

УДК 691.16

Литовченко Дмитрий Павлович

аспирант

Email: dmitrij.litovchenko.1996@mail.ru

Ширяев Артем Олегович

аспирант

Email: shiryaev.ao@mail.ru

Высоцкая Марина Алексеевна

кандидат технических наук, доцент

E-mail: roruri@rambler.ru

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес организации: 308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46

Королев Евгений Валерьевич

доктор технических наук, профессор

Email: prorector.umn@spbgasu.ru

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4

Влияние совместимости полимера и пластификатора на показатели качества битумного вяжущего

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – оценка влияния совместимости полимера и различных пластификаторов на показатели качества и стабильности во времени конечного продукта – полимерно-битумного вяжущего.

Результаты. На начальном этапе проведенных исследований определен базовый набор характеристик исходных материалов (битума и пластификатора). Управление структурообразованием исследуемых вяжущих осуществлялось посредством варьирования концентрации пластификатора, в качестве которого использовали: мазут, масло И-50, «Унипласт», экстракт селективной очистки масел, «Кэтгол». Исследование пластифицирующих добавок выполнялось на предмет летучести в диапазоне технологических температур приготовления полимерно-битумного вяжущего, показателей вязкости, также оценивался их групповой состав. В ходе выполнения эксперимента выявлена динамика изменения показателей свойств, модифицированных вяжущих, а также их термическая устойчивость, обусловленная составом пластификатора и его совместимостью с используемым полимером. Предложено исследовать совместимость компонентов: пластификатора и полимера, на подготовительном этапе, до приготовления лабораторных составов полимерно-битумного вяжущего. Разработаны рекомендации по применению пластификаторов для получения эффективных составов полимерно-битумных вяжущих. Изучен вклад совместимости системы «полимер-пластификатор» на устойчивость полимерно-битумного вяжущего к деструктивным процессам расслоения и старения.

Выводы. Значимость полученных результатов исследования для строительной отрасли обусловлена отсутствием единой нормативной базы, регламентирующей требования к пластификаторам для модифицирования битумных вяжущих, в том числе приготовления полимерно-битумного вяжущего. Проведенные исследования убедительно демонстрируют, что совместимость полимера и пластификатора оказывает решающее влияние на показатели качества модифицированных битумных вяжущих, однако данный аспект в настоящее время для рассматриваемых систем должным образом не изучен.

Ключевые слова: полимерно-битумное вяжущее (ПБВ), пластификатор, полимер, совместимость, битум нефтяной дорожный.

Для цитирования: Литовченко Д. П., Ширяев А. О., Высоцкая М. А., Королев Е. В. Влияние совместимости полимера и пластификатора на показатели качества битумного вяжущего // Известия КГАСУ. 2021. № 2 (56). С. 22–36. DOI: 10.52409/20731523_2021_2_22.

1. Введение

Активное развитие дорожной отрасли, обуславливает высокие требования к качеству сырьевых компонентов, обеспечивающих долговечность асфальтобетона в дорожном покрытии. Одним из основных направлений научного поиска в данной отрасли стало изучение влияния различных полимерных и пластифицирующих добавок на органические вяжущие [1-10] с целью повышения эксплуатационных свойств асфальтобетона посредством упрочнения его структуры.

Анализ научно-технической литературы свидетельствует о том, что модифицирование битума может осуществляться как одной, так и несколькими добавками [2, 5]. Однако при совместном введении необходимо учитывать их совместимость не только с битумом, но и друг с другом. В противном случае это может привести к их антагонистическому влиянию, и модифицирование битума будет не эффективным [3]. Таким образом, поиск эффективных добавок, разработка оптимальных рецептур комплексов добавок для модификации битума, а также анализ эффективности и целесообразности их совместного использования, начатые еще в прошлом столетии, остаются актуальными и сегодня.

Существуют различные структурные модели битума [4]. Наиболее распространенная модель описывает битум как коллоид, в котором компоненты большего размера свободно связаны друг с другом слабой водородной связью. Слабосвязанные звенья – мицеллы коллоидно рассеяны в сплошной среде из молекул меньшего размера. Мицеллы состоят в основном из молекул асфальтенов. Смолы адсорбируются на их внешней поверхности, и, таким образом, стабилизируют рассеивание в среде. В свою очередь, дисперсионная (масляная) среда состоит из фракций насыщенных углеводородов и ароматических соединений А и В, схематично это показано на рис. 1.

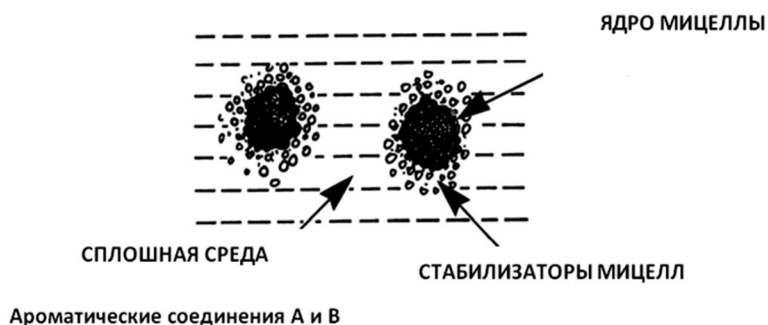


Рис. 1. Схематическое изображение коллоидной модели битума (структура коллоидного раствора) [4]

Существуют три структурных вида битумов: золь, золь-гель и гель. Битумы структуры золь характеризуются высоким содержанием асфальтенов, которые делают структуру жесткой и в то же время хрупкой. Структура «гель» представляет собой в основном смесь масел и смол и имеет жидкую консистенцию. Структура «золь-гель» является сбалансированной, сочетающей свойства золя и геля, и наиболее предпочтительной по физико-механическим характеристикам для производства ПБВ. Коллоидно-нестабильные битумы соответствуют «гелевой» структуре, где мицеллы слабо связаны, а, следовательно, имеют низкие значения пластичности и эксплуатационных характеристик. Эта мицеллярная структура легко разрушается при повышении температуры и сопровождается заметным увеличением текучести. Это приводит к тому, что синерезис, наблюдающийся в нефти, может происходить и в коллоидно-нестабильных битумах [5].

