

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов¹

Kazan Federal University,
Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Российское газовое общество²
Russian Gas Society

Исследование влияния растворителей-пластификаторов на свойства
полимерно-модифицированных битумов

Research of the influence of plastic solvents on the properties of polymer-
modified bitumen

Алмохамад Алфанди Мохамад, Almohamad Alfandi Mohamad ^a

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ^b

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ^c

аспирант кафедры высоковязких нефтей и природных битумов ^a

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов ^b,

Член Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой высоковязких нефтей и

природных битумов ^c

Казань, Россия

E-mail: Mohamad.alfandi90@gmail.com, kemalov@mail.ru

Аннотация: Исследован процесс модификации окисленного дорожного битума с получением полимерно-битумных вяжущих (ПБВ). Рассмотрены различные методы приготовления ПБВ: прямое смешение с измельченным полимером, использование растворителя-пластификатора для распределения полимера в структуре битума. Произведен подбор пластификатора, произведена оценка его влияния на основные физико-химические показатели битумов по ГОСТ 33133-2014. Выявлено, что при использовании в качестве растворителя керосиновой и бензиновой фракции при СКИ с битумом не удалось получить однородную смесь. Получены составы полимерно-битумных вяжущих на основе синтетического каучука изопренового и окисленного битума. Установлено, что при использовании в качестве пластификатора-растворителя экстракта масел

удается достичь гомогенности системы СКИ-битум при температуре 150°C. С увеличением доли растворителя температура размягчения исследуемых составов снижается, напротив, при увеличении содержания полимера температура размягчения увеличивается.

Ключевые слова: битум, полимерно-битумное вяжущее, пластификатор, синтетический каучук изопреновый.

Abstract: The process of modification of oxidized road bitumen with the production of polymer-bitumen binders (PBB) is studied. Various methods for preparing PBBs are considered: direct mixing with ground polymer, the use of a plasticizing solvent to distribute the polymer in the structure of bitumen. The plasticizer was selected; its effect on the main physicochemical parameters of bitumen was evaluated in accordance with GOST 33133-2014. It was revealed that when using the kerosene and gasoline fraction as a solvent in SRS with bitumen, it was not possible to obtain a homogeneous mixture. The compositions of polymer-bitumen binders based on synthetic rubber of isoprene and oxidized bitumen are obtained. It has been established that when using an oil extract as a plasticizer-solvent, it is possible to achieve the homogeneity of the SKI-bitumen system at a temperature of 150 °C. With an increase in the solvent fraction, the softening temperature of the studied compositions decreases; on the contrary, with an increase in the polymer content, the softening temperature increases.

Keywords: bitumen, polymer-bitumen binder, plasticizer, isoprene synthetic rubber.

Введение (Introduction)

Повышение интенсивности движения и увеличение нагрузок на дорожное полотно, а также особых условий эксплуатации объектов дорожного строительства в различных температурных условиях, возрастают и требования к вяжущим материалам для создания и поддержания в исправности дорожного

покрытия. Сильно увеличить долговечность и качество дорожных одежд позволяет использование полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) [1].

Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) представляют собой нефтяные битумы, модифицированные добавкой полимера. Также в состав ПБВ могут входить пластификаторы и усилители адгезии. Роль полимерно-битумных материалов при получении дорожных покрытий неопределима. Дороги с применением полимерно-битумных составов обеспечивают устойчивость к разрушению, безопасность и в 2 – 2,5 раза менее затрат, чем бетонные [2].

При получении ПБВ в роли полимера могут быть использованы термопласт, каучук и термоэластопласт. Каучуки, или иначе эластомеры, характеризуются спиральным строением макромолекул, что позволяет удлиняться в 10 раз при приложении растягивающей деформации и возвращаться в исходное положение при ее снятии [2].

Существует ряд способов производства ПБВ. По первому методу все компоненты ПБВ, согласно рецепту, смешиваются в одном резервуаре. Затем смесь направляется в коллоидную мельницу. В мельнице полимер мельчится на мелкие крупинки и эффективно распределяется в битуме. Из мельницы смесь поступает в емкость дозревания, где в течение нескольких часов происходит конечное набухание полимера. После этого ПБВ готово к использованию [4].

При непосредственном введении термопластов в битум в отсутствие пластификаторов, для получения ПБВ с необходимыми качествами требуется минимально 5 – 6% масс полимера. При этом вязкость получаемого состава значительно превышает вязкость битума, что может вести к технологическим проблемам при изготовлении асфальтобетонов на АБЗ. Увеличивать температуру приготовления более 160 °С не следует, так как в России используются чаще окисленные битумы, подверженные сильному старению при температурах более 160 °С [5].

По второму методу сначала готовят смесь полимера в пластификаторе-растворителе при той концентрации, которая была выявлена при подборе состава ПБВ, а затем раствор добавляют в обезвоженный и горячий битум, а затем вводят ПАВ и перемешивают состав до однородной массы. Если вязкость

полимерного раствора высока и возникают сложности при перемешивании и прокачке в расходные резервуары, то в него добавляют битум в пропорции, равном содержанию смеси в емкости. Получается раствор полимера в битуме, который затем добавляют в исходный битум и смешивают до гомогенного состояния [6].

