

УДК 665.775

Макаров Д.Б. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: makarov@kgasu.ru

Ягунд Э.М. – кандидат химических наук, доцент

E-mail: yagund1962@mail.ru

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

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

Мурафа А.В. – кандидат технических наук, доцент

Фасхутдинов К.А. – студент

E-mail: faskhutdinovkamil@mail.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Яхин Р.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rojakhin@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Изучение битумно-полимерных вяжущих, модифицированных смесевыми термоэластопластами, методом ИК-спектроскопии

Аннотация

Исследована природа взаимодействий, происходящих между компонентами смесового термоэластопласта и матрицей битумов нефтяных дорожных. Доказано химическое взаимодействие смесового термоэластопласта с матрицей битума по непредельным С=С связям с образованием редкосшитого полимера внутри битумно-полимерного вяжущего. Введение полимеров в качестве модифицирующих добавок приводит к значительному изменению физико-механических и реологических свойств полученных битумно-полимерных систем.

Ключевые слова: битум, битумно-полимерное вяжущее, термоэластопласт, адгезионная добавка, ИК-спектроскопия, каучук.

Модификация нефтяных битумов полимерами признана необходимым технологическим способом получения высокоэффективных строительных материалов [1-3]. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами битумов по комплексу технологических и эксплуатационных свойств являются синтетические термоэластопласты (ТЭП) [4-6]. Вместе с тем, наиболее применяемый среди них модификатор битумов – дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ), обладает рядом недостатков, в т.ч. неудовлетворительной стойкостью к климатическим воздействиям. В связи с этим, была поставлена цель – создать термоэластопласт, обладающий достоинствами ДСТ, но лишенный его недостатков и проявляющий максимальный модифицирующий эффект.

Основными предпосылками создания смесового ТЭП явились исходные свойства их компонентов: этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ) обладает хорошей эластичностью, морозостойкостью, стойкостью к УФ-облучению и озону; изопреновый каучук (СКИ) и сэвилен (СЭВА) позволяют улучшить адгезию модифицированного битума к армирующей основе и минеральным наполнителям; полиэтилен высокого давления (ПЭВД) отличается высокой стойкостью к УФ и озону, теплостойкостью, хорошей прочностью, но недостаточной морозостойкостью.

В состав разработанного смесового ТЭП возможно включение адгезионной добавки Азол, который представляет собой жидкую композицию из амидоаминов и имидазолина кислот таллового масла в высококипящем углеводородном растворителе. Введение Азола придает модифицированному битуму пластичность, уменьшает его старение после прогрева, существенно увеличивает сцепление битума с поверхностью минеральных материалов [7].

В данной работе методом ИК-спектроскопии было изучено взаимодействие смесового термоэластопласта с битумом марки БНД 60/90, применяемым в дорожном строительстве [8].

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle ATR (кристалл ZnSe) в области $4000 - 650 \text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, модель Spectrum 65, при стандартных условиях регистрации. Обработка спектров производилась с помощью прилагаемого программного обеспечения. Спектры образцов битумов регистрировались при комнатной температуре в виде вязких капель, наносимых непосредственно на кристалл НПВО. Спектры образцов модифицирующих добавок регистрировались в виде гранул, прижимаемых к элементу НПВО специальным прижимом, входящим в комплект приставки.

Целью данной работы явилось установить природу взаимодействий, происходящих между компонентами смесового ТЭП и матрицей битумов нефтяных дорожных (БНД). Введение полимеров в качестве модифицирующих добавок приводит к значительному изменению физико-механических и реологических свойств битумно-полимерных вяжущих (БПВ). Для дальнейшего изучения эффекта модификации, нами получены три сочетания смесовых ТЭП:

- ТЭП-1: СКЭПТ + СКИ + ПЭВД;
- ТЭП-2: СКЭПТ + СКИ + ПЭВД + СЭВА;
- ТЭП-3: СКЭПТ + СКИ + ПЭВД + Азол.