Для придания битуму, модифицированному полимером, способности в реальной эксплуатации дорожных покрытий удерживать растягивающие нагрузки без разрушения и для приготовления полимерно-битумного вяжущего целесообразно использовать нефтяные битумы с глубиной проникания иглы при 25 °С порядка 130-200 мм⁻¹ или 200-300 мм⁻¹. Однако, целевая задача нефтепереработки заключается в стремлении извлечь из нефти максимально возможное количество светлых (легких) фракций, с отнесением

битума к остаточному продукту. Таким образом, зачастую наблюдается тенденция получения битума с «гелевым» типом структуры, обогащенным асфальтенами, что негативно сказывается на качестве вяжущего. Остроту проблеме придает увеличение спроса на ПБВ в дорожном сегменте. Как известно [6], в технологии модифицирования битумов полимерами, асфальтены склонны конкурировать с полимерами за дисперсионную среду (мальтеновую часть) вяжущего, в которой и происходит процесс набухания. Итак, очевидно, что использование битума с низкой пенетрацией в технологии производства ПБВ, невозможно без пластификации для увеличения мальтеновой части, а, следовательно, растворяющей способности вяжущего [7].

В настоящее время выбор пластифицирующего компонента – ответственная задача, обусловленная обширностью рынка пластификаторов. Поэтому выбрать эффективный пластификатор, способствующий достижению проектных свойств вяжущего и асфальтобетона на его основе, весьма сложно.

Рассматривая детально влияние пластификатора на ПБВ, можно отметить, что обоснованный выбор пластификатора позволяет:

- обеспечить температуру приготовления модифицированного вяжущего не более 160°C;
- оптимизировать стоимость приготовления ПБВ за счет сокращения энергозатрат на разогрев ПБВ с увеличением эффективности от введения полимера;
- значительно расширить интервал пластичности модифицированного вяжущего за счет повышения температуры хрупкости ПБВ до -46°C, используя минимальное количество полимера [8-9].

Несмотря на неоспоримые преимущества от применения пластификаторов и их влияния как на свойства ПБВ, так и конечного продукта – асфальтобетона в покрытии автомобильных дорог, в настоящее время нормативные документы, регламентирующие применение, требования к пластификаторам и их свойства, не разработаны. В связи с этим, опираясь на отраслевой опыт и критический анализ научно-технической литературы, в работе были сформулированы требования, которым, на взгляд авторов, должен соответствовать пластификатор для модифицирования битумных вяжущих:

- иметь высокую температуру кипения и температуру вспышки;
- характеризоваться малыми потерями при прогреве, быть нелетучим;
- отсутствием резкого запаха;
- быть совместимым с компонентами системы и эффективно ее пластифицировать;
- иметь класс опасности III или IV.

Очевидно, что совместимость полимера и пластификатора является важным критерием при выборе компонентного состава полимерно-битумного вяжущего. Известные методики, используемые в химических отраслях, объективно свидетельствуют о коллоидной устойчивости конечного продукта [11] при соблюдении условий совместимости компонентов.

Однако в дорожной отрасли ни одна из методик предварительной оценки совместимости полимера и пластификатора не нашла применения на практике. Используется, и то ограничено, методика оценки устойчивости к расслоению, но уже конечного продукта – ПБВ. В соответствии с методикой тестирования, только процесс термостатирования проб занимает 72 часа, не считая времени на подбор, приготовление и испытание лабораторной пробы на этапе разработки состава ПБВ.

В связи с вышеизложенным, главной целью работы стало исследование совместимости полимера и пластификатора и оценка ее влияния на показатели качества модифицированного битумного вяжущего.

При выполнении исследования решались следующие задачи:

- анализировались известные методики оценки совместимости полимера и пластификатора в различных отраслях знаний;
- изучались показатели свойств пластифицирующих компонентов, используемых в дорожно-строительной отрасли;
- изготавливались двухфазные системы «полимер – пластификатор» для оценки их совместимости;

- изучалось влияние двухфазной системы «полимер – пластификатор» на физико-механические показатели полимерно-битумного вяжущего марки 90 (ПБВ 90).

2. Материалы и методы

В представленной работе рассматривалась линейка пластификаторов, представленная в табл. 1. В качестве полимера использовали СБС Л 30-01А.

Таблица 1

Используемые в работе пластификаторы

№ образца пластификатора	Наименование пластификаторов
1	Мазут
2	Масло И 50
3	«Унипласт»
4	Экстракт селективной очистки (ЭСО)
5	«Кэтгол»

Исходя из совокупности обозначенных ожиданий, линейка потенциальных пластификаторов была проанализирована через призму сформулированных требований.

Современный уровень техники в различных отраслях демонстрирует следующие методики оценки совместимости пластификатора и полимера, как основного фактора, отображающего эффективность состава полимерных композиций:

– Термодинамические критерии совместимости. Являются наиболее распространёнными для оценки совместимости системы «полимер-пластификатор» и основываются на вычислении изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) [11]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала (степень совместимости);

ΔH – изменение энтальпии;

ΔS – изменение энтропии;

T – температура.

Критерием для оценки степени совместимости полимера и пластификатора является знак и значение изобарно-изотермического потенциала:

- при $\Delta G < 0$ при исследуемых (заданных) температуре и давлении ($T, P = const$) в системе протекает самопроизвольный процесс, указывающий на взаимодействие ее компонентов (пластификатора и полимера);

- при $\Delta G > 0$ в системе не протекает самопроизвольный процесс.

Из формулы (1) следует, что достижение $\Delta G < 0$ возможно в 2 случаях: $\Delta H < 0$, но при этом $T\Delta S > 0$ или $T\Delta S > \Delta H$.

