

УДК 665.637.8 + 665.652.2 + 665.6.035.6:665.775.4 + 665.7.035.3

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ДОРОЖНОГО СТРОИТЕЛЬСТВА
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТОВАРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

***К.Р. Смолякова, А.И. Шарова,
Н.А. Агапкина, А.Г. Баскакова, Г.Ф. Сафина***

В ходе работы выявлено улучшение товарных характеристик битумных вяжущих материалов при их модифицировании стирол–бутадиен–стирольным термоэластопластом – полимером испанского производства и при модифицировании смесей отходом коксохимических производств, способным к полимеризации за счет содержания непредельных углеводородов. Проведено сравнение свойств нефтяных битумных смесей с добавками полимеров испанского, бельгийского и российского производства. По окончанию работы разработана рецептура модифицированного полимером битума. Полученные данные рекомендованы к внедрению на предприятиях дорожной, строительной отраслей и различных предприятиях по производству композиционных материалов.

Ключевые слова: битум нефтяной дорожный (БНД); полимерно-битумное вяжущее (ПБВ); эластомер; термопласт; термоэластопласт.

В течение многих лет нефтяные битумные материалы обеспечивали удовлетворительное качество в дорожном строительстве. Но неуклонный рост количества грузовых автомобилей и общих транспортных нагрузок создает сложные условия для эксплуатации автомобильных дорог, построенных на основе органических вяжущих материалов. Основная проблема, возникающая в связи с высокими осевыми нагрузками и большой интенсивностью движения – деформация асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог, построенных с использованием широко применяемых нефтяных битумов.

Необходимость в надежных, долговечных дорогах и требования экономии сделали недостатки применяемых на сегодняшний день битумов очевидными.

Немодифицированные битумы показывают на практике следующие недостатки:

- 1) высокая термическая чувствительность (размягчение при высоких температурах и хрупкость при низких);
- 2) плохие механические характеристики и низкая упругость;
- 3) склонность к старению.

Ввиду этих недостатков, а также многих практических и экономических факторов, в течение последних 30 лет был проведен ряд исследований. Они продемонстрировали, что полимерные материалы являются лучшими модификаторами для улучшения технологических качеств битума.

Полученный модифицированный битум, образованный объединением обычного битума и полимера, обеспечивает более высокий уровень качества:

- 1) улучшение рабочих характеристик при высоких и низких температурах;
- 2) улучшение эластопластических характеристик;
- 3) повышенное усталостное сопротивление материала;
- 4) улучшение когезии и адгезии с наполнителями;
- 5) повышенное сопротивление старению.

Для улучшения свойств дорожных битумов, то есть их модификации имеется богатый выбор полимеров. Условно их можно классифицировать как термопласти (пластомеры); эластомеры и термоэластичные искусственные материалы.

Термопласти состоят из линейных или малоразветвленных полимеров, размягчающихся при нагревании. При охлаждении они снова становятся твердыми. Добавка пластомеров повышает вязкость и жесткость битумов при нормальных рабочих температурах (от –30 °C до 60 °C). Но пластомеры не оказывают влияния на эластичность битумов.

При нагревании битумов, улучшенных пластомерами, наблюдается тенденция к разделению фаз битума и полимера, то есть такие битумы неустойчивы к хранению. В качестве пластомеров чаще всего используются полиэтилен и атактический полипропилен.

Эластомеры состоят из длинных полимерных цепочек с широкими разветвлениями. Они эластичны в широком диапазоне температур: от низких до 200 °C.

При добавке эластомеров в битум повышается его вязкость, улучшается эластичность. Но эти системы также неустойчивы при хранении, для предотвращения разделения фаз между битумом и искусственным материалом требуется постоянное перемешивание. Битум, модифицированный эластомерами, можно назвать битумом с эластичным наполнителем. В качестве эластомеров принято использовать натуральный или регенерированный каучук и полибутадиены.

Термоэластичные искусственные материалы размягчаются при температурах выше обычных рабочих температур и хорошо деформируются в этом состоянии.

Самым известным представителем группы термоэластичных пластмасс является стирол-бутадиен-стирол (СБС). Этот искусственный материал представляет собой блоксополимер, состоящий из блоков стирола и полибутадиена.

Добавка этого материала к битуму составляет, как правило, от 3 до 6 % по массе.

Кроме полимеров для улучшения свойств битума могут использоваться другие модификаторы: неорганические соли (хлорид марганца), синтетические или природные смолы, а также природные асфальты [1].

Современное производство дорожных вяжущих материалов в России имеет ряд существенных отличий от аналогичных производств в других индустриально развитых странах. Следует отметить недостаточное развитие этой отрасли промышленности в нашей стране, то есть её несоответствие размерам территории и численности населения [2].

Целью работы являлось улучшение товарных качеств нефтяных битумов за счет их модификации полимером испанского производства (условное обозначение, принимаемое в статье – «ИСП-1»), являющимся стирол-бутадиен-стирольным термоэластопластом. Нефтяную смесь также модифицировали за счет добавления кислой смолки – отхода коксохимического производства ООО «Мечел–Кокс» (г. Челябинск), для улучшения адгезионной способности битума и в качестве добавки, увеличивающей выход материалов для дорожного покрытия без увеличения его стоимости.

Для полученных образцов полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) проведен технический анализ, включающий определение пенетрации по ГОСТ 11501-78, температуры размягчения по ГОСТ 11506-73, дуктильности по ГОСТ 11505-75, температуры хрупкости по ГОСТ 11507-78, определение эластичности по п. 6.2 ГОСТ Р 52056-03, определение сцепления битума с минеральными материалами по ГОСТ 11508-74. Не все полученные образцы соответствовали по показателям маркам ПБВ по ГОСТ Р 52056-03, только четыре из шести образцов соответствовали маркам ПБВ 40 и ПБВ 60.

На основании полученных данных выявлены убедительные преимущества ПБВ по сравнению с немодифицированным БНД 90/130 (битумом нефтяным дорожным) (соответствующим ГОСТ 22245-90 и произведенным филиалом «Битумный завод» ОГУП «ЧЕЛЯБИНСКАВТОДОР») – в частности: повышение устойчивости к низким температурам (до -25°C), повышение температуры размягчения (до $+71,5^{\circ}\text{C}$), приобретение эластичности (до 92 % при 25°C и до 75 % при 0°C). Такими улучшенными характеристиками обладал образец с содержанием полимера «ИСП-1» в количестве 3 % и гудрона в количестве 10 % марки СДБ 20/40 (ТУ 0258-009-49247367 2005), производимого ООО «Салаватнефтеоргсинтез». Гудрон добавляли в качестве пластификатора для обеспечения максимально эффективной работы полимера в объ-

ме битума, создания условий для формирования улучшенных свойств образца и поддержания необходимой температуры хрупкости смеси.

Таким образом, можно сделать косвенное предположение, что применение синтезированного ПБВ взамен немодифицированных битумов позволяет повысить трещиностойкость покрытий дорог, мостов и аэродромов, следовательно, продлить сроки их службы и увеличить межремонтный период поверхностных обработок [3].

Для сравнения характеристик немодифицированного битума и синтезированного с добавлением испанского полимера выбраны смеси на основе БНД 90/130 со следующими полимерами: дивинилстирольным термоэластопластом марки «ДСТ-30Р-01» российского производителя ОАО «Воронежсинтезкаучук» по ТУ 38.40327-98 (партия 135) и полимером «Финапрен-411» бельгийской фирмы Petrofina [4–6]. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1
Характеристики битумных вяжущих смесей, полученных на основе БНД 90/130

Полимер	Концентрация полимера, масс. %	Температура размягчения по КиШ, °C	Пенетрация, 0,1 мм		Дуктильность, мм		Эластичность, %		Температура хрупкости, °C
			25°C	0°C	25°C	0°C	25°C	0°C	
БНД 90/130	0	+45	114	33	>100	5,3	—	—	-20
ИСП-1	3	+67	58	31	90	10,5	92	70	-24
ДСТ-30Р-01	3	+58	91	53	23	10	85	73	-25
Фина-прен-411	3	+53	120	68	72	52	86	92	-21

Проанализировав результаты, представленные в таблице 1, можно сделать следующие выводы:

Все образцы полученные на основе окисленного битума БНД 90/130, соответствуют требованиям ГОСТ Р 52056-03 на полимерно-битумное вяжущее марок ПБВ 60, ПБВ 90 или ПБВ 40.

Наилучшие результаты получены при использовании стирол-бутадиен-стирольных модификаторов «ИСП-1» и «ДСТ-30Р-01». Данные полимеры значительно улучшают термостойкость, дуктильность и эластичность вяжущего при 25 °C и 0 °C.

Таким образом, все образцы полимерно-битумных вяжущих, полученных на основе компаундированных битумов, обладают хорошими низкотемпературными свойствами, хорошим показателем теплостойкости, высокой прочностью, эластичностью.

В ходе проведения исследований также изучена возможность использования кислой смолки в качестве адгезионной присадки к битуму. Эффективность данной добавки проверена при проведении испытаний на сцепление с мрамором и гранитом по ГОСТ 11508-74.

В качестве сравнения проведен опыт на сцепление БНД 90/130 без добавок.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) при введении в образец кислой смолки увеличиваются адгезионные свойства по сравнению с немодифицированным БНД. Добавка, по-видимому, улучшает адгезию битума к минеральному материалу за счет изменения структуры вяжущего;

2) выявлено, что дополнительное введение полимера типа СБС в битумы, содержащие кислую смолку, позволяет также улучшить эксплуатационные свойства битумов;

3) так как кислая смолка является отходом коксохимического производства, отпадает необходимость применения дорогостоящих адгезионных присадок;

4) применение модификаторов на основе кислой смолки экономически целесообразно вследствие уменьшения расхода битума.

Проведенный анализ литературы и результаты экспериментальных исследований свидетельствует о преимуществах модифицированных полимерами битумных смесей по сравнению с обычными битумами, об этом свидетельствует повышение интервала работоспособности, приобретение свойств эластичности, что в конечном итоге, как мы предполагаем, обеспечит долговечность дорожных покрытий. В то же время обеспечение этих преимуществ требует усложнения технологической подготовки вяжущих, приводит к удорожанию вяжущего из-за высокой стоимости полимеров. При этом неизбежен значительный дополнительный расход энергоресурсов, необходимых для проведения всех технологических процессов при температурах на 15...25 °С выше, чем в случае традиционных битумов. Компенсация этих затрат может быть обеспечена за счёт удлинения межремонтных сроков дорожного покрытия и уменьшения объёмов ремонтных работ [7].

По окончанию работы разработана рецептура полимер-модифицированного битума. Полученные данные рекомендованы к внедрению на предприятиях дорожной, строительной отраслей и различных предприятиях по производству композиционных материалов.

Библиографический список

1. Полимерно-модифицированный битум. Технические аспекты, производство и материальное обеспечение. – URL: http://www.massenza.ru/MAS-SENZA_pmb.pdf.
2. Гуреев, А.А. Состояние и перспективы развития производства дорожных вяжущих материалов в России / А.А. Гуреев, А.А. Коновалов, В.В. Самсонов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – № 1. – С. 12–16.
3. Гохман, Л.М. Все начинается с битума / Л.М. Гохман, Е.М. Гуарий // Автомобильные дороги. – 2005. – № 5. – С. 34–37.

4. Информационный центр по автомобильным дорогам «Информавтодор». Автомобильные дороги. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. Обзорная информация. – <http://norm-load.ru/SNiP/Data1/56/56236/index.htm>.

5. Зиганшина, К.Р. Изучение влияния полимерных добавок на товарные свойства дорожных битумов / К.Р. Зиганшина, Д.В. Белоусов, Е.В. Сидорова // Наука ЮУрГУ: материалы 62-й научной конференции. Секции естественных наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – С. 173–176.

6. Смолякова, К.Р. Модифицирование полимерами нефтяных дорожных битумов / К.Р. Смолякова, А.И. Бердимухамедова // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции естественных наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 105–108.

7. Розенталь, Д.А. Битумы, основы получения и способы модификации / Д.А. Розенталь, А.В. Бerezникова, И.И. Кудрявцев. – Л.: Химия, 1979. – 148 с.