Известно, что битум является сложной органо-минеральной системой, состоящей из большого числа предельных алифатических и ароматических углеводородов. На рисунке 1 приведен ИК-спектр исходного битума БНД 60/90 без модифицирующих добавок. Спектр характеризуется наличием полос, отвечающих валентным ($2960, 2920, 2851 \text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1456, 1378 \text{ и } 721 \text{ см}^{-1}$) колебаниям CH_2 и CH_3 групп. Ароматическим структурам соответствует полоса 1601 см^{-1} и пики в низкочастотной области $868, 810 \text{ и } 745 \text{ см}^{-1}$.

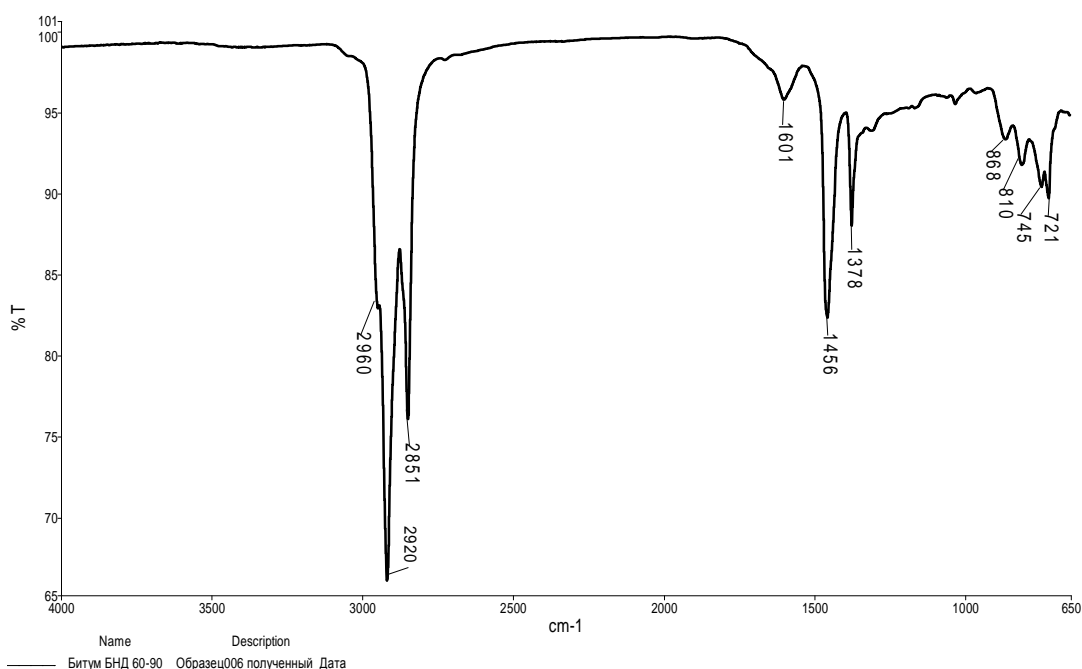


Рис. 1. ИК-спектр битума БНД 60/90

На рис. 2 приведены ИК-спектры ТЭП-1 (кривая 1) и ТЭП-2 (кривая 2). Спектры во многом схожи, в обоих присутствуют отмеченные выше полосы, отвечающие колебаниям метильных и метиленовых групп. Необходимо также отметить наличие карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ (пик 1740 см^{-1}) и непредельных $\text{C}=\text{C}$ связей (пик 1665 см^{-1}), причем карбонильных групп в ТЭП-2 больше, а непредельных винильных групп меньше, чем в ТЭП-1, что объясняется особенностями соотношения между компонентами смеси полимера.