– Физические методы оценки совместимости полимера и пластификатора [11]:

1. Деформационный метод заключается в исследовании температуры стеклования системы в зависимости от концентрации и вида пластификатора и полимера.

2. Метод диэлектрической спектроскопии заключается в сравнении спектра исследуемого пластификатора со спектром системы «полимер-пластификатор».

3. Акустический метод рассматривает значение экстремума на кривой зависимости скорости звука, изменяющегося от вида и содержания пластификатора в системе, которое используется в качестве критерия предела совместимости компонентов системы, измеренное при температуре стеклования полимерной композиции.

4. Метод калориметрии заключается в исследовании времени кристаллизации пластификатора. Возможен к использованию, если пластификатор кристаллизуется. В этом случае за характеристику совместимости полимера с низкомолекулярным веществом рассматривается отношение времени кристаллизации системы ко времени кристаллизации пластификатора. При совместимости компонентов время кристаллизации смеси больше, чем у исходного полимера.

Существует мнение, что качество битума не является ключевым параметром, определяющим характер модифицирующего действия полимера. В этом случае, основополагающими факторами выступает химический состав мальтеновой части битума и

его структура. Логично, что принудительное введение пластификатора в состав битума при модифицировании нацелено на увеличение его мальтеновой части. В связи с этим, для оценки эффективности пластифицирующего компонента необходимо располагать данными о его составе и потенциальной реакции на высокие технологические температуры.

Первый этап эксперимента базировался на изучении характеристик, принятых к исследованию пластификаторов для приготовления ПБВ:

- изменение массы после прогрева при 165 °С в течение 5 часов;
- анилиновая точка, характеризующая содержание предельных углеводородов (парафинов);
- визуальная оценка гомогенности полимерной дисперсии в пластификаторе методом флуоресцентной микроскопии;
- групповой химический состав пластификаторов.

Показатели свойств пластификаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели свойств пластификаторов

№ п/п	Образец	Анилиновая точка, °С	Изменение массы пластификатора после 5 часов прогрева при 165°С, %
1.	Мазут	57,7	3,4
2.	Масло И-50	> 100,0	7,8
3.	Унипласт	< 30,0	5,1
4	ЭСО	40,6	2,3
5.	Кэтгол	< 30,0	94,3

По мнению, изложенному в [3], использование в качестве исходных компонентов ароматических соединений для модифицирования битумов полимерами, способствует получению совместимых композиций. Известно [12], что способность анилина растворять группы углеводородов различна: чем выше анилиновая точка [12], тем более парафинсодержащим является нефтепродукт, т.е. тем выше содержание в нем предельных углеводородов; чем ниже величина показателя, тем больше в нем ароматических углеводородов; промежуточное значение занимают нафтеновые и непредельные углеводороды. В свою очередь [13], парафины оказывают негативное влияние на низкотемпературные характеристики ПБВ. Можно предположить, что этот оперативный метод, подходящий для маловязких, светлых, маслянистых веществ, может быть применим для оценки пластификаторов битума на начальном этапе исследований. Диапазон температуры определения анилиновой точки составляет от 30 до 100 °С. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют, что из серии рассматриваемых пластификаторов, два из них – ЭСО и мазут – содержат ароматические углеводороды. Значение анилиновой точки для масла И-50 свидетельствует о значительном содержании парафинов, которые негативно отражаются на физико-механических показателях ПБВ [4]. Определение анилиновой точки для пластификаторов «Кэтгол» и «Унипласт» демонстрирует предел, выходящий за диапазон чувствительности метода, можно предположить, что это связано с тем, что в составе данных пластификаторов отсутствуют ароматические углеводороды и парафины. Достоверно судить об этом возможно только после сравнительного анализа с данными, полученными по групповому составу пластификаторов.

Также данные, приведенные в табл. 2, демонстрируют различную реакцию пластификаторов на термостатирование при температуре 165 °С в течении 5 часов. Так, изменение массы пластификатора «Кэтгол» составило 94,3 %, что характеризует его как высоколетучий, и очевидно может повлечь за собой определенные сложности при приготовлении ПБВ. Величина этого свойства для других пластификаторов находится в соизмеримом диапазоне и может характеризовать их как малолетучие, это дает возможность предположить, что модифицированные вяжущие, приготовленные с их использованием, должны быть менее подвержены потере массы в процессе термостатирования, а, следовательно, и менее подвержены старению.

Для детального понимания природы используемых пластификаторов на следующем этапе был определен их групповой состав методом SARA-анализа (табл. 3).

Таблица 3

Групповой состав пластификаторов

Наименование пластификатора	Насыщенные углеводороды, %	Ароматические углеводороды, %	Смолы, %	Асфальтены, %
Мазут	12,1	38,2	24,3	25,4
Масло И 50	72,74	19,31	7,95	0
«Унипласт»	0	0	100	0
ЭСО	17,97	64,47	17,57	0
«Кэтгол»	0	0	100	0

Результаты, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что рассматриваемые пластификаторы значительно отличаются между собой по групповому химическому составу. Так, мазут по групповому химическому составу наиболее близок к битуму и содержит значительное количество асфальтенов. Наибольшее содержание ароматических углеводородов наблюдается в составе ЭСО. Необходимо отметить, что максимальное количество насыщенных углеводородов содержится в составе масла И-50. Наибольший интерес, в данном случае, представляют пластификаторы «Унипласт» и «Кэтгол». Как видно, эти пластификаторы представлены моносоставом, а именно смолами. Как и предполагалось, в их составе отсутствуют ароматические углеводороды, что позволяет утверждать, что методика определения «анилиновой точки» может быть использована, как первичный экспресс метод оценки эффективности и пригодности пластификаторов для приготовления ПБВ.

