

УДК 665.775

## МОДИФИЦИРУЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ДОРОЖНОГО БИТУМА

### A MODIFYING ADDITIVE TO ROAD BITUMEN

Ахунова Р.Р., Биглова Р.З., Талипов Р.Ф., Цадкин М.А., Теляшев Э.Г.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа,  
ГУП «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан»,  
г. Уфа, Россия

R.R. Akhunova, R.Z. Biglova, R.F. Talipov, M.A. Tsadkin, E.G. Telyashev

State Educational Institution of Higher Professional Education Bashkir State University,  
Institute of petroleum refining and petrochemistry of the Republic of Bashkortostan,  
Ufa, Russia

e-mail: rita\_him@mail.ru

**Аннотация.** В качестве модифицирующей добавки в составе дорожного битума предложен бутадиев- $\alpha$ -метилстирольный сополимер. Исследовано влияние добавки с различным содержанием сополимера, смеси индустриальных масел и отхода производства полиэтиленполиамин на основные физико-механические показатели полимерно-битумного вяжущего. С повышением концентрации модификатора в битумах увеличивается глубина проникновения иглы, температура размягчения, понижается температура хрупкости и значительно расширяется температурный рабочий интервал дорожного покрытия. В результате исследования адгезионных свойств, при введении отхода производства полиэтиленполиамин существенно улучшается прочность сцепления с минеральным материалом. Так же полученные образцы подвергнуты испытанию на старение. На основании анализа результатов сопоставительных исследований, выявлено влияние полимерного модификатора на свойства щебеночно-мастичного асфальтобетона. Предложено оптимальное соотношение ингредиентов в составе асфальтобетонного покрытия с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Abstract.** The butadiene- $\alpha$ -methylstyrenated copolymer has been offered as a modifying additive in the road bitumen composition. The effect of the additive with various copolymer content, industrial oils' mixture and polyethylenepolyamine production wastes upon the main physical mechanical indices of the polymer – bitumen binder has been studied. With the modifier concentration rise in bitumens the depth of the needle penetration, the softening temperature increases, the brittleness temperature decreases and the temperature working interval of the road bitumen broadens

substantially. As a result of the adhesive properties' study with the introduction of polyethylenepolyamine production wastes, the strength of adhesion with mineral material significantly improves. The patterns obtained have been also subjected to ageing test. On the basis of comparative investigations' analysis results, the polymer modifier effect upon the broken brick and mastic asphalt bitumen properties has been revealed. An optimal ratio of ingredients in the asphalt bitumen composition with improved working characteristics has been offered. The development has an applied value.

**Ключевые слова:** битум, полимер, модифицирующая добавка, предел прочности на сжатие, асфальтобетон

**Keywords:** bitumen, polymer, modifying additive, compression strength limit, asphalt concrete

Применение модификаторов представляется перспективным направлением модернизации дорожных покрытий на основе битума. Существенное улучшение их свойств и, прежде всего, прочности достигается за счет присутствия таких полимерных веществ, как стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты (ДСТ-30), бутилкаучук и тройные сополимеры. Тем не менее, при введении некоторых высокомолекулярных модификаторов возникают технологические проблемы, связанные, во-первых, с неравномерным распределением полимера в массе битума и, во-вторых, с недостаточным сцеплением щебня с покрытием, в результате чего на участках с интенсивным движением разрушается поверхностный слой.

Анализ литературных источников позволил выбрать наиболее приемлемый класс высокомолекулярных соединений для получения полимерно-битумного вяжущего (ПБВ). Например, в качестве модифицирующей добавки удобен доступный сополимер олефина и диена в концентрациях, обеспечивающих сохранение на технически оправданном уровне основных показателей полимерно-битумных вяжущих. В связи со сказанным выше, настоящая работа посвящена исследованию возможности использования бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера как модификатора в составе дорожного битума (и далее – в составе асфальтобетонной смеси) для достижения высокого уровня его эксплуатационных характеристик.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовали окисленный битум с представленными в таблице 1 характеристиками;  $\alpha$ -метилбутадиенстирольный каучук смесь промышленных масел И-20 и И-40, отход производства полиэтиленполиамин.

Отход производства полиэтиленполиамин имеет следующий состав, мас. %: полиэтиленполиамин – 20-35, смесь карбоновых кислот (олеиновая кислота и госсиполовая смола) – 10-20, амидамины – 20-25, имидазолины – 30-35.

Температуру размягчения ПБВ определяли по методу КиШ (ГОСТ 11506-73).

