

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 665.775:67.02:66.96

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СОВМЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА БИТУМОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТИРОЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛОМ

А. В. Галкин, м. н. с., Я. И. Пыриг, к. т. н.,
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Аннотация. На основе проведенных экспериментальных исследований установлены оптимальные и допустимые технологические режимы модификации битумов разных марок. Для модификации приняты битумы различающиеся технологией получения (дистилляционные и окисленные). В качестве полимерного модификатора принят термоэластопласт – стирол-бутадиен-стирол, в концентрации 3 %.

Ключевые слова: битум, битум модифицированный полимером, время смешения, температура размягчения, пенетрация, эластичность.

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ СУМІЩЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ БІТУМІВ,
МОДИФІКОВАНИХ СТИРОЛ-БУТАДІЄН-СТИРОЛОМ

А. В. Галкін, м. н. с., Я. І. Пиріг, к. т. н.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. На основі проведених експериментальних досліджень встановлені оптимальні й допустимі технологічні режими модифікації бітумів різних марок. Для модифікації взято бітуми, що розрізняються технологією отримання (дистильційні та окислені). Як полімерний модифікатор взято термоеластопласт – стирол-бутадієн-стирол, в концентрації 3 %.

Ключові слова: бітум, бітум модифікований полімером, час змішування, температура розм'якшення, пенетрація, еластичність.

MODIFICATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE PROPERTIES
OF BITUMENS WITH STYRENE-BUTADIENE-STYRENE

A. Galkin, J. Researcher, Yu. Pyrih, Ph. D. (Eng.),
Kharkiv National Automobile and Highway University

Abstract. On the basis of experimental research there were determined the best and the valid technological modes of bitumen modification of different brands. For modifications there adopted were bitumens that differ in technology of reception (distillation and oxidized). As polymeric modifier there was adopted TPR – styrene-butadiene-styrene, in concentrations of 3 %.

Key words: bitumen, polymer modified bitumen, mixing time, softening point temperature, penetration, elasticity.

Введение

Для обеспечения надежности и долговечности дорожных одежд в условиях современного дорожного движения в составе асфальтобетон-

ной смеси целесообразно использовать битумы, модифицированные полимерами (БМП).

Технология получения БМП за счет прямого введения термоэластопластов типа стирол-

бутадиен-стирола (СБС) [1] в битум, регламентированная производителями полимера, не учитывает специфику битумного вяжущего, используемого для модификации. Так, в Европе, где были разработаны СБС Кратон, распространены дистилляционные битумы, по химическому составу и структуре отличающиеся от битумов окисленных, применяемых в странах бывшего СССР [2]. В России, где производится аналог СБС – дивинилстирольный термоэластопласт ДСТ, широкое распространение получили технологии введения полимера в маточном растворе или введения полимера в компаундированный битум [3]. Обе эти технологии предполагают наличие в БМП значительного количества разжижителя (как правило, индустриального масла), что также изменяет состав и структуру вяжущего.

Анализ публикаций

Высокая эффективность БМП и растущие объёмы использования их в дорожном строительстве всего мира обосновывают необходимость более глубокого изучения параметров модификации битумов [4]. В странах СНГ вопросам технологии модификации битумов посвящен ряд работ [3, 5–7]. Но в этих работах недостаточное внимание уделяется сравнительному анализу параметров приготовления БМП на битумах разных марок и разных технологий получения.

Цель и постановка задачи

Целью данной работы является определение допустимых и оптимальных режимов совмещения СБС с окисленными битумами по технологии прямого введения полимера. Для решения поставленной задачи были проведены сравнительные исследования свойств БМП, приготовленных на дистилляционных и окисленных битумах разных марок при изменении температурных и временных режимов их модификации.

Выбор марок битумов осуществлялся по принципу предельно допустимых (или лежащих вне диапазона) марок, рекомендованных стандартами, из условия исследования особенностей процессов, протекающих при модификации полимером высоковязких и маловязких битумов. Для исследования были приняты окисленные битумы ОБ1 и ОБ2. В качестве дистилляционных – битумы фирмы

Nynas ДБ1 и ДБ2 (табл. 1). Модификация осуществлялась введением 3 % полимера типа СБС в лабораторной мешалке с частотой вращения винта 1000 об/мин.