В соответствии с технологическими пределами при производстве ПБВ выделяется два основных этапа: эмульгирование полимера в расплаве битума, посредством коллоидной мельницы, с последующим его набуханием в мальтеновой среде. Можно предположить, что в данном случае, справедливо говорить, прежде всего, о совместимости на уровне двухфазных структур «полимер – мальтеновая среда» [14]. В таком случае закономерно, если полимер легко растворяется в используемом пластификаторе, то и при комплексном модифицировании битума полимером с использованием пластификатора будет наблюдаться совмещение полимерной модифицирующей и пластифицирующей добавок [15, 16].

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были приготовлены двухфазные системы – концентраты, состоящие из исследуемых пластификаторов и полимера. Приготовление концентратов выполнялось посредством смешивания компонентов в лабораторной высокоскоростной мешалке ИКА. Пластификатор и полимер смешивали при температуре 165 °С. Указанная температура с помощью термодары фиксировалась и постоянно поддерживалась. При постановке эксперимента температура была постоянной, варьировалась продолжительность перемешивания, корректировка которой проводилась в зависимости от интенсивности растворения полимера типа СБС Л 30-01А. Гомогенность смеси определялась визуально с использованием стеклянной палочки.

Упрощенно, если полимер легко растворялся в пластификаторе, т.е. совмещался с пластификатором при малых термодинамических воздействиях, считалось, что полимер имеет сродство с пластификатором. Немаловажным фактором, определяющим совместимость полимера и пластификатора, является параметр взаимодействия χ , который определяется из формулы [11]:

$$\frac{1}{T_m} = 0.002226 + 0.1351 \frac{1 - |X|}{V_1}, \quad (2)$$

$$|X| = \frac{0.002226V_1 + 0.1351 - \frac{V_1}{T_m}}{0.1351}, \quad (3)$$

где $|X|$ – параметр совместимости полимера и пластификатора (значение показателя было принято в работе по модулю).

T_m – температура взаимодействия, т.е. растворение полимера;

V_1 – молярный объем пластификатора.

Таким образом, опираясь, на имеющийся межотраслевой опыт по оценке совместимости полимера и пластификаторов была поставлена и выполнена серия экспериментов, представленных ниже.

На основе приготовленных концентратов по идентичной методике выполнялось приготовление ПБВ 90. Для всех составов было принято постоянное соотношение «пластификатор – полимер – битум», а также использован один технологический режим, который предусматривал перемешивание на высокоскоростной мешалке ИКА при температуре 165 °С в течение 1 часа.

Правомерность выдвинутой гипотезы о влиянии совместимости полимера и пластификатора на физико-механические показатели ПБВ базировалась на основе сопоставительного анализа коэффициентов совместимости двухфазной системы «полимер – пластификатор» и обобщенных коэффициентов эффективности полученных составов ПБВ 90, рассчитанных методом многокритериальной оптимизации [17]. В его основе лежит оценка частных критериев эффективности – эксплуатационных свойств ПБВ, характеризующих их качество и соответствие требованиям нормативных документов.

При расчете критериев эффективности и обобщенного коэффициента эффективности ПБВ использовались формулы, приведенные ниже:

$$K_{эф}^i = \frac{z_{пок}^i}{z_{ГОСТ}^i}, \quad (4)$$

где $K_{эф}^i$ – частный критерий эффективности i -го показателя;

$z_{пок}^i$ – фактическое значение i -го показателя;

$z_{ГОСТ}^i$ – требуемое значение i -го показателя.

Формула (5) справедлива в случае анализа показателей с обратной зависимостью $K_{изм.м}$ и $K_{ст}$, – в которых наименьшее значение параметра свидетельствует о качестве продукта:

$$K_{стаб}^i = \frac{z_{ГОСТ}^i}{z_{пок}^i}, \quad (5)$$

где $K_{эф}^i$ – частный критерий эффективности i -го показателя;

$z_{пок}^i$ – фактическое значение i -го показателя;

$z_{ГОСТ}^i$ – требуемое значение i -го показателя.

В основу расчета обобщенного критерия эффективности для каждого состава ПБВ была положена база частных критериев эффективности:

$$K_{эф}^{об} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n K_{эф}^i}, \quad (6)$$

где $K_{эф}^{об}$ – обобщенный критерий эффективности i -го показателя;

$K_{эф}^i$ – частный критерий эффективности i -го показателя.

3. Результаты

В соответствии с намеченными задачами на первом этапе исследования, варьируя продолжительностью перемешивания, оценивали эффективность растворения полимера в различных пластификаторах (табл. 4).

Таблица 4

Время растворения полимера в пластификаторе при температуре 165 °С

№ п/п	Наименование пластификатора	Продолжительность растворения, мин.
1	мазут М200	85
2	масло И-50	130
3	«Унипласт»	115
4	ЭСО	70
5	«Кэтгол»	155

В процессе приготовления двухфазных систем тщательно фиксировались любые изменения их физического состояния, описание каждого концентрата представлено ниже:

– концентрат «Унипласт + полимер» имеет резкий запах; перемешивание затруднительно с образованием сверху полимерной корки; продолжительность перемешивания до видимого растворения составило 1 час 55 минут.

– концентрат «масло И-50 + полимер», пластификатор быстро впитался в полимер; было зафиксировано набухание полимера с увеличением его объема; после 30 минут перемешивания в сушильном шкафу началось активное плавление набухшего полимера. Общая продолжительность растворения составила 2 часа 10 минут. Конечный концентрат является однородным и высоковязким, образец не прилипает к поверхности, не оставляет жирных следов.

– концентрат «Кэтгол + полимер», смешивание произошло частично в течение 2 часов 35 минут; процесс перемешивания сопровождался сильным испарением пластификатора и едким запахом. В виду интенсивного испарения пластификатора, далее эксперимент был остановлен.

– концентрат «ЭСО + полимер», растворение полимера произошло в течение 1 часа 10 минут; образец характеризовался однородной структурой.

– концентрат «Мазут + полимер», система была высоковязкой; полимер набухал медленно, однако через 1 час 25 минут полимер полностью растворился.

На основании выполненного эксперимента можно заключить, что использующиеся в работе пластификаторы характеризуются различной растворяющей способностью. Совокупный анализ растворяющей способности пластификаторов и их групповой анализ показал, что наличие в составе пластификатора смол и предельных углеводов значительно увеличивает продолжительность приготовления концентрата. Минимальное время на растворение полимера понадобилось при использовании пластификаторов ЭСО и мазута, характеризующихся наличием ароматических соединений, и минимальным содержанием предельных углеводов.

На данном этапе исследования было определено, что наиболее перспективными для приготовления в дальнейшем ПБВ, могут быть пластификаторы ЭСО и мазут.

Полученные экспериментальные данные также коррелируют с численной оценкой совместимости двухфазных систем «полимера – пластификатор», базирующейся на термодинамическом подходе определения совместимости, используемом в полимерной промышленности, формулы (2)-(3).

Для определения необходимых величин также был проведен обратный эксперимент, когда за константу принималась продолжительность перемешивания двухфазной системы, вариативным параметром выступала температура, которую подбирали экспериментально. Также был определен молярный объем каждого пластификатора. Полученные значения коэффициента совместимости двухфазной системы представлены в табл. 5.

Таблица 5

Оценка совместимости двухфазной системы «полимер – пластификатор»

Наименование показателя	Наименование пластификатора				
	мазут	ЭСО	масло И-50	«Унипласт»	«Кэтгол»
Параметр совместимости	4,0	3,7	2,9	2,8	2,7

В соответствии с [11], пластификаторы для полимерной промышленности было предложено разделить на две группы в зависимости от параметра X : пластификаторы, способствующие набуханию ($-0,12 \leq X \leq +0,55$) и пластификаторы, способствующие растворению ($X \leq -0,15$).

Таким образом, на этапе исследования концентратов, наиболее перспективными пластификаторами являются мазут и ЭСО.

Реализация и подтверждение выявленных закономерностей была осуществлена на втором этапе исследовательской работы при приготовлении составов модифицированного битумного вяжущего ПБВ 90 с использованием полученных ранее концентратов. Концентрация вводимых двухфазных систем «полимер-пластификатор» составляла 10,5 %, дополнительно для мазута 15 %.

Приготовленные составы ПБВ были протестированы в соответствии с требованиями ГОСТ 52056. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Влияние двухфазной системы «полимер – пластификатор»
на физико-механические показатели ПБВ 90**

Наименование показателя	Требование ГОСТ	Наименование пластификатора						
		-	Мазут		масло И-50	«Унипласт»	ЭСО	«Кэтгол»
			10,5 %	15,0 %				
Глубина проникания иглы 0,1 мм: 25 °С 0 °С	91-130	67	70	93	99	107	104	110
	не менее 40	23	31	44	49	41	43	52
Растяжимость, см: 25°С, 0°С,	не менее 30	≥150	63,7	65,7	60,3	68,8	73,4	61,8
	не менее 15	-	23,4	45,1	17,8	43,7	44,3	40,1
Температура, °С: размягчения хрупкости по Фраасу	не менее 51	54	65,3	66,5	69,4	61,1	65,0	60,4
	не выше -25	-18	-21	-25	-27	-21	-26	-25
Эластичность, %: 25°С 0°С	не менее 85	–	92	98	92	95	96	95
	не менее 75	–	68	77	70	79	78	78
Изменение массы после прогрева, %	не более 1	0,34	0,54	0,61	1,98	0,67	0,45	4,66
Температура вспышки, °С	220 не ниже	268	288	290	274	276	279	258

Анализ табл. 6 демонстрирует, что все пластификаторы вносят вклад в изменение физико-механических свойств модифицированного битума. Благодаря введению пластификатора в битум происходит обогащение вяжущего ароматическими углеводородами, за счет чего можно значительно увеличить диапазон варьирования эксплуатационных факторов ПБВ относительно исходного битума [15, 18-19]. Однако, не все пластификаторы обеспечивают модифицирование вяжущего с совокупностью желаемых (проектируемых) свойств. Более того, состав модифицированного битумного вяжущего, выполненный без пластификатора, не достигает проектной марки ПБВ 90. Как видно, при использовании двухфазной системы, выполненной на мазуте, при прочих равных условиях, достичь показателя свойств ПБВ 90 также не представилось возможным, очевидно, что для получения ПБВ проектной марки необходимо в первом случае наличие пластификатора, а во втором – увеличение его содержания.

Можно предположить, что это связано с повышенным содержанием асфальтенов в составе мазута. Как следует из табл. 3, мазут – единственный пластификатор, содержащий асфальтены, очевидно, в совокупности с полимером, образующий плотную эластомерную сетку, распределенную в битуме и обусловленную тем, что полимер при контакте с вяжущим абсорбирует практически все его компоненты [20-22], за исключением асфальтенов.

Значительный интерес представляют не столько показатели свойств приготовленных ПБВ с использованием концентратов, сколько их вклад в формирование устойчивой несклонной к деструктивным процессам структуры. Интенсивность деструктивных процессов модифицированных вяжущих исследовалась по изменению массы образцов после прогрева (табл. 6) и термостабильности ПБВ согласно EN 13399, (рис. 2).

В соответствии с полученными данными, наибольшее изменение массы образцов ПБВ после термостатирования наблюдается у образцов, выполненных на пластификаторах (в порядке убывания): Кэтгол и Масло И-50. Эти же пластификаторы характеризовались максимальной величиной изменения массы пластификатора после прогрева.

Очевидно, что устойчивость дисперсных систем, как коллоидов, к которым относятся битумы, зависит от степени взаимодействия мальтеновой среды и дисперсной фазы модифицированных вяжущих. В случае неустойчивости, системы стремятся к

разделению фаз, что наглядно прослеживается при изучении расслоения [23] системы после прогрева в тубе, по разности температур размягчения между верхней и нижней частью образца ПБВ (рис. 3). Результаты по расслоению систем, выполненных с использованием двухфазных концентратов на основе мазута и ЭСО, выстраиваются в логическую цепочку полученных закономерностей по влиянию совместимости полимера и пластификатора на физико-механические показатели ПБВ.