Температуру хрупкости замеряли по Фраасу (ГОСТ 11507-78).

Глубину проникания иглы при 25 °С определяли по ГОСТ 11501-78.

Растяжимость при 25 °С устанавливали по ГОСТ 11505-75.

Сцепление с минеральным наполнителем определяли по ГОСТ 11508-74.

Стабильность битумов при продолжительном хранении при повышенных температурах (163 °С, 5 ч), оцениваемая по изменению их качественных показателей, проводили по ГОСТ 18180-72.

### Результаты и их обсуждение

Для лучшего понимания работы полимера в составе ПБВ (и далее – в асфальтобетонной смеси) нами изучены основные физико-механические показатели свойств последнего. Прежде всего рассмотрено влияние содержания бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера на эксплуатационные показатели вяжущих. Как видно из рисунка 1, с повышением концентрации модификатора в битумах увеличивается глубина проникновения иглы, определяющая его марку.

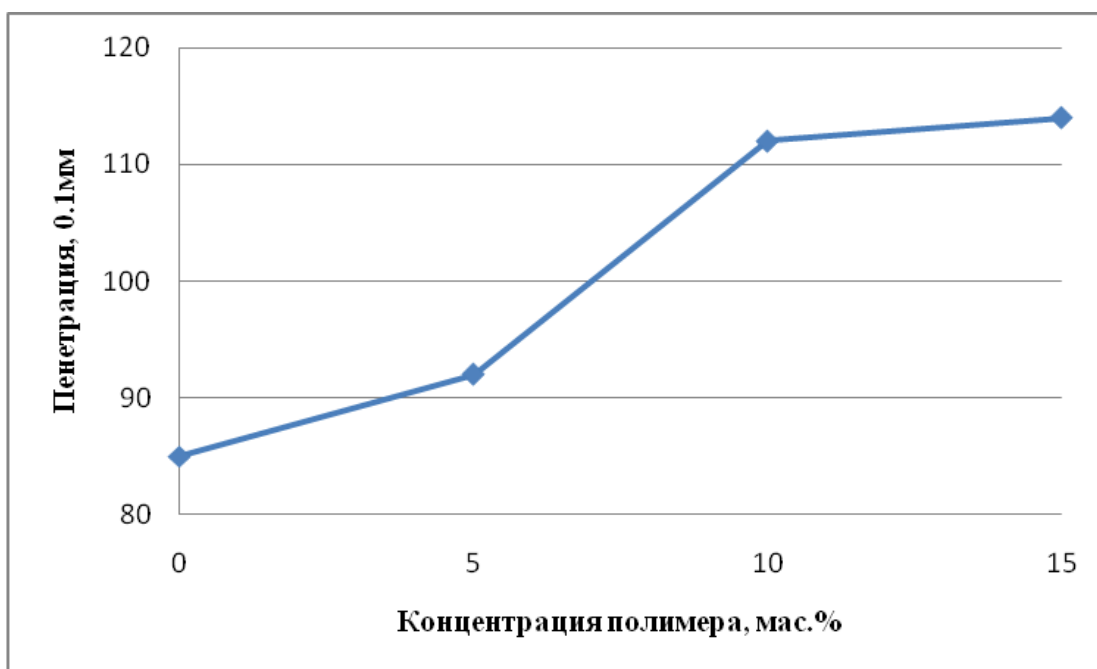


Рисунок 1. Зависимость глубины проникания иглы от концентрации полимера в полимерно-битумном вяжущем

Поскольку основным показателем теплостойкости является отражающая переход из упругопластического состояния в вязкое температура размягчения, исследовано влияние на нее количества вводимого высокомолекулярного соединения. Показано, что увеличение содержания полимера способствует повышению температуры размягчения на  $\sim 13$  °С (рисунок 2).