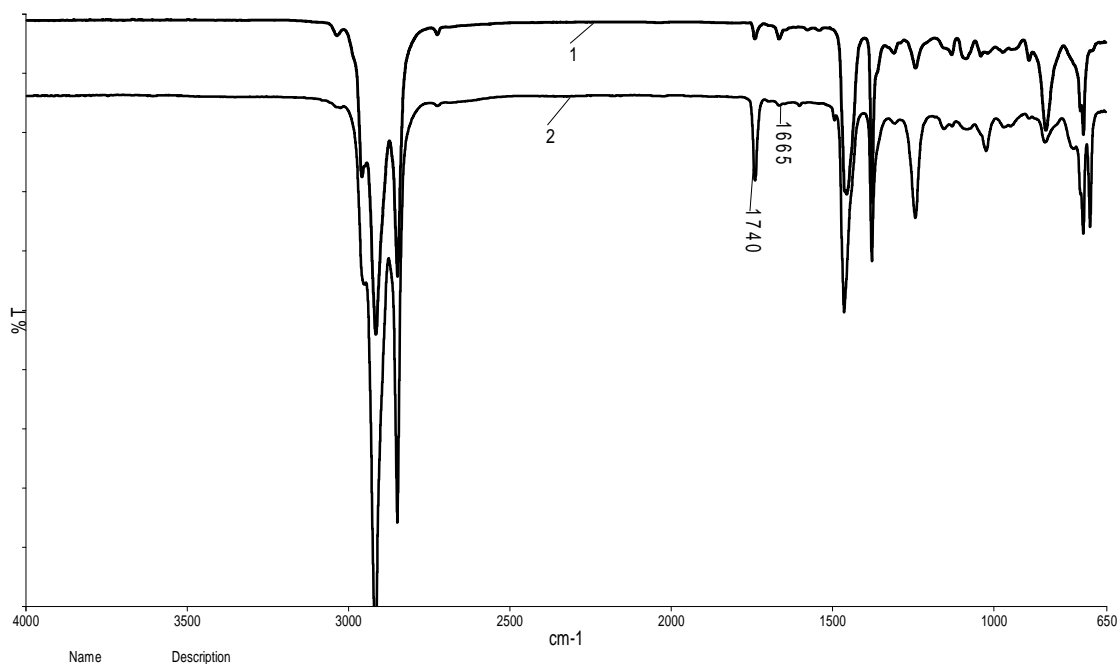


Рис. 2. ИК-спектры ТЭП-1 (кривая 1) и ТЭП-2 (кривая 2)

В соответствии со структурой смесевых ТЭП можно предположить, что химическое взаимодействие полимера с матрицей битума возможно по непредельным С=C связям, входящим в состав СКИ. Объяснить это предположение можно при помощи использования методики вычитания спектров.

На рис. 3 приведен разностный спектр между битумно-полимерным вяжущим с ТЭП-1 (4 %) и исходным битумом БНД 60/90 (кривая 1). На этом же рисунке приведен спектр ТЭП-1 (кривая 2).