Таблица 1 Свойства исходных битумов

Исходные битумы	ОБ1	ОБ2	ДБ1	ДБ2
Пенетрация при 25 °С, × 0,1 мм	34	115	58	221
Температура размягчения, °С	54,9	44,0	49,4	38,5

На основании работ [6, 8] оценку качества модифицированного вяжущего производили по значениям их глубины проникания иглы, температуры размягчения и эластичности. Оптимальные режимы модификации БМП устанавливали по максимальным значениям эластичности и соответствующим изменениям пенетрации и температуры размягчения.

Экспериментальные данные

Для определения влияния параметров модификации на качество БМП варьировали время и температуру совмещения. Для оценки старения немодифицированного битума при смешении каждый из битумов был выдержан в работающей мешалке при температуре 180 °С соответствующее время. На рис. 1 и 2 приведены временные зависимости изменения пенетрации и температуры размягчения. Введение полимера способно замедлить процессы старения вяжущего, предупреждая испарение легких фракций битума, сольватированных полимером, и может замедлить кислородное и полимеризационное старение за счет снижения скорости диффузии свободных радикалов и кислорода в объеме БМП [9].

Согласно полученным для модифицированных битумов данным повышение длительности совмещения в значительно меньшей степени влияет на изменение свойств вяжущего, в отличие от немодифицированного полимером битума.

Изменения по пенетрации для БМП на маловязком дистилляционном битуме ДБ2 составляют 12 %, а для БМП на высоковязком дистилляционном битуме ДБ1 находятся в пределах погрешности измерения, в то время как пенетрация немодифицированных битумов ДБ2 и ДБ1 в этих условиях уменьшается на 59,3 % и 36,2 % соответственно. Примерно через 6–7 часов совмещения изменение свойств немодифицированных остаточных би-

тумов по пенетрации за счет старения достигает пенетрации БМП, полученной через 0,5 ч совмещения битума с полимером (рис. 1).

У окисленных битумов и БМП на их основе значения пенетрации изменяются в меньшей степени, что, вероятно, объясняется особенностью совмещения полимера с окисленными битумами, в составе которых значительно большее количество масел, чем в составе ди-

стилляционных битумов, что, в свою очередь, способствует более полному совмещению полимера с битумом. Так после 8 часов совмещения значения пенетрации у БМП на основе битума ОБ остаются приблизительно на том же уровне, что и после 0,5 ч смешивания. Изменение значений пенетрации битумов ОБ1 и ОБ2 после пребывания в течение 8 ч в лабораторной мешалке составило 26,5 % и 53,0 % соответственно (рис. 2).

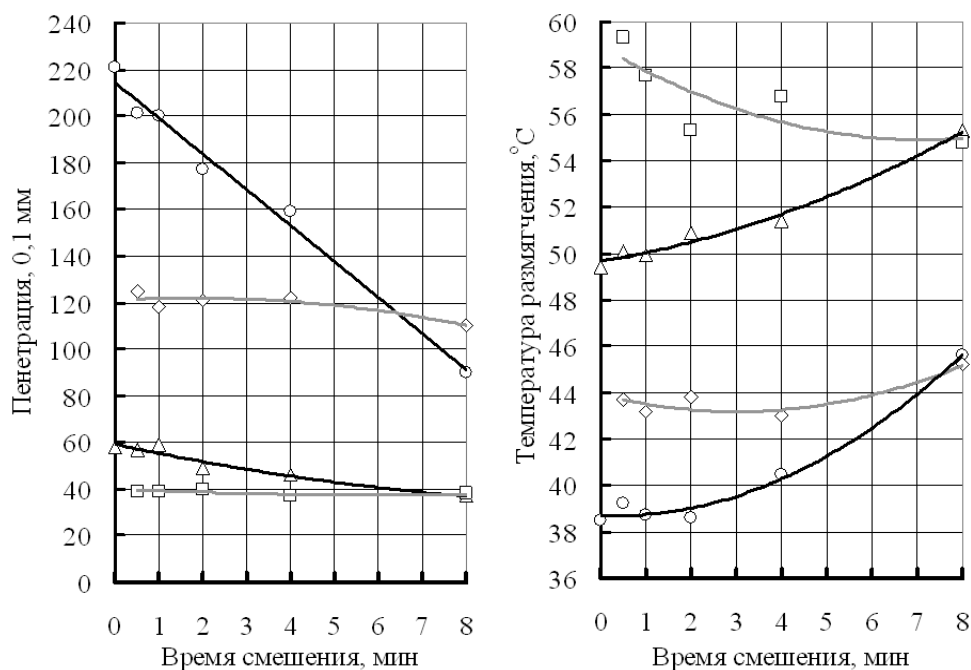


Рис. 1. Изменение пенетрации и температуры размягчения с увеличением времени совмещения для остаточных битумов и БМП на их основе: Δ – ДБ1, ○ – ДБ2, □ – ДБ1 + 3 % СБС, ◇ – ДБ2 + 3 % СБС