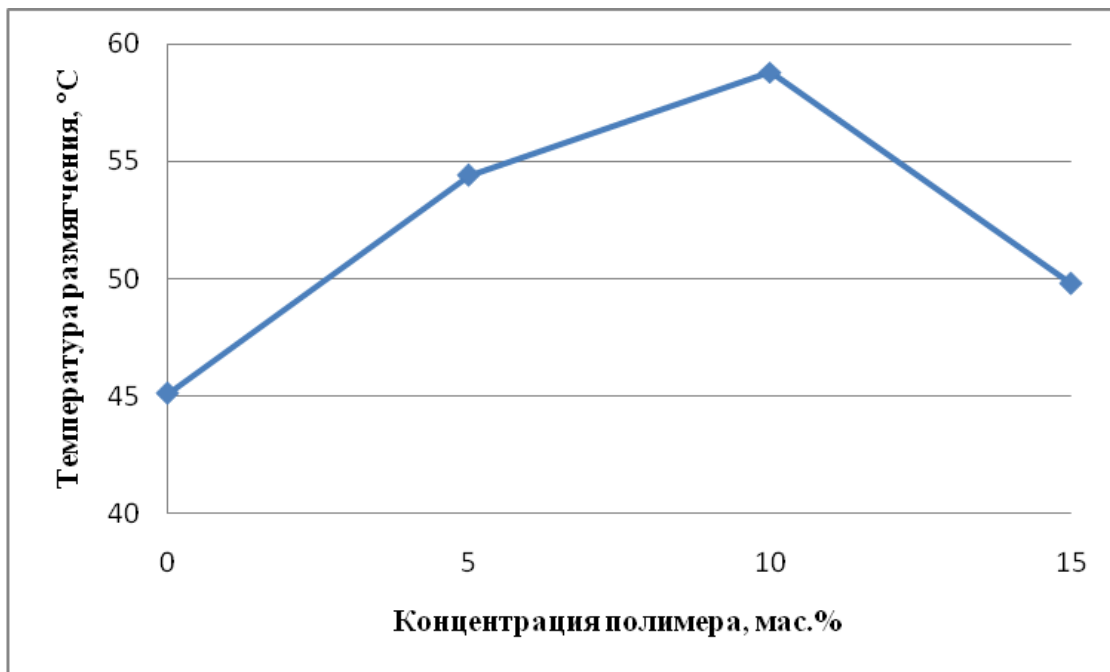


Рисунок 2. Зависимость температуры размягчения от концентрации полимера в полимерно-битумном вяжущем

Наблюдаемое, по-видимому, объясняется образованием пространственной полимерной сетки в ПВВ. Затем имеет место некоторая стабилизация и спад. Первоначально бутадиен- $\alpha$ -метилстирольный сополимер, очевидно, действует как наполнитель, при этом увеличивается температура размягчения и вязкость. Далее по достижении критической концентрации структурообразования отмечается пик температуры размягчения вследствие насыщения смеси полимером. Последующее увеличение концентрации приводит к перенасыщению битума высокомолекулярным соединением и происходит спад температуры размягчения.

Таблица 1. Физико-механические показатели свойств полученных полимерно-битумных вяжущих

	Содержание компонентов в ПБВ, мас.%								ГОСТ Р 52056-2003
	100	95	90	85	95	93	90	85	
Битум	100	95	90	85	95	93	90	85	
Полимер	0	5	10	15	0	5	5	5	
Отход ПЭПА	0	0	0	0	5	2	5	10	
Наименование показателей									
Пенетрация при 25 °С, 0.1 мм	85	92	112	114	122	106	111	130	91-130
Температура размягчения, °С	45.1	54.4	58.8	49.8	49.8	64.8	54.1	50.7	50
Температура хрупкости, °С	-14	-32.9	-34.7	-30.7	-30.9	-37.8	-34.5	-30.4	-30
Дуктильность при 25 °С, см	>100	>150	>150	>150	103	>150	>150	>150	>30
Интервал пластичности, °С	59.1	97.3	103.5	80.5	80.7	106.6	92.6	84.1	-
Сцепление с минеральным наполнителем	№3	№2	№1	№2	№2	№1	№1	№2	Выдерживает по образцу №2

Как видно из данных таблицы 1, добавление модификатора в исходный битум способствует улучшению его основных показателей. Прежде всего, следует отметить значительное увеличение температурного рабочего интервала (интервала пластичности). Битумы с широким интервалом пластичности обладают более высокой деформационной способностью, что повышает стойкость к образованию трещин при низких температурах и сдвиговую прочность покрытия при повышенных. При введении в битум полимера достигается улучшение важнейшего показателя, характеризующего трещиностойкость вяжущего и, следовательно, растрескивание дорожного покрытия – температуры хрупкости – нижней точки температурного интервала работоспособности вяжущего (таблица 1).

Повышение концентрации бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера приводит к снижению температуры хрупкости ПБВ и носит экспериментальный характер с минимумом в области 10 мас.% (рисунок 3), что не противоречит результатам, опубликованным в [2]. Для всех опытных образцов ПБВ с различным содержанием модификатора отмечаются данные, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 52056-2003.