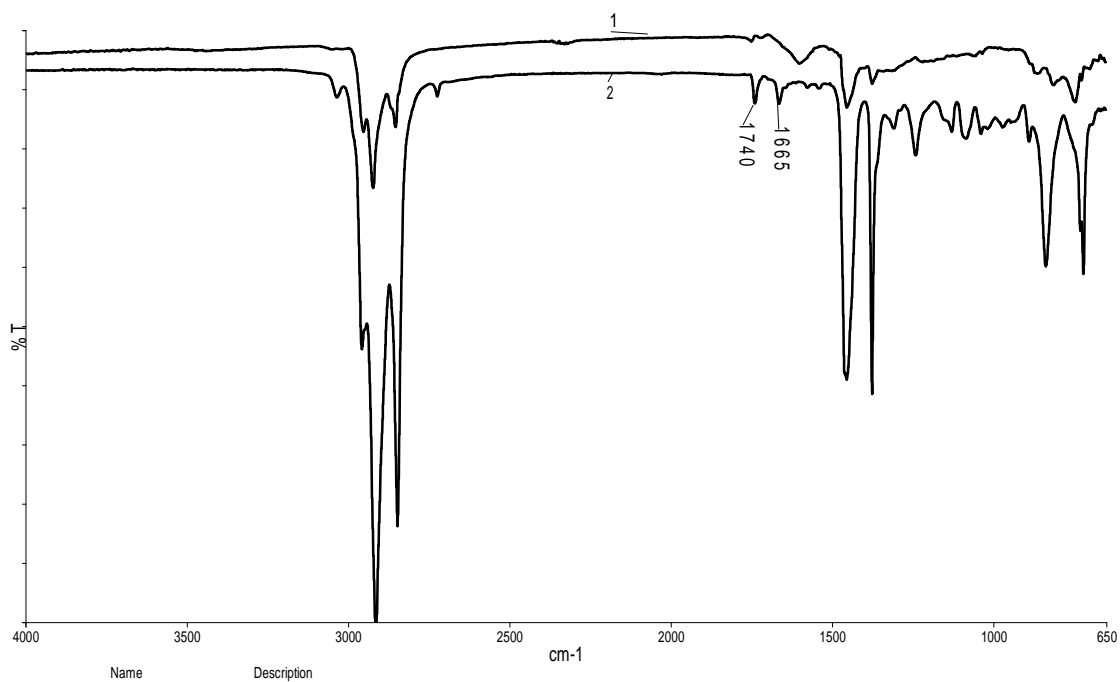


Рис. 3. Разностный спектр между БПВ с ТЭП-1 и БНД 60/90 (кривая 1) и ИК-спектр ТЭП-1 (кривая 2)

Как видим, разностный спектр, повторяя спектр ТЭП-1 в области валентных и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп, а также в области $\text{C}=\text{O}$ при 1740 см^{-1} , не фиксирует полосы $\text{C}=\text{C}$ связей при 1665 см^{-1} . Это говорит о том, что при введении ТЭП-1 в горячий битум возможно раскрытие непредельных винильных групп с образованием редкосшитого полимера внутри матрицы БНД 60/90. Предположительно, этот процесс катализируется сернистыми соединениями, входящими в состав битума. Как известно, вулканизация каучуков происходит именно посредством атомов серы с образованием серных мостиков $\text{C}-\text{S}-\text{C}$. Идентифицировать полосу колебания $\nu(\text{C}-\text{S})$ в спектрах модифицированных составов не удалось вследствие ее низкой интенсивности и малого содержания ТЭП-1 в составе БПВ (4%). Добавим, что получить удовлетворительный разностный спектр между ТЭП-2 и исходным битумом не удалось из-за того, что в спектре ТЭП-2 полоса $\text{C}=\text{C}$ изначально очень слаба, как это указывалось выше.

В состав ряда изученных смесевых ТЭП была введена адгезионная добавка Азол в количестве 0,4 % от массы БПВ. С введением Азола в смесевой термоэластопласт улучшается технологический параметр – время смешения битумно-полимерного вяжущего. При температуре в $165 \text{ }^\circ\text{C}$ для получения однородного состава БПВ в диспергаторе необходимо затратить 2 часа, что на 30% меньше, чем при использовании смесевых ТЭП без Азола (3 часа).

Спектр жидкого Азола приведен на Рисунке 4 (кривая 1), который, будучи вторичным амином, характеризуется наличием валентных (полоса 3290 см^{-1}) и деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$ групп (полоса 1546 см^{-1}), а также достаточно интенсивной полосой связи $\text{C}=\text{N}$ при 1650 см^{-1} , характерной для имидозолинов. На данном рисунке (кривая 2) приведен спектр ТЭП-1 с введенным в него Азолом в количестве 0,4 % от массы БПВ, а также разностный спектр между ними (кривая 3). Как видно, разностный спектр практически в точности повторяет структуру ТЭП-1, включая наличие карбонильных $\text{C}=\text{O}$ (1740 см^{-1}) и винильных $\text{C}=\text{C}$ (1665 см^{-1}) связей. Из этого с большой степенью вероятности можно утверждать, что химического взаимодействия между ТЭП и адгезивом не происходит.