Добавление пластификаторов обеспечивает требуемый режим (температура не выше 160°C) и существенно повышает эффективность вводимого полимера, то есть позволяет создать ПБВ с развитой пространственной структурой при мизерном содержании полимера 2 - 2,5%, а также устранить из требуемого комплекта аппаратов коллоидную мельницу. Для выработки ПБВ необходимого качества без лишних трат полимера и энергии требуется правильный подбор пластификатора [7].

Экспериментальная часть (The experimental part)

Целью данной работы является подбор растворителей-пластификаторов полимеров для модификации битумов, обеспечивающих растворение полимера в битуме и улучшающих пластических свойств, полученных ПБВ.

В качестве исходного битума для проведения модификации применялся окисленный битум марки БНД 90/130 получен окислением нефтяного остатка на ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез. Модификатором выступал каучук синтетический изопреновый (СКИ).

В качестве растворителей (пластификаторов) для полимера были опробованы следующие вещества:

Образец №1. Светлые нефтяные дистилляты (фракция керосиновая 180-240);

Образец №2. Вакуумный газойль (400-450);

Образец №3. Экстракт очистки масел ПН-6Ш.

Приготовление полимерно-битумных вяжущих производилось по следующей методике [8]:

1. Измельчение полимера до размеров частиц 3-5 мм;
2. Смешение в стакане заданных соотношений растворителя и полимера;
3. Нагрев заданной навески исходного битума до температуры 150°C;

4. Постепенное введение полимерного раствора в битум при постоянном перемешивании лабораторной мешалкой с частотой 700 об/мин в течении 2-х часов;

5. Определение однородности полученного ПБВ с помощью стеклянной палочки.

Образцы 1 и 2 были получены атмосферно-вакуумной дистилляцией смеси нефтей Волго-Уральского региона.

Масло ПН-6Ш (ТУ 38.1011217-89) пластификатор производимый из нефтяных масел компанией «ООО Оргхим». Является концентратом ароматических углеводородов, производится смешением экстрактов селективной) очистки нефтяных масел. В зависимости от назначения производят ПН-6Ш, применимый в качестве пластификатора-наполнителя синтетических дивинил- и метилстирольных каучуков, и ПН-6ш, используемый в качестве смягчителя смесей резины, применяемых при производстве покрышек и других изделий [9].

Результаты (Results)

Согласно описанной методике были приготовлены смеси добавки-модификатора с применением трех пластификаторов (образцы 1-3). В таблице 1 приведены результаты смешения СКИ с пластификаторами.

Таблица 1- Совместимость СКИ с пластификатором

№	Пластификатор	Концентрация полимера, % масс.	Результат смешения
1	Образец 1	50	Набухание полимера
		20	
		10	
2	Образец 2	50	Набухание полимера
		20	
		10	
3	Образец 3	50	Равномерное растворение полимера в пластификатор
		20	
		10	

Из таблицы 1 видно, что керосиновая фракция и вакуумный газойль не позволяют добиться равномерного распределения полимера, что обусловлено низким сродством. Это может вести к неоднородной структуре битума и

ухудшению его свойств. Для дальнейшей работы нужно использовать образец 3-экстракт масел ПН-6Ш.

Дальнейшее приготовление ПБВ вели с добавкой пластификатора-растворителя ПН-6Ш. В первом случае для модификации битума брали 1,5-3-5% модификатора (раствора каучука СКИ, разведенного в ПН-6Ш) в соотношении растворитель: полимер 4:1. При комнатной температуре смесь не застывал, был жидкий- температуру размягчения не определяли.

Далее снизили соотношения до 2:1, 1:1, 1:2. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2- Данные по анализу температура размягчения полученных ПБВ

№	Доля СКИ в битуме, % масс.	Температура размягчения, °С	Кратность модификатор: полимер, г:г
1	1,5	37,5	200:50
2	3,0	38,9	
3	5,0	40,2	
4	1,5	39,6	100:50
5	3,0	41,6	
6	5,0	43,8	
7	1,5	42,3	50:50
8	3,0	44,6	
9	5,0	46,9	
10	1,5	43,7	12,5:50
11	3,0	46,4	
12	5,0	48,8	