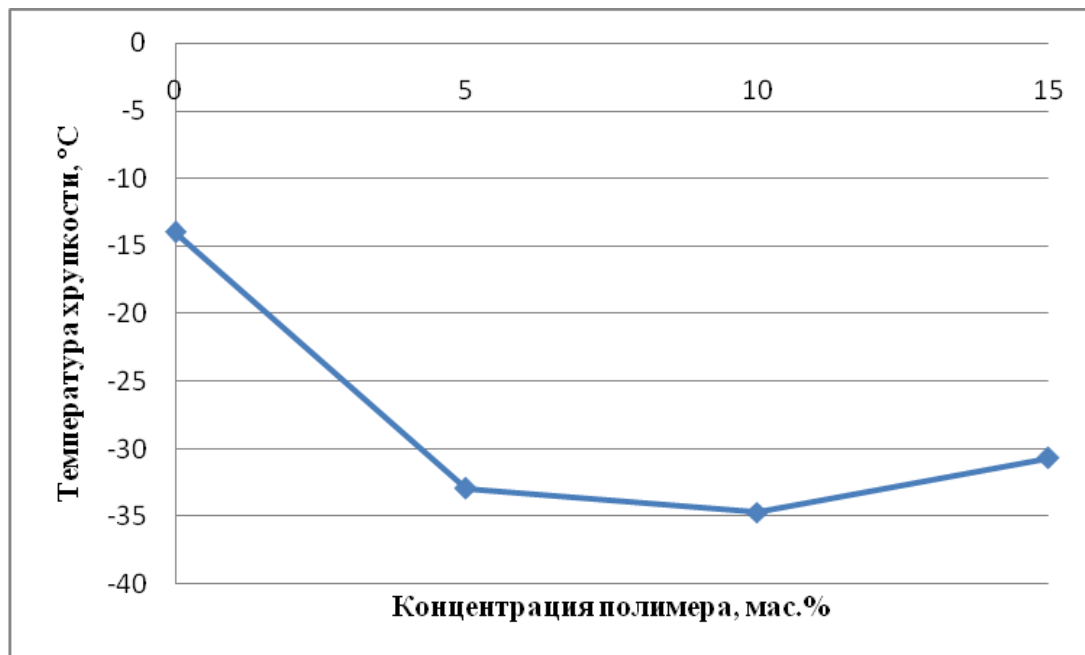


Рисунок 3. Зависимость температуры хрупкости от концентрации полимера в полимерно-битумном вяжущем

Учитывая факт, что азотсодержащие вещества, в частности, полиэтиленполиамин (ПЭПА) в научной литературе описаны в качестве повышающих адгезионные свойства ПБВ добавок, с этой целью применялся отход производства ПЭПА. Для исследования адгезионных свойств был выбран метод «пассивного сцепления». Полученные результаты выявили – прочность сцепления с минеральным материалом существенно улучшается и соответствует контрольному образцу №2 при дозировке отхода ПЭПА от 2 до 5 мас.% (таблица 1). При этом остальные показатели вяжущего вписываются в заложенные для них в ГОСТ количественные характеристики.

Кроме бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера, в качестве пластификатора в битум для приготовления ПБВ вводили смесь промышленных масел. Исходя из данных таблицы 1., отобран состав ПБВ с лучшими по значению показателей физико-механическими свойствами: 5 мас.% полимера и 95 мас.% битума. В дальнейшем указанное соотношение использовали для приготовления ПБВ со всеми модифицирующими добавками. При фиксированном содержании полимера в вяжущем (5 мас.%) исследовано влияние на его характеристики последовательного увеличения концентрации смеси масел (таблица 2).

Таблица 2. Модифицирование битума БНД 90/130 бутадиен- $\alpha$ -метилстирольным каучуком и смесью масел И-40 и И-20

Показатели	Компонентный состав		
	И-40 и И-20 5 мас.%	И-40 и И-20 10 мас.%	И-40 и И-20 20 мас.%
Глубина проникания иглы, 0,1 мм при 25 °С при 0 °С	82	112	197
	38	31	89
Температура размягчения, °С	56.2	56.9	45.8
Дуктильность, см При 25 °С при 0 °С	>150	>150	>150
	>50	>50	>50

Анализ концентрационных зависимостей как в случае температуры размягчения (рисунок 4), так и пенетрации (рисунок 5) показывает, что оптимальна дозировка смеси промышленных масел в количестве 10 мас.%. Такого количества пластификатора, как оказалось, достаточно для хорошего диспергирования полимера в битуме при высокой температуре.



Рисунок 4. Зависимость температуