



УДК 691.16

Аюпов Д.А. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Мурафа А.В. – кандидат технических наук, доцент

Потапова Л.И. – кандидат химических наук, доцент

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Ягунд Э.М. – кандидат химических наук, доцент

E-mail: yagund1962@mail.ru

Макаров Д.Б. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: Maكارov@kgasu.ru

Казакулов Р.И. – инженер

E-mail: rauf-kazakulov@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Хакимуллин Ю.Н. – доктор технических наук, профессор

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Адрес организации: 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 72

Эпоксидированный силан как сшивающий агент между битумом и полимерным модификатором

Аннотация

Осуществлена модификация битума сополимером этилена с винилацетатом. В качестве сшивающего агента применен 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан. Для подтверждения химического взаимодействия эпоксидных групп эпоксидированного силана и карбоксильных групп битума, а также метоксисилановых групп эпоксисилана с ацетильными фрагментами сэвилена были сняты ИК-спектры исходных компонентов, а также их смесей. Изучено раздельное влияние эпоксидированного силана и сополимера этилена с винилацетатом на битум.

Ключевые слова: битум, модификация битума, полимербитумный, битумполимерный, реакционноспособный модификатор.

Применение полимер-модифицированных битумов вместо обычных битумных вяжущих при производстве кровельных и дорожных битумных строительных материалов признаётся эффективным способом увеличения их срока службы. Известно [1], что температурный интервал пластичности битумполимерных вяжущих (БПВ), позволяющий им сохранять эксплуатационные свойства, выше, чем у обычных битумов. Основные заботы производителей битум-полимерных вяжущих связаны обычно с достижением их свойств, регламентированных требованиями ГОСТ 52056. Всё чаще сегодня задаются вопросами долговечности строительных материалов на основе БПВ. Однако существует ещё одна проблема, доставляющая производителям существенные неудобства: большинство битум-полимерных вяжущих склонны к расслоению, что накладывает ограничения на их хранение и транспортировку. Склонность БПВ к расслаиваемости объясняется тем, что большинство из них представляют собой не истинные растворы, а коллоидные, о чём свидетельствуют их термодинамическая и агрегативная неустойчивость, а также уменьшение степени дисперсности во времени.

Получение нерасслаивающихся вяжущих до последнего времени связывали с явлением «временной пластификации» [2], то есть применением олигомерных пластификаторов, отверждаемых впоследствии непосредственно в расплаве битума. Получающиеся вяжущие обладают высокой твёрдостью и имеют узкую область применения.

Впервые реакционноспособный полимерный модификатор получил крупный американский химический концерн «DuPont», разработав «Elvaloy 4170» (Элвалой), представляющий собой сополимер этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом. В результате химической реакции между эпокси-группой Элвалоя и карбоксильной группой битума получалось однородное БПВ с повышенным комплексом свойств [3].

Недостатком получающейся композиции была невысокая гибкость при пониженной температуре. По этой причине попытки Элвалоля закрепиться на российском рынке имеют на сегодняшний день ограниченный успех, хотя он приобрел широкую популярность в Северной Америке и Западной Европе и даже начал применяться на Украине.

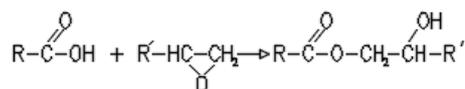
Достижения концерна «Dupont» подтолкнули французскую фирму «Arkema» к созданию аналогичного модификатора «Lotader», отличающегося от Элвалоля тем, что вместо бутилакрилата сополимером этилена с глицидилметакрилатом выступил метакрилат. Разработанный модификатор широкого применения пока не получил.

Отмечено [4], что применяемые для модификации битумов гомофункциональные полимеры: глицидилметакрилаты, смеси стирол-этилен-бутилен-стирола с малеиновым ангидридом и т.п. требуют тщательного подбора количества модификатора и времени реакции ввиду возможности получения нерастворимых сетчатых структур.

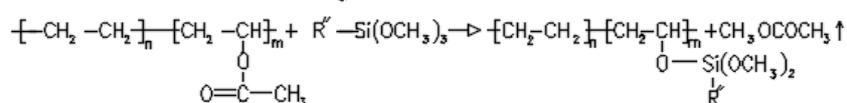
Нами для получения нерасплаивающихся БПВ в качестве полимерного модификатора был применён сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ, сэвилен) марки 11708-210, содержащий 26-28 вес. % винилацетата.

В качестве сшивающего агента был использован 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан (эпоксисилан, ЭС), представляющий собой телехелатное гетерофункциональное вещество, эпоксидная группа которого может химически взаимодействовать с карбоксильной группой битума [5], а метоксисилановые группы способны реагировать с ацетильными фрагментами сэвилена [6-8] (рис. 1).

Взаимодействие битума с эпоксидной группой эпоксисилана



Взаимодействие сэвилена с силаном



Где R - асфальтены битума;

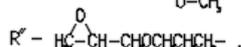
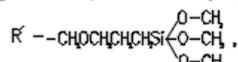


Рис. 1. Механизм сшивания битума с сэвиленом

Гетерофункциональность сшивающего агента позволяет двум описанным реакциям протекать независимо, что исключает гелеобразование в битуме.

В нагретый до 165°C битум при постоянном перемешивании одновременно вводились сэвилен и эпоксисилан. Перемешивание осуществлялось в течение 6 часов.

Для выявления химического взаимодействия эпоксидных групп эпоксисилана и карбоксильных групп битума, а также метоксисилановых групп эпоксисилана, с ацетильными фрагментами сэвилена были сняты ИК-спектры исходных компонентов (рис. 2), а также их смеси (рис. 3).

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью приставки НПВО Miracle ATR (кристалл ZnSe) в области 4000-650 см⁻¹ на спектрофотометре Perkin Elmer FT-IR Spectrometer model Spectrum 65 при стандартных условиях регистрации. Обработка спектров производилась с помощью прилагаемого программного обеспечения.

В спектре эпоксисилана (рис. 2а) ярко выражены четыре полосы: 2840, 1191, 1076 и 800-850 см⁻¹, характеризующие колебания SiOCH₃. Хорошо видна также эпоксидная группа: частота 909 см⁻¹. На спектре сэвилена (рис. 2б) четко прослеживается пик на частоте 1737 см⁻¹, характерный для колебаний карбонильных групп ацетильного фрагмента.

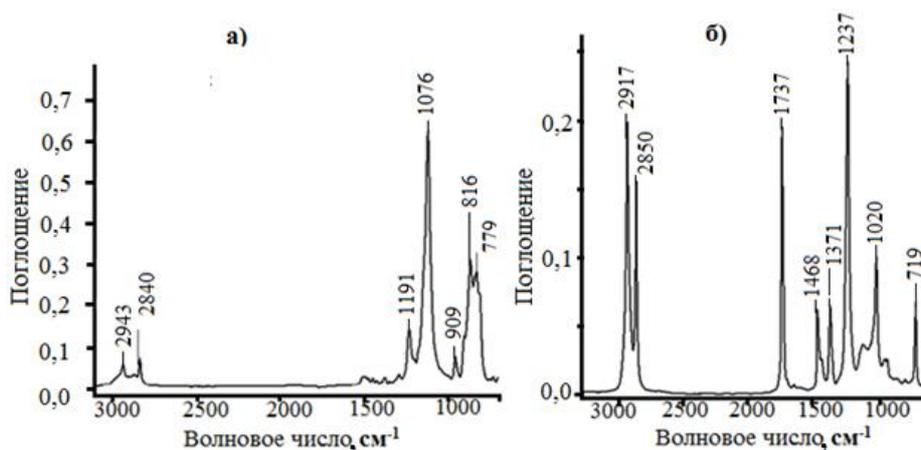


Рис. 2. ИК-спектр эпохисилана (а); ИК-спектр стэвилена (б)

ИК-спектр смеси всех трёх компонентов показан на рис. 3(а). В спектре хорошо видно наличие битума как доминирующего компонента, ввиду явного дублета на частотах 2800-3000 см⁻¹. Однако присутствие битума значительно затрудняет идентификацию новообразований. Поэтому было решено построить спектр смеси за вычетом спектра битума. На рис. 3 (б) показан ИК-спектр смеси компонентов за вычетом спектра битума.

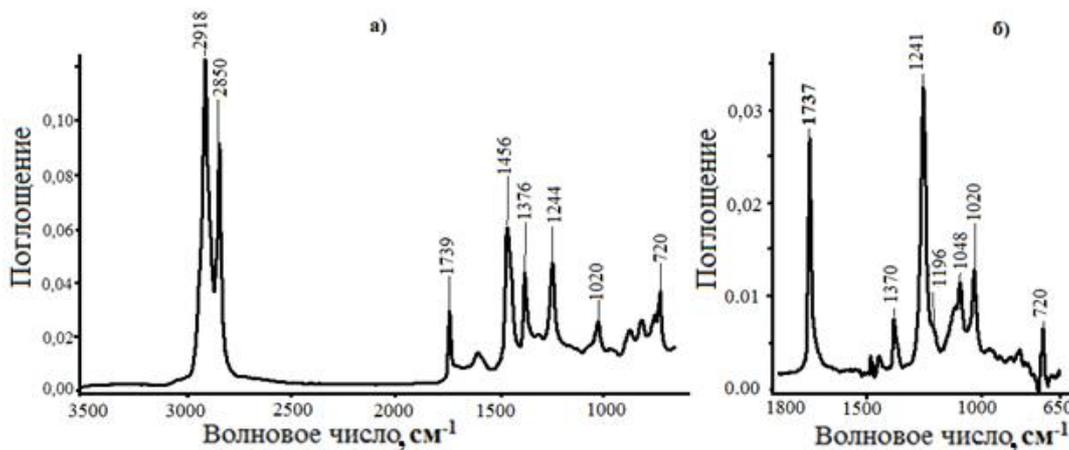


Рис. 3. ИК-спектр смеси битума с стэвиленом и эпохисиланом (а); ИК-спектр смеси битума с стэвиленом и эпохисиланом за вычетом битума (б)

В спектре смеси происходят существенные изменения, позволяющие судить о химическом взаимодействии компонентов:

1. Исчезают или смещаются пики на частотах 2840, 1191, 1076 и 800-850 см⁻¹, характеризующих валентные колебания связей Si-O-C, что обусловлено замещением метоксигрупп силана значительно менее полярным полиэтиленовым фрагментом СЭВ.

2. На частоте 1241 см⁻¹ (рис. 3б) происходит расщепление пика, обусловленное валентными колебаниями С-О связи в сложноэфирных группах и характеризующее замещение ацетильного фрагмента винилацетата на остаток кремнеорганического модификатора, что известно из работ С.Н. Русановой и О.В. Стоянова [6-8].

3. На спектре сохраняется полоса 1737 см⁻¹, хотя содержащий ее продукт реакции – метиловый эфир уксусной кислоты (температура кипения 57 °С) улетучивается из смеси при высокотемпературном перемешивании. Это обусловлено избытком стэвилена в смеси.

4. Исчезает эпохисигруппа – 909 см⁻¹, что подтверждает взаимодействие битума с эпохисидной группой эпохисилана.

Таким образом, эпохисилан действительно является сшивающим агентом между битумом и полимерным модификатором – стэвиленом.

Раздельное влияние добавок на свойства битума показано в таблице.

Таблица

Основные характеристики разработанных битумполимерных вяжущих

Составы, м.ч.	Температура размягчения, °С	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Дуктильность при 25 °С, см	Эластичность, см	Индекс пенетрации
Битум	46	89	>100	-	-0,8257
Битум 100 СЭВ 1	49	84	>100	-	-0,0398
Битум 100 СЭВ 2	51	80	>100	-	0,8755
Битум 100 СЭВ 3	52	79	>100	-	1,2507
Битум 100 СЭВ 4	52	78	92	39,13	0,4378
Битум 100 ЭС 1	49	87	>100	-	-0,5363
Битум 100 ЭС 2	50	83	>100	-	-0,3069
Битум 100 ЭС 3	48	88	>100	-	-0,2755
Битум 100 ЭС 4	46	90	>100	-	-0,7975

Как видно, при добавлении СЭВ в битум в количестве 3-4 м.ч. температура размягчения увеличивается с 46 до 52 °С. Пенетрация при этом закономерно уменьшается. Дуктильность при введении 1-3 % СЭВ остается значительной и становится меньше 100 лишь при 4 %. Эластичность при этом равна 39 %. Индекс пенетрации изменяется экстремально с максимумом при 3 %. В целом, влияние СЭВ на битум типично для полимерных модификаторов.

При добавлении ЭС в битум температура размягчения увеличивается экстремально с максимумом при 2 % ЭС. Это коррелирует с данными пенетрации. Дуктильность при вводе ЭС всегда остается больше 100. Индекс пенетрации максимален при 3 % ЭС. Как видно, связующий агент мало влияет на свойства битума и необходим лишь для придания нерасплаиваемости БПВ. При этом необходимо учитывать, что избыток эпоксисилана (более 3 м.ч.) нежелателен ввиду пластификации битума.

Выводы по проделанной работе:

1. Расплаиваемость битумполимерных вяжущих накладывает существенные ограничения на процессы их хранения и транспортировки.
2. Сополимер этилена с винилацетатом может быть химически «подшит» к битуму через связующий агент – эпоксисилан.
3. Эпоксисилан представляет собой телехелатное гетерофункциональное вещество, что позволяет ему химически реагировать одновременно с битумом и сэвиленом.
4. Эпоксисилан мало влияет на свойства битума и необходим лишь для придания нерасплаиваемости БПВ.
5. Избыток эпоксисилана в смеси ведёт к нежелательной пластификации битума.

Список библиографических ссылок

1. Лукьянова М.А., Вахьянов Е.М. Обоснование рационального состава битумных вяжущих модифицированных резиновой крошкой // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2015, № 4 (110). – С. 143-147.
2. Беляцкий В.Н., Кривогуз Ю.М. Особенности отверждения олигомерных продуктов из отходов полиуретанов и их применение на практике // Наука и техника, 2012, № 2. – С. 70-72.