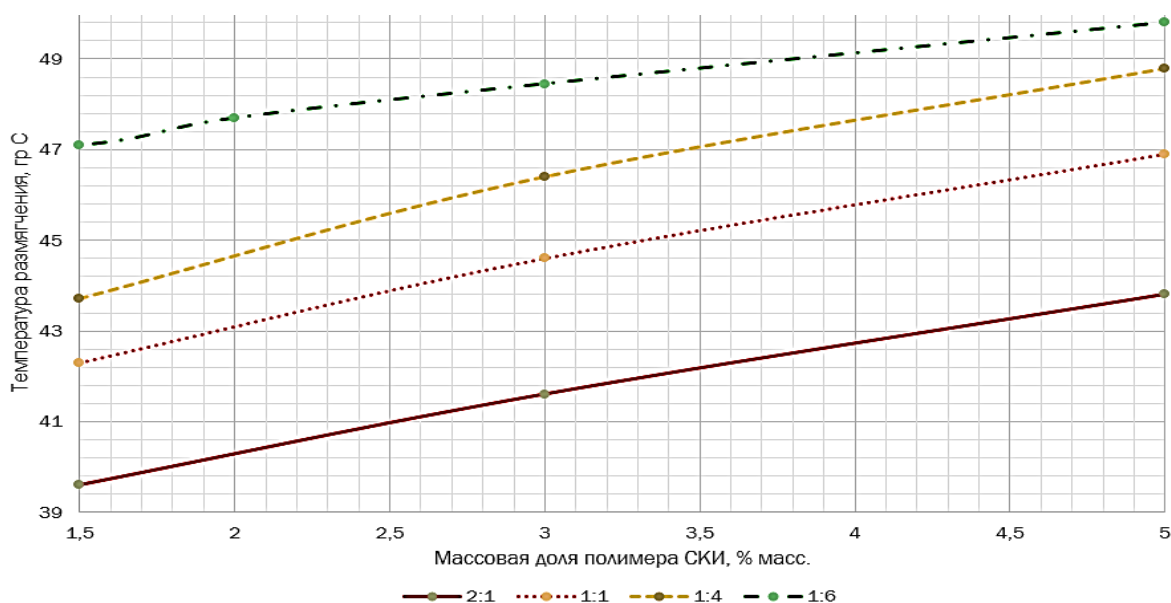


Рис.1- Зависимость температуры размягчения ПБВ от содержания модификатора

Из данных видно, что идет повышение температуры размягчения с снижением соотношения пластификатор: полимер, а также с увеличением доли добавляемого полимер СКИ в битум. Это может быть связано с изменением структуры битума при добавке полимера, образование надмолекулярной сетки, что повышает прочность и эластичность полученного материала.

Далее исследовалось влияние состава модификатора (полимер+ пластификатор) на другие показатели ПБВ. В табл. 3 представлены данные анализов полученных смесей.

Таблица 3- Данные анализа полученных ПБВ

Кол-во модиф-ра, %масс. на битум	Пенетрация		Дуктильность		Тразм. 25°С
	При 25°С	При 100°С	При 25°С	При 100°С	
0	105	63,5	>100	21,5	47
Соотношение полимер: пластификатор 1:1					
1,5	70	33	>100	18,5	42,3
3	56	27	92	13	44,6
5	43	23	86	16,5	46,9
Соотношение полимер: пластификатор 2:1					
1,5	81	41	>100	20,9	43,7
3	66	33	88	24,7	46,4
5	49	20	72	32,4	48,8

Из таблицы следует, что с увеличением содержания модификатора в ПБВ, происходит снижение пенетрации и дуктильности при 25°C, а также повышение температуры размягчения. Дуктильность при 0°C сначала уменьшается, затем начинает расти.

Заключение (Conclusions)

1. При прямом смешении битума с полимером при 150 °C не получается достичь гомогенности системы. При увеличении температуры смешения до 220 °C получили однородную систему, однако в результате наблюдается ухудшение всех основных свойств, что может быть связано с высокой температуры нагрева;
2. При использовании в качестве растворителя керосиновой и бензиновой фракции при СКИ с битумом не удалось получить однородную смесь.
3. При использовании в качестве пластификатора-растворителя экстракта масел удалось достичь гомогенности системы СКИ-битум при температуре 150°C. С увеличением доли растворителя температура размягчения исследуемых составов снижается, напротив, при увеличении содержания полимера температура размягчения увеличивается. Таким образом, варьированием содержания полимера и растворителя можно контролировать свойства полимерно-битумных систем.

Список литературы (References):

1. Траутвайн А.И., Гридчин А.М., Вербкин В.И. Разработка комплексного полимерного вяжущего для органоминеральных смесей, позволяющего снизить образование колеи на асфальтобетонном покрытии // Научные технологии и инновации БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. С. 112–116.
2. Евдокимова Н.Г., Махмутова А.Р. Регулирование свойств полимерно-битумных вяжущих подбором состава пластификатора // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2018. № 5 (115). С. 115-123.
3. Житов Роман Георгиевич Получение и свойства полимер-битумных композитов Высокомолекулярные соединения АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Иркутск -2013.
4. Балабанов В.Б., Романовская А. В. Полимерно-битумные вяжущие, пластифицированные отработанными автомобильными маслами // Вестник ИрГТУ. 2013. №6 (77).
5. Дорожные битумы. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Изд-во "Транспорт", 1973, 264 с.
6. Худякова, Т.С. Загадки российского битума, или в поисках истины // Автомобильные дороги.- 2005 .- N2 .- С. 72-77
7. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. - М.: Техника, 2000
8. Теляшев Э. Г. Дорожные битумы. Нормирование, технологии, производство, качество// Нефть и Газ Сибири, №3(20), 2015 г.
9. Лиакумович А. Г., Рахматуллина А. П., Ибрагимов М. А., Галкина Н. В., Милославский Д. Г. Итоги летней научной школы КНИТУ (Россия) – университет Lehigh (США). Эмульсионные полимеры // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №20.