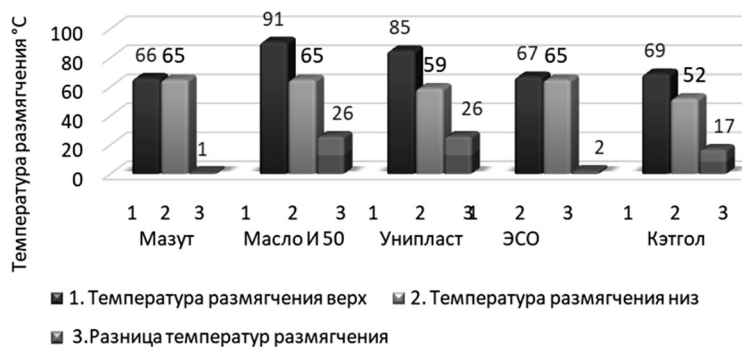


Рис. 2. Стабильность битумного вяжущего при хранении в течение 72 часов при температуре 185 °C (иллюстрация авторов)

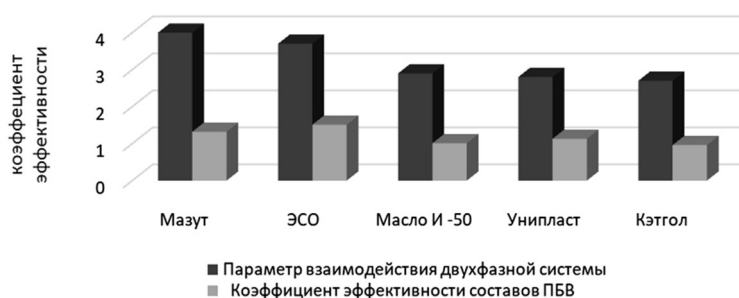


Рис. 3. Показатели обобщенных критериев эффективности для составов ПБВ 90 и параметра совместимости двухфазной системы «полимер – пластификатор» (иллюстрация авторов)

4. Обсуждение

Несмотря на важность рассматриваемой проблематики для дорожно-строительной отрасли в целом, ни одна из методик предварительной оценки совместимости полимера и пластификатора не нашла применения на практике.

При этом если проанализировать полученные в процессе исследования результаты (табл. 7, рис. 3), можно отметить зависимость эффективности полученных составов ПБВ от совместимости системы «полимер – пластификатор».

Таблица 7

Частные критерии эффективности для ПБВ-90, зависящие от вида пластификатора

Наименование показателя	Наименование пластификатора				
	ЭСО	«Кэтгол»	«Унипласт»	Масло И-50	Мазут
Глубина проникания иглы	1,16	1,22	1,19	1,10	0,78
Глубина проникания иглы	1,08	1,30	0,98	1,23	0,78
Растяжимость	2,45	2,06	2,29	2,01	2,12
Растяжимость	2,95	2,67	2,91	1,19	1,56
Температура размягчения по кольцу и шару	1,27	1,18	1,20	1,36	1,28
Температура хрупкости по Фраасу	1,04	1,00	0,84	1,08	0,84
Эластичность при 25°C	1,13	1,12	1,12	1,08	1,08
Эластичность при 0°C	1,04	1,04	1,05	0,93	0,91
Вспышка	1,27	1,17	1,25	1,25	1,31
Изменение массы после прогрева, %	2,22	0,21	1,49	0,50	1,81
Стабильность в тубах	2,5	0,29	0,19	0,19	5,00

Сопоставление результатов расчета обобщенных критериев эффективности для составов ПБВ 90 и коэффициентов совместимости двухфазной системы «полимер – пластификатор» представлены на рис. 3.

Несмотря на то, что применению битумных вяжущих, модифицированных полимером, предшествует технико-экономическое обоснование, что сопряжено с увеличением его стоимости относительно базового битума [7-9], отраслевых работ, посвященных поднятой проблематике, практически нет. Это обуславливает необходимость разработки лабораторного инструментария на стадии подбора состава ПБВ, позволяющего в короткие сроки с высокой достоверностью получать информацию о возможных деструктивных процессах модифицированного вяжущего на различных этапах его жизненного цикла для минимизации производственных издержек и возможности исполнения подрядчиком гарантийных обязательств.

5. Заключение

1. Выявлена проблема несовершенства методологического подхода к выбору пластификаторов для модифицирования битумных вяжущих и оценки их совместимости с битумом и полимером, что является актуальной производственной задачей.

2. Установлено, что на этапе оценки исходных характеристик сырьевых компонентов (полимера, пластификаторов) и их совместимости по изучению двухфазных систем, можно дать прогноз эффективности работы битумного вяжущего, модифицированного полимером.

3. Показано, что совместимость полимера и пластификатора является ключевым управляющим фактором в формировании полимерно-битумной матрицы, устойчивой к деструктивным процессам, определяющей эффективность физико-механических показателей ПБВ.

Список библиографических ссылок

1. Kataware A. V., Singh D. E. Evaluating effectiveness of WMA additives for SBS modified binder based on viscosity, Superpave PG, rutting and fatigue performance // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 146.P. 436-444. DOI: 10.1016/j.conbuildmat. 2017.04.043.
2. Калинина М. О. Применение инновационных материалов в дорожном строительстве: сб. ст. победителей 3-й Международной научно-практической конференции – Современные технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации / Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Пенза, 2016. С. 19–22.
3. Тюкина П. М. Закономерности влияния состава пластификатора на эластичность и когезионную прочность полимерно-битумных вяжущих // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. 2008. № 2. С. 12–16.
4. Сапов А. В., Зимнухов А. Н., Ярцев В. П. Структура и эксплуатационные характеристики битумов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. 2017. № 2. С. 180–186.
5. Блажеёвский К., Олышакский Я., Печаковский Х. Битумный справочник. П. : ОРЛЕН Асфальт, 2014. 142 с.
6. Litovchenko D. P., Shiryaev A. O., Vysotskaya M. A., Lashin M. V. Use of plasticizers in the production of PMB, as a tool for creating effective binders // Scopus, CTESiberia. 2019. DOI: 10.1051/e3sconf/202015706034.
7. Гохман Л. М., Гурарий Е. М., Давыдова А. Р., Давыдова К. И. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства. Обзорная информация. М. : Информавтодор, 2002. 112 с.
8. Киндеев О. Н., Высоцкая М. А., Шеховцова С. Ю. Влияние вида пластификатора на свойства битума и полимерно-битумных вяжущих // Вестник Белгородского

- государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 1. С. 26–30.
9. Santagata E., Baglieri O., Dalmazzo D., Tsantilis L. Experimental investigation on the combined effects of physical hardening and chemical ageing on low temperature properties of bituminous binders // RILEM Bookseries. 2016. Vol. 11. P. 631–641. DOI: 10.1007/978-94-017-7342-3_51.
 10. Galeev, R., Nizamov, R., Abdrakhmanova, L., Khozin, V.: Resource-saving polymer compositions for construction purposes. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2020). DOI: 10.1088/1757-899X/890/1/012111.
 11. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М. : Химия, 1982. 200 с.
 12. Перельман В. И. Краткий справочник химика. М. – Л. : Химия, 1964. 620 с.
 13. Шыхалиев К. С. Модификация нефтяного дорожного битума полимерными отходами // Точная наука. 2017. № 6. С. 18–46.
 14. Загородняя А. В. Исследование кинетики и механики растворения полимера типа СБС в низкомолекулярных жидкостях // Научный вестник государственного образовательного учреждения луганской народной республики «Луганский национальный аграрный университет». 2019. № 6-1. С. 254–261.
 15. González O., Peña J. J., Muñoz M. E. Rheological Techniques as a Tool to Analyze Polymer-Bitumen Interactions: Bitumen Modified with Polyethylene and Polyethylene-Based Blends // Energy and Fuels. 2002. Vol. 16. №. 5. P. 1256–1263.
 16. Фролов В. А., Беляев П. С., Макеев П. В., Беляев В. П., Шашков И. В. Взаимодействие компонентов модифицирующей добавки в процессе получения полимерно-битумного вяжущего // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2020. Т. 26. № 2. С. 284–292.
 17. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Многокритериальная оптимизация для оценки технико-экономической эффективности модифицирования высокопрочных легких бетонов на полых алюмосиликатных микросферах // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. Т. 11. Вып. 4. С. 55–60. DOI: 10.18454/IRJ.2016.53.201.
 18. Upadhyay S., Mallikarjunan V., Subbaraj V. K., Varughese S. Swelling and diffusion characteristics of polar and nonpolar polymers in asphalt // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Т. 109. № 1. P. 135–143.
 19. Беляев П. С., Полушкин Д. Л., Макеев П. В., Фролов В. А. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 2. С. 264–271.
 20. Kumar K., Singh A., Maity S. K., Srivastava M., Sahai M., Singh R. K., Garg M. O. Rheological studies of performance grade bitumens prepared by blending elastomeric SBS (styrene butadiene styrene co-polymer in base bitumens // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. Vol. 44. P. 112–117. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.08.017.
 21. Zainab H., N., Kamaruddin, I., Tan I. M., Komiyama M. Investigation on the effect of phase segregation on the mechanical properties of polymer modified bitumen using analytical and morphological tools // International Conference on Advances in Sustainable Construction Materials and Civil Engineering Systems. 2017. DOI: 10.1051/mateconf/201712007002.
 22. Fernandes S. R. M., Silva H. M. R. D., Oliveira J. R. M. Developing enhanced modified bitumens with waste engine oil products combined with polymers // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 160. P. 714–724. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.014.
 23. Zani L., Giustozzi F., Harvey J. Effect of storage stability on chemical and rheological properties of polymer-modified asphalt binders for road pavement construction. // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 145. P. 326–335. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.014.

Litovchenko Dmitry Pavlovich.

post-graduate student

Email: dmitrij.litovchenko.1996@mail.ru

Shiryaev Artem Olegovich

post-graduate student

Email: shiryaev.ao@mail.ru

Vysotskaya Marina Alekseevna

candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

Email: roruri@rambler.ru

Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov

The organization address: Russia 308012, Belgorod region, Belgorod, Kostyukovst., 46

Korolev Evgeny Valeryevich

doctor of technical sciences, professor

Email: prorektor.umr@spbgasu.ru

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering

The organization address: Russia, 190005, St. Petersburg, 2-nd Krasnoarmeyskaya st., 4

**Influence of polymer and plasticizer compatibility
on the quality indicators of bituminous binder****Abstract**

Problem statement. The aim of the study is to assess the effect of the compatibility of the polymer and various plasticizers on the quality and stability indicators overtime of the final product – polymer-bitumen binder (PBB).

Results. At the initial stage of the research, the basic set of characteristics of the starting materials (bitumen and plasticizer) was determined. The structure formation of the studied binders was controlled by varying the concentration of the plasticizer, which was used as mazut, I-50 oil, Uniplast, extract of selective oil refining (ESP), Catgol. The study of plasticizing additives was carried out for volatility in the range of technological temperatures for the preparation of PMB, viscosity indicators, and their group composition was also evaluated.

In the course of the experiment, the dynamics of changes in the indicators of the properties of modified binders, as well as their thermal stability, due to the composition of the plasticizer and its compatibility with the polymer used, were revealed. It is proposed to investigate the compatibility of the components: plasticizer and polymer, at the preparatory stage, before the preparation of laboratory formulations of PBB. Recommendations have been developed for the use of plasticizers to obtain effective compositions of polymer-bitumen binders. The contribution of the compatibility of the «polymer-plasticizer» system to the stability of PBB to destructive processes of separation and ageing has been studied.