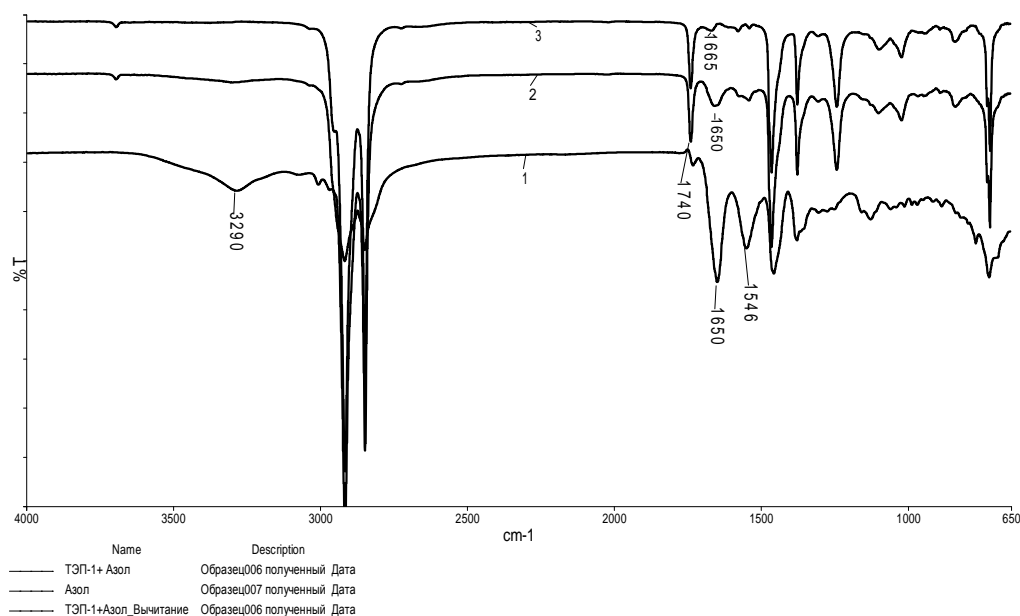


Рис. 4. ИК-спектры Азола (кривая 1), ТЭП-1+ Азол (кривая 2) и их разностный спектр (кривая 3)

С введением смесевых ТЭП в битум происходит химическое взаимодействие ТЭП с матрицей битума по непредельным $\text{C}=\text{C}$ связям с образованием редкосшитого полимера внутри матрицы БПВ. Таким образом, нестабильные двойные $\text{C}=\text{C}$ связи переходят в атмосферостойкие $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ связи, в результате чего мы получаем битумно-полимерное вяжущее, обладающее повышенной атмосферостойкостью и стабильностью основных эксплуатационных характеристик.

С введением Азола в смесевой ТЭП не происходит химического взаимодействия компонентов, поэтому Азол сохраняет свойства адгезионной добавки в БПВ. При этом сокращается время получения битумно-полимерного вяжущего, полученная композиция в меньшей степени подвергается термодеструкции, что в дальнейшем продлит срок службы БПВ.

Кроме того представляет интерес исследование влияния адгезионной добавки (АД) на структуру и свойства БПВ, полученного на основе дорожного битума марки БНД 60/90, модифицированного 4 % смесевым термоэластопластом (ТЭП). Адгезионная добавка вводилась в количестве 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 % от массы смесевых ТЭП.

Как показано выше с введением АД в смесевой термоэластопласт улучшается технологический параметр – время смешения битумно-полимерного вяжущего. При температуре 165 °С для получения однородного состава БПВ в лабораторном диспергаторе необходимо затратить 2 часа, что на 30 % меньше, чем при использовании смесевых ТЭП без АД (3 часа). В данном случае не только сокращается время получения битумно-полимерного вяжущего, но и полученная композиция в меньшей степени подвергается термодеструкции, что в дальнейшем продлит срок службы не только вяжущего, но и асфальтобетона на его основе.

Характеристики свойств БПВ, модифицированных смесевыми термоэластопластами с добавлением АД, представлены в таблице.

Таблица

Основные свойства битумно-полимерных вяжущих

№	Составы/Свойства	П ₂₅ , 0,1 мм	П ₀ , 0,1 мм	Т _р , °С	Т _{хр} , °С	Э ₂₅ , %	Д ₂₅ , см	τ, час	ΔТ _р , °С
1	БНД 60/90	76,5	21,7	48	-17	10	100	-	4
2	БНД 60/90 + 4% ТЭП	62,2	20,0	58	-22	60	45	3	2
3	БНД 60/90 + 4% ТЭП (с 1% АД)	67,2	25,2	58	-22	54	37	2,5	2
4	БНД 60/90 + 4% ТЭП (с 2,5% АД)	68,1	32,5	58	-23	53,5	40	2,5	2
5	БНД 60/90 + 4% ТЭП (с 5% АД)	68,7	35,6	58	-25	52	41	2	3
6	БНД 60/90 + 4% ТЭП (с 7,5% АД)	69,0	36,0	57	-25	50	43	2	3,5
7	БНД 60/90 + 4% ТЭП (с 10% АД)	71,5	38,3	56	-26	48	45	2	4
8	ГОСТ Р 52056-2003 Марка БПВ 60	не менее 60	не менее 32	не менее 54	не менее -25	не менее 80	не менее 25	-	не более 5
9	ГОСТ 22245-90 БНД 60/90	61-90	не менее 20	не менее 47	не менее -15	-	не менее 55	-	не более 5