3. Щепетева Л.С., Семенов С.С. Об эффективности применения полимерно-битумных вяжущих в асфальтобетонных смесях для строительства покрытий автомобильных дорог // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология, 2014, № 4. – С. 138-152.
4. Vargas M.A., Manero O. Rheological characterization of the gel point in polymer-modified asphalts // Journal of applied polymer science, 2011, № 4 (119). – P. 2422-2430.
5. Аюпов Д.А., Потапова Л.И., Мурафа А.В., Фахрутдинова В.Х., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами // Известия КГАСУ, 2011, № 1 (15). – С. 140-146.
6. Русанова С.Н., Стоянов О.В., Ремизов А.Б., Янаева А.О., Герасимов В.К., Чалых А.Е. ИК-спектроскопическое исследование силанольной модификации сополимеров этилена // Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 9. – С. 346-352.
7. Русанова С.Н., Стоянов О.В., Ремизов А.Б., Янаева А.О., Герасимов В.К., Чалых А.Е. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия этилсиликата и сополимеров этилена с акрилатами // Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 9. – С. 318-328.
8. Русанова С.Н., Темникова Н.Е., Мухамедзянова Э.Р., Стоянов О.В. Модификация сополимеров этилена аминотриалкоксисиланом // Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 9. – С. 353-355.

Аюпов Д.А. – candidate of technical sciences, senior lector

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Murafa A.V. – candidate of technical sciences, associate professor

Potapova L.I. – doctor of chemical sciences, associate professor

E-mail: ludmilapo@mail.ru

Yagund E.M. – doctor of chemical sciences, associate professor

E-mail: yagund1962@mail.ru

Makarov D.B. – candidate of technical sciences, senior lector

E-mail: Makarov@kgasu.ru

Kazakulov R.I. – engineer

E-mail: rauf-kazakulov@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Khakimullin Y.N. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: Hakim123@rambler.ru

Kazan National Research Technological University

The organization address: 420015, Russia, Kazan, K. Marks st., 72

Epoxidized silane as a crosslinking agent between bitumen and polymer modifier

Resume

Most of bitumen-polymer binders are prone to delamination, which imposes restrictions on their storage and transportation. The preparation of unstratifying binders has been associated with the phenomenon of «temporary plasticizing» for a long time. This meant the use of oligomeric plasticizers curable later directly in bitumen melt. The resulting binders usually have a high hardness and a narrow field of application. We performed the modification of bitumen with the copolymer of ethylene and vinyl acetate. 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane was used as the crosslinking agent. IR spectra of the starting components as well as mixtures thereof were taken off to confirm the chemical interaction between the epoxy groups of epoxidized silane and carboxyl groups of bitumen and also between epoxysilane's metoksisilan groups and acetyl fragments of sevilene. It is proved, that copolymer of ethylene with vinyl acetate can be chemically connected with bitumen through the binding agent – epoxysilane. We studied the separate effects of epoxidized silane and ethylene vinyl acetate copolymer on bitumen.

Keywords: bitumen, asphalt modification, polymer bitumen, bitumen polymer, reactive modifier.

Reference list

1. Lukjanova M.A., Vakhjanov E.M. The justification of bituminous binders modified by rubber crumb rational composition // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta, 2015, № 4 (110). – P. 143-147.
2. Belyatskiy V.N., Krivoguz Y.M. Properties of the oligomeric products from polyurethane wastes curing and their application in practice // Nauka i tehnika, 2012, № 2. – P. 70-72.
3. Schepeteva L.S., Semenov S.S. The effectiveness of the use of polymer-bitumen binder in asphalt mixtures for the road surfaces construction // Transport. Transportnye sooruzhenija. Ecologiya, 2014, № 4. – P. 138-152.
4. Vargas M.A. Manero O. Rheological characterization of the gel point in polymer-modified asphalts // Journal of applied polymer science, 2011, № 4 (119). – P. 2422-2430.
5. Ayupov D.A., Potapova L.I., Murafa A.V., Fakhrutdinova V.H., Khakimullin Y.N., Khozin V.G. Research of the bitumen-polymer interaction // Izvestiya KGASU, 2011, № 1 (15). – P. 140-146.
6. Rusanova S.N., Stoyanov O.V., Remizov A.B., Yanaeva A.O., Gerasimov V.K., Chalyh A.E. IR spectroscopic investigation of silanol modified ethylene copolymers // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, № 9. – P. 346-352.
7. Rusanova S.N., Stoyanov O.V., Remizov A.B., Yanaeva A.O., Gerasimov V.K., Chalyh IR-spectroscopic study of the interaction of ethyl silicate and copolymers of ethylene with acrylates // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, № 9. – P. 318-328.
8. Rusanova S.N., Temnikova N.E., Muhamedzyanova E.R., Stoyanov O.V. Modification of ethylene by aminothreealkoxisilan // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, № 9. – P. 353-355.