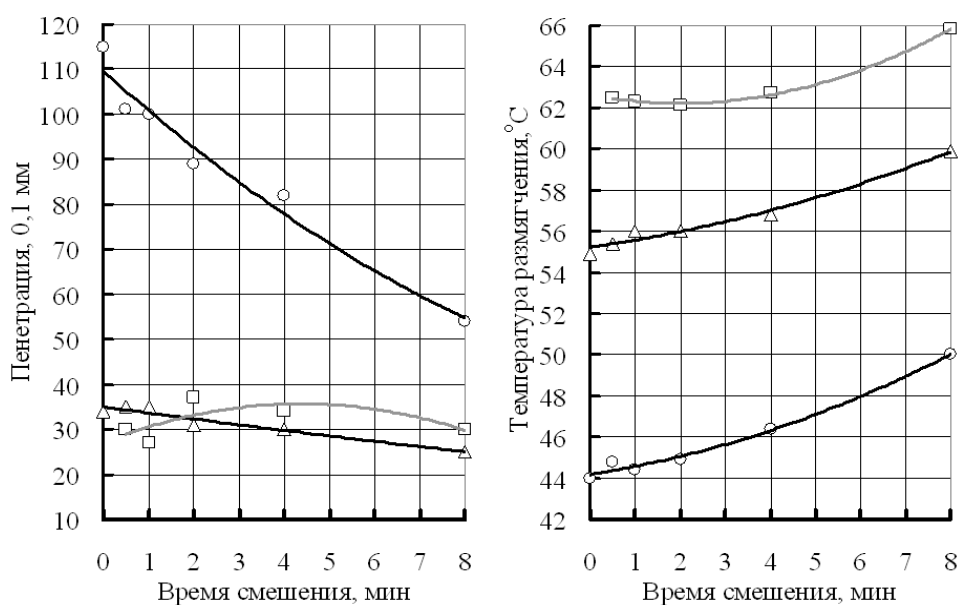


Рис. 2. Изменение пенетрации и температуры размягчения с увеличением времени совмещения для окисленных битумов и БМП на их основе: Δ – ОБ1, ○ – ОБ2, □ – ОБ2 + 3 % СБС

Температуры размягчения БМП на дистилляционных битумах в первые четыре часа совмещения в случае высоковязкого битума ОБ1 снижаются в пределах ошибки измерения, а в случае маловязкого битума ОБ4 – на 5 °С. При этом температуры размягчения БМП, полученного совмещением окисленного битума ОБ4 с полимером, в этом временном промежутке изменяются мало. Подобные результаты могут свидетельствовать о разруше-

нии надмолекулярной структуры (сетки) полимера в дистилляционных битумах и её сохранении в битумах окисленных.

И температура размягчения, и пенетрация БМП зависят как от полимерной фазы, так и от изменения свойств битумной среды, что неизбежно при старении. Снижение эффективности модификации можно оценить по изменению во времени эластичности БМП (рис. 3).

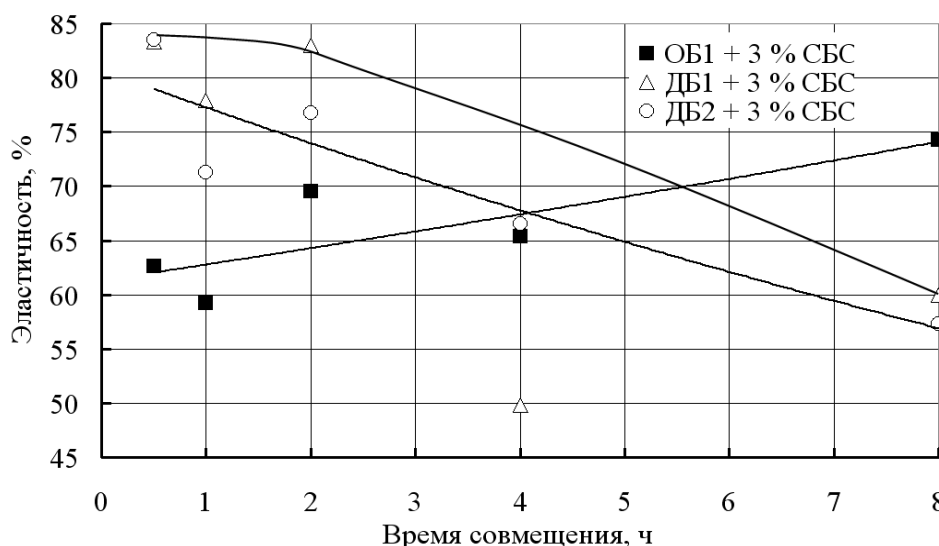


Рис. 3. Зависимость эластичности БМП на окисленных и остаточных битумах от времени совмещения