Как видно из таблицы, введение в смесевой термоэластопласт адгезионной добавки с 1 % до 5 % не приводит к изменению температуры размягчения, в случае увеличения концентрации АД более 5 % в среде полимера приводит к незначительному уменьшению температуры размягчения с 58 °С до 56 °С. Вероятно, содержание АД более 5 % является избыточным и играет роль пластификатора. Однако композиции по абсолютным значениям превышают гостированные требования как к «чистому» битуму, так и к полимерно-битумному вяжущему.

Изменения пенетрации (П₀, П₂₅) имеют одинаковый характер: с увеличением концентрации АД значения пенетрации увеличиваются. При 0 °С пенетрация немного возрастает с увеличением процентного содержания АД. Это объясняется, вероятно, снижением температурной чувствительности БПВ, т.е. при пониженной температуре битум-полимерное вяжущее приобретает некоторую деформативность и соответственно повышенную работоспособность в дорожных покрытиях в зимнее время. При 25 °С пенетрация также увеличивает свои значения, что облегчает технологию переработки

БПВ в асфальтобетонной смеси. При этом не происходит снижение показателей температуры размягчения.

Показатели дуктильности при 0 °С у составов с разной концентрацией АД существенно не изменяются, следует отметить, при содержании АД более 5 % незначительно увеличиваются с 10,5 см до 14,0 см. Дуктильность при 25 °С также возрастает с увеличением концентрации АД в составе смесового ТЭП: с 37 см до 45 см, при 1 % и 10 % АД соответственно. Однако все композиции по абсолютным значениям в два раза превышают требования стандарта на полимерно-битумное вяжущее.

Эластичность при 25 °С снижается с увеличением концентрации АД в составе смесового ТЭП: с 54 % до 48 %, при 1 % и 10 % АД соответственно. Все композиции по абсолютным значениям существенно превышают (в 4–5 раз) по показателю эластичности значения «чистого» битума, однако уступают требованиям ГОСТ Р 52056-2003 на полимерно-битумное вяжущее, что объясняется самой природой смесового ТЭП.

Температура хрупкости БПВ с введением смесового ТЭП снижается с минус 17 °С до минус 22 °С. С добавлением адгезионной добавки в БПВ наблюдается дальнейшее снижение данного показателя до минус 26 °С при 10 % содержании АД в полимере. Это доказывает эффективность совместной модификации битума полимером, в составе которого присутствует АД. Также необходимо отметить, что значения температуры хрупкости БПВ соответствуют требованиям ГОСТ Р 52056-2003 на полимерно-битумное вяжущее и существенно превосходят показатели «чистого» битума.

Величина адгезии у битумно-полимерного вяжущего, модификатором которого является смесовой термоэластопласт с АД, существенно превышает значения данного показателя «чистого» битума и битумно-полимерных композиций с использованием смесового ТЭП без адгезионной добавки. Это свидетельствует о том, что адгезионная добавка Азол, входящая в смесь полимера, не только способствует более быстрому совмещению полимера с битумом, но и увеличивает адгезию самого битумно-полимерного вяжущего к поверхностям каменных материалов мрамору и песоку.

Таким образом, введение адгезионной добавки Азол в смесовой термоэластопласт может быть весьма эффективным для получения асфальтобетона для дорожных покрытий с наилучшими эксплуатационно-техническими характеристиками.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (конкурсная часть) № 7.1955.2014/К «Разработка научно-технологических основ малотоннажной строительной химии как отрасли строительной индустрии России».

