выбором технологической схемы их приготовления. При этом необходимо учитывать концентрацию полимера и консистенцию пластификатора.

При разработке состава ЖСМПВ необходимо корректировать время совмещения и температуру в зависимости от консистенции пластификатора и количества полимера.

Рациональное сочетание компонентов и выбор соответствующей технологической схемы его приготовления позволяет регулировать свойства ЖСМПВ.

При использовании пластификатора большей вязкости с предварительным введением его в смолу достигаются более высокие значения вязкостных, когезионных и адгезионных свойств вяжущих.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] / Пер. с франц. под редакцией д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна. – Х. : Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
2. Властивості бітумополімерних вяжучих, виготовлених у змішувачі планетарного типу [Текст] / В. П. Шевченко, С. М. Романенко, О. Е. Ребенок [та ін.] // Автостроитель України. – 2001. – № 4. – С. 36–38.
3. Гохман, Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве [Текст] / Л. М. Гохман. – М. : МАДИ, 2001. – 60 с.
4. Оксак, С. В. Цветные термопластбетоны на основе полимернефтяных вяжущих [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / С. В. Оксак. – Харьков, 2008. – 157 с.
5. Полимер KRATON D-1192 более стабильный и более удобный при переработке СБС полимер, используемый для модификации битума [Текст] : буклет / [Официальный дистрибьютор компании KRATON POLYMERS в Украине МЧФ «АСТРА»]. – Харьков : [б. и.], 2006. – 7 с.
6. ГОСТ 11503-74. Битумы нефтяные. Метод определения условной вязкости [Текст]. – Взамен ГОСТ 11503-65 ; введ. 1976-01-01. – М. : Издательство стандартов, 1976. – 4 с. – (Межгосударственный стандарт)
7. Пат. 63201 Украина, 7МКВ G 01N7/00 C03C 17/28. Когезиометр [Текст] / Золотарев В. А, Маляр В. В., Ефремов С. В. ; заявитель и патентообладатель Золотарев В. А, Маляр В. В., Ефремов С. В. – № u 2011 07147; заявл. 06.06.2011; опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18. – 3 с.
8. ДСТУ Б В.2.7-81-98. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения показателя сцепления с поверхностью стекла и каменных материалов [Текст]. – Введен впервые ; введ. 1999-03-01. – К. : Государственный комитет строительства, архитектуры и жилищной политики Украины, 1999. – 7 с. – (Национальный стандарт Украины)
9. Тагер, А. А. Растворы высокомолекулярных соединений [Текст] / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1951. – 205 с.
10. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Изд. 2-е. – М. : Химия, 1968. – 522 с.
11. Моисеев, В. В. Термоэластопласты [Текст] / В. В. Моисеев. – М. : Химия, 1985. – 182 с.

Получено 04.12.2012

М. О. СВИНАРЬОВ

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ НАФТОПОЛІМЕРНОЇ СМОЛИ  
ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТОМ ТИПУ СБС НА ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ  
В'ЯЖУЧИХ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Встановлені оптимальні технологічні параметри виробництва смоломаслополімерного в'язучого для виробництва кольорових термопластбетонів, а саме: доцільно поєднувати полімер (3 % Кротона Д 1101) з індустріальним маслом М1 ( $C_{25}^2 = 6,3$  с) або с М2 ( $C_{25}^2 = 134$  с) в лабораторній мішалці при температурі 160 °С протягом 5 хвилин з послідовним введенням нафтополімерної смоли і перемішувати протягом 60 хвилин. При цій технології смоломаслополімерне в'язуче в порівнянні з подібним органічним в'язучим, яке приготовлено за технологічною схемою (масло+полімер (час перемішування 10–150 хвилин при температурі 160 °С) + нафтополімерна смола (час перемішування 20–30 хвилин при температурі 160 °С) характеризується більш високими значеннями умовної в'язкості в 1,54 раза, когезії на розрив у 8 разів, когезії на зсув 1,57 раза, зчепленням з поверхнею скла 98 %.

**полімер СБС, масло, нафтополімерна смола, когезія, адгезія, органічне в'язуче, температура, умовна в'язкість**

MAXIM SVYNAROV

THE IMPACT OF TECHNOLOGY MODIFICATIONS PETROLEUM RESIN TYPE  
SBS THERMOPLASTIC ELASTOMERS ON THE PROPERTIES OF LIQUID  
BINDER

Kharkov National Automobile Road University

The optimum technological parameters of production of resin-filled and oil polymeric bonding material have been set astringent for the production of colored thermoplastics concrete, namely: it is expedient to combine a polymer (3 % croton of D 1101) with industrial butter of M1 ( $C_{25}^2 = 6,3$  c) or with M2 ( $C_{25}^2 = 134$  c) in a laboratory mixer at the temperature of 160 °C during 5 minutes with subsequent introduction of oil and polymeric resin and to mix during 60 minutes. At this technology of oil and polymeric astringent by comparison to similar organic astringent, which is prepared on a flow sheet (oil polymer (time of interfusion is 10–150 minutes at the temperature of 160 °C) + oil and polymeric petroleum resin (time of interfusion is 20–30 minutes at the temperature of 160 °C) is characterized more high values of conditional viscosity in 1,54 time, cohesions on a break in 8 times, by a cohesion on a change 1,57 time, tripping with the surface of glass 98 %.

**polymer of SBS, butter, oil and polymeric petroleum resin, cohesion, gripping power, organic astringent, temperature, conditional viscosity**

**Свинарьов Максим Олександрович** – молодший науковий співробітник кафедри технології дорожньо-будівельних матеріалів Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. Наукові інтереси: кольорові органобетони, енергоощадні технології при виробництві асфальтобетону, антиадгезійні добавки.

**Свинарев Максим Александрович** – младший научный сотрудник кафедры технологии дорожно-строительных материалов Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. Научные интересы: цветные органобетоны, энергосберегающие технологии при производстве асфальтобетона, антиадгезионные добавки.

**Maxim Svynarov** – Junior Researcher, Road-Building Materials Technology Department Kharkov National Automobile Road University. Scientific interests: colour concretes on organic binder, low energy technology of asphalts, adhesive additives.