Согласно полученным данным эластичность БМП на дистилляционных битумах снижается в среднем с 85 до 60 %, в то время как эластичность БМП на окисленном битуме растёт в течение всего времени совмещения с 63 до 74 %. Повышение эластичности со временем совмещения можно объяснить развитием структуры полимерной матрицы БМП на окисленном битуме. Снижение эластичности со временем совмещения БМП на дистилляционных битумах двух вязкостей при снижении их температур размягчения может сви-

детельствовать о процессах деструкции полимера в среде дистилляционных битумов.

Важной в технологическом аспекте является зависимость показателей качества БМП от температуры совмещения. Для определения влияния температуры совмещения на пенетрацию, температуру размягчения и эластичность БМП совмещение проводилось в течение одного и двух часов при температурах 160, 180 и 200 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2 Влияние температуры совмещения на показатели качества БМП

Показатели качества	Время смешения, час	Температура смешения, °С для БМП								
		ОБ1+3 % СБС			ДБ1+3 % СБС			ДБ2+3 % СБС		
		160	180	200	160	180	200	160	180	200
П ₂₅ , 0,1 мм	1	31	27	33	38	39	34	111	118	103
Тр, °С		60,6	62,3	63,8	54,4	57,7	55,4	47,4	43,2	44,2
Э, %		48,5	59,2	76,5	72,5	77,9	67,0	93,3	71,3	71,5
П ₂₅ , 0,1 мм	2	33	37	35	38	40	31	112	121	104
Тр, °С		61,0	62,1	64,2	55,0	55,3	55,4	46,2	43,8	45,8
Э, %		52,0	69,5	75,0	70,3	83,0	69,0	91,2	76,8	72,8

По полученным результатам для высоковязкого дистилляционного битума ДБ1 оптимальной является температура совмещения, равная 180 °С, поскольку температуры размягчения и эластичность при этой температуре модификации имеют максимальные значения, что свидетельствует о наиболее эффективной работе полимера в вязущем. Оптимальная температура совмещения маловязкого дистилляционного битума ДБ2 смещена к 160 °С, а при повышении температуры совмещения до 180 и 200 °С снижаются температуры размягчения и наблюдается снижение эластичности на 20 %.

При модификации повышение температуры совмещения окисленного битума ОБ1 сопровождается ростом температуры размягчения и эластичности. При этом эластичность возрастает на 25 % при повышении температуры совмещения со 160 °С до 200 °С, что позволяет поднимать температурный режим совмещения до 200 °С без инициирования процессов термодеструкции полимера в битумной среде при меньшем времени совмещения.

Температурные режимы совмещения были дополнительно проверены в более широком диапазоне температур совмещения для окисленного битума марки БНД 60/90, произве-

денного на Ярославском НПЗ, имеющего пенетрацию при 25 °С, равную $76 \times 0,1$ мм и температуру размягчения 49,7 °С. При одинаковых параметрах и длительности совмещения в один час были выбраны температуры совмещения в 140, 180 и 210 °С. Полученные данные приведены на рис. 4.

При повышении температурной границы совмещения до 210 °С рост эластичности полученного вязущего приостанавливается. Если при подъеме температуры совмещения с 140 до 180 °С эластичность повышается на 11 %, то при подъеме температуры совмещения с 180 до 210 °С эластичность повышается только на 1 %. Вероятной причиной является начало процессов термодеструкции полимера при температуре 210 °С, что согласуется с данными [4]. Это же подтверждают и данные изменения пенетрации, значение которой существенно снижается при повышении температуры совмещения со 180 °С до 210 °С.

При этом любопытным является тот факт, что даже при низкой температуре совмещения, равной 140 °С, свойства полученного БМП остаются на должном уровне. Это даёт основания для снижения температуры приготовления БМП.