Список библиографических ссылок

1. Чирков А.С. Производство битумов в России: проблемы и задачи // Строительные материалы, 2008, № 5. – С. 45-47.
2. Шульженко Ю.П. Полимерные строительные материалы // Строительные материалы, 1998, № 11. – С. 8-10.
3. Илиополов С.К. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М.: Юг, 2003. – 428 с.
4. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Аюпов Д.А., Хозин В.Г. Compatibility Studies of Mixed Thermoplastic Rubber with Road Bitumen // The Open Civil Engineering Journal, 2014, № 8. – Р. 124-129.
5. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. – М.: Наука, 2004. – 172 с.
6. Лукша О.В., Опанасенко О.Н., Крутько Н.П., Лобода Ю.В. Модифицирование окисленного битума стирол-бутадиен-стирольными сополимерами различного строения // Журнал прикладной химии, 2006, Т. 79, № 6. – С. 1030-1034.
7. Кудрявцева С.В. Влияние вида полимера и поверхностно-активных веществ на сцепление битума с минеральной подложкой // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2008, № 40. – С. 36-39.
8. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.

Makarov D.B. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: makarov@kgasu.ru

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

E-mail: yagund1962@mail.ru

Ayupov D.A. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: Ayupov_Damir@rambler.ru

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

Faskhutdinov K.A. – student

E-mail: faskhutdinovkamil@mail.ru

Khozin V.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Yakhin R.G. – doctor of technical sciences, professor

E-mail: rojyakhin@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Construction

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

Study of bitumen-polymer binders, modified by mixed thermoplastic elastomer by the method of IR-spectroscopy

Resume

The subject of research is the nature of the interactions that take place between the components of the composite elastomer and the matrix of the road petroleum bitumen. The chemical interaction of the composite elastomer with the bitumen matrix by means of C=C olefinic functionality resulting in the lightly crosslinked polymer formation within the bitumen-polymer binder has also been proven in the course of the study. The adding of the polymers as modifiers results in a significant change in the material stress-strain properties and rheological properties of the bitumen polymer systems.

With the introduction of Azole adhesive additives in thermoplastic mixtures is no chemical interaction between components, so Azole retains the properties of the adhesive additive. This reduces the time of receipt of bitumen-polymer binder, the resulting composition is less subject to thermal degradation, which further extends the life of asphalt concrete pavement.

Thus, the introduction of adhesive additives Azole in thermoplastic mixtures can be highly effective for asphalt concrete paving with the best operational and technical specifications.

Keywords: bitumen, bitumen polymer binders, thermoplastic, plasticizer adhesive, IR absorption, rubber.

Reference list

1. Chirkov A.S. Production of bitumen in Russia: Problems and objectives // *Stroitelnye materialy*, 2008, № 5. – P. 45-47.
2. Shulzhenko Y.P. Plastic building materials // *Stroitelnye materialy*, 1998, № 11. – P. 8-10.
3. Iliopolov S.K. Organic binders for road construction. – M: Yug, 2003. – 428 p.
4. Makarov D.B., Murafa A.V., Ayupov D.A., Khozin V.G. Compatibility Studies of Mixed Thermoplastic Rubber with Road Bitumen // *The Open Civil Engineering Journal*, 2014, № 8. – P. 124-129.
5. Wolfson S.I. The dynamically vulcanized thermoplastic elastomeric block copolymers. – M.: Nauka, 2004. – 172 p.
6. Luksha O.V., Opanasenko O.N., Krutko N.P., Loboda Y.V. Modification of oxidized bitumen budadien styrene-butadiene copolymer with different structures // *Jurnal prikladnoy khimii*, 2006, T. 79, № 6. – P. 1030-1034.
7. Kudryavtseva S.V. Influence of the type of polymer and surfactant in the grip of bitumen with mineral substrate // *Bulletin of Kharkiv national automobile and highway university*, 2008, № 40. – P. 36-39.
8. Kuptsov A.Kh., Zhizhin G.N. The Fourier transform infrared technique and the fourier transform raman spectroscopy of polymers. – M.: Fizmatlit, 2001. – 656 p.