Conclusions. The significance of this topic is also because at present there is no single regulatory documentation governing the requirements for plasticizers for modifying bituminous binders, including the preparation of PMB. The studies carried out convincingly demonstrate that the compatibility of the polymer and the plasticizer has a decisive influence on the quality indicators of modified bituminous binders; however, this aspect has not been properly studied for the systems under consideration.

Keywords: polymer-bitumen binder, plasticizer, polymer, compatibility, oil road bitumen.

For citation: Litovchenko D. P., Shiryaev A. O., Korolev E. V., Vysotskaya M. A. Influence of polymer and plasticizer compatibility on the quality indicators of bituminous binder // Izvestija KASU. 2021. № 2 (56). С. 22–36. DOI: 10.52409/20731523_2021_2_22.

References

1. Kataware A. V., Singh D. E. Evaluating effectiveness of WMA additives for SBS modified binder based on viscosity, Superpave PG, rutting and fatigue performance // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 146. P. 436-444. DOI: 10.1016 / j.conbuildmat.2017.04.043.
2. Kalinina MO Application of innovative materials in road construction: collection of articles. Art. winners of the 3rd International Scientific and Practical Conference – Modern Technologies: Topical Issues, Achievements and Innovations / Penza State University of Architecture and Construction. Penza, 2016. P. 19–22.
3. Tyukina PM Regularities of the influence of the composition of the plasticizer on the elasticity and cohesive strength of polymer-bitumen binders // Oil processing and petrochemical industry. 2008. № 2. P. 12–16.
4. Sapov A. V., Zimnukhov A. N., Yartsev V. P. Structure and operational characteristics of bitumen // Questions of modern science and practice. University named after V.I. Vernadsky. 2017. № 2. P. 180–186.
5. Blazheevsky K., Olshatsky J., Pechakovsky H. Bituminous handbook. P. : ORLEN Asphalt, 2014. 142 p.
6. Litovchenko D. P., Shiryaev A. O., Vysotskaya M. A., Lashin M. V. Use of plasticizers in the production of PMB, as a tool for creating effective binders // Scopis, CTESiberia. 2019. DOI: 10.1051/e3sconf/202015706034.
7. Gokhman L. M., Gurariy E. M., Davydova A. R., Davydova K. I. Polymer-bitumen binders based on SBS for road construction. Survey information. M. : Informavtodor, 2002. 112 p.
8. Kindeev O. N., Vysotskaya M. A., Shekhovtsova S. Yu. Influence of the type of plasticizer on the properties of bitumen and polymer-bitumen binders // Bulletin of the Belgorod State Technological University V.G. Shukhov. 2016. № 1. P. 26–30.
9. Santagata E., Baglieri O., Dalmazzo D., Tsantilis L. Experimental investigation on the combined effects of physical hardening and chemical aging on low temperature properties of bituminous binders // RILEM Bookseries. 2016. Vol. 11.P. 631–641. DOI: 10.1007/978-94-017-7342-3_51.
10. Galeev, R., Nizamov, R., Abdrakhmanova, L., Khozin, V.: Resource-saving polymer compositions for construction purposes. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2020). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/890/1/012111>.
11. Barshtein R. S., Kirilovich V. I., Nosovskiy Yu. E. Plasticizers for polymers. M. : Chemistry, 1982. 200 p.
12. Perelman V. I. Quick reference book of a chemist. M. – L.: Chemistry, 1964. 620 p.
13. Shikhaliev K. S. Modification of oil road bitumen with polymer waste // Exact science. 2017. № 6. P. 18–46.
14. Zagorodnyaya A. V. Study of the kinetics and mechanics of dissolution of the SBS type polymer in low molecular weight liquids // Scientific Bulletin of the State Educational Institution of the Luhansk People's Republic «Lugansk National Agrarian University». 2019. № 6-1. P. 254–261.
15. González O., Peña J. J., Muñoz M. E. Rheological Techniques as a Tool to Analyze Polymer-Bitumen Interactions: Bitumen Modified with Polyethylene and Polyethylene-Based Blends // Energy and Fuels. 2002. Vol. 16. № 5. P. 1256–1263.
16. Frolov V. A., Belyaev P. S., Makeev P. V., Belyaev V. P., Shashkov I. V. Interaction of the components of the modifying additive in the process of obtaining a polymer-bitumen binder. Bulletin of the Tambov State Technical university. 2020. Vol. 26. № 2. P. 284–292.
17. Inozemtsev A. S., Korolev E. V. Multicriteria optimization
18. Upadhyay S., Mallikarjunan V., Subbaraj V. K., Varughese S. Swelling and diffusion characteristics of polar and nonpolar polymers in asphalt // Journal of Applied Polymer Science. 2008. T. 109. № 1. P. 135–143.
19. Belyaev P. S., Polushkin D. L., Makeev P. V., Frolov V. A. ... 2016. Vol. 22. № 2. P. 264–271.

20. Kumar K., Singh A., Maity S. K., Srivastava M., Sahai M., Singh R. K., Garg M. O. Rheological studies of performance grade bitumens prepared by blending elastomeric SBS (styrene butadiene styrene co-polymer in base bitumens // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. Vol. 44. P. 112–117. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.08.017.
21. Zainab H. N., Kamaruddin, I., Tan I. M., Komiyama M. Investigation on the effect of phase segregation on the mechanical properties of polymer modified bitumen using analytical and morphological tools // *International Conference on Advances in Sustainable Construction Materials and Civil Engineering Systems*. 2017. DOI: 10.1051/mateconf/201712007002.
22. Fernandes S. R. M., Silva H. M. R. D., Oliveira J. R. M. Developing enhanced modified bitumens with waste engine oil products combined with polymers // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 160. P. 714–724. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.014.
23. Zani L., Giustozzi F., Harvey J. Effect of storage stability on chemical and rheological properties of polymer-modified asphalt binders for road pavement construction. // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 145. P. 326–335. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.014.