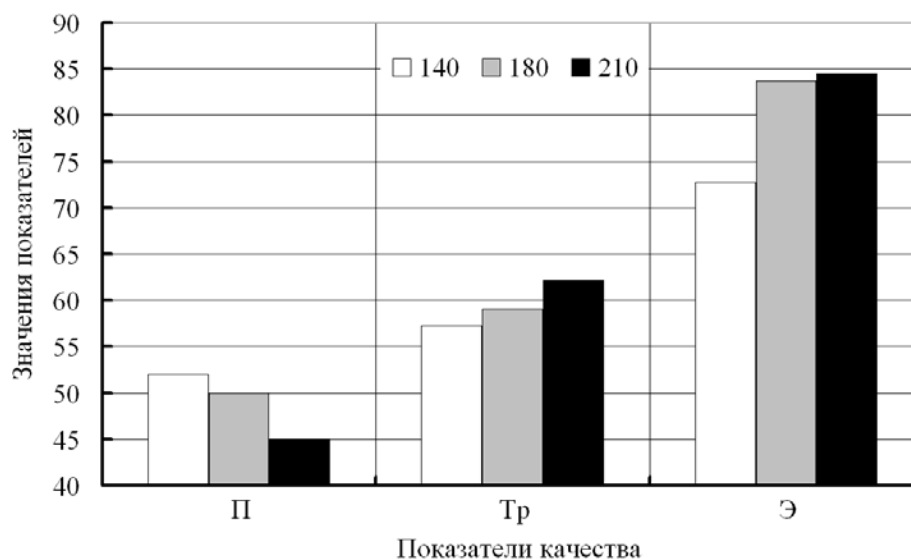


Рис. 4. Влияние температуры смешения на свойства БМП на Ярославском окисленном битуме БНД 60/90

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования подтверждают ингибирующую роль полимерного модификатора в процессе старения органического вязущего. Динамику старе-

ния БМП в значительной степени определяет технология получения исходного битума и его вязкость.

БМП на дистилляционных битумах чувствительны к увеличению температуры и про-

должительности приготовления ввиду вероятной деструкции полимера в среде вяжущего. В лабораторных условиях оптимальными для маловязких битумов являются температура 160 °С и длительность смешения не более 2 часов, а для высоковязких – температура 180 °С и длительность смешения не более 1 часа.

БМП на окисленных битумах могут быть приготовлены при более высоких температурах – до 200 °С. По длительности смешения для обеспечения необходимых характеристик БМП достаточно 1 часа, но при необходимости продолжительность смешения может быть увеличена до 4–8 часов при 180 °С и не более 2 часов при 200 °С. При этом изменение свойств БМП в большей степени определяется старением исходного битума в структуре БМП, чем деструкцией полимера.

Для БМП на основе окисленного битума БНД 60/90 Ярославского НПЗ была зафиксирована возможность понижения температуры совмещения до 140 °С при незначительном снижении показателей качества БМП.

Литература

1. Read J. The Shell bitumen handbook. Fifth edition / J. Read, D. Whiteoak. – Cambridge: The University Press. Cambridge. – 2003. – 460 p.
2. Колбановская А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
3. Гохман Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блок-сополимеров типа СБС / Л. М. Гохман. – М.: ЗАО «Эконом-информ», 2004. – 510 с.
4. Yvonne Becker Polymer modified asphalt / Yvonne Becker, Marygo P. Méndez and Yajaira Rodríguez // *Vision tecnologica*. – 2001. – Vol. 9, № 1. – P. 39–50.
5. Гохман Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / Л. М. Гохман // *Применение полимерно-битумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС: сб. ст.* – 2001. – 108 с.
6. Властивості бітумополімерних в'язучих, виготовлених у змішувачі планетарного типу / В. П. Шевченко, С. М. Романенко, О. Є. Ребенок, Ю. А. Масюк, В. К. Жданюк // *Автошляховик України*. – 2001. – № 4. – С. 36–38.
7. Полякова С. В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве / С. В. Полякова // *Наука и техника*. – 1999. – № 1. – С. 19–21.
8. Fernandes M. R. S. Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders / M. R. S. Fernandes, M. M. C. Forte, L. F. M. Leite // *Materials Research*. – 2008. – Vol. 11, № 3. – P. 381–386.
9. Görkem İ. C. Determination of moisture susceptibility characteristics of polymer modified hot-mixed asphalt / İ. C. Görkem, B. Şengöz // *Deü mühendislik fakültesi fen ve mühendislik dergisi Cilt*. – 2008. – Say 3. – P. 59–72.
10. Золотарев В. А. Битумы, модифицированные полимерами и добавками. Избранные труды / В. А. Золотарев. – Санкт-Петербург: Славутич, 2013. Том 2 – 2013. – 148 с.

Рецензент: В. О. Золотарев, профессор, д. т. н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 21 января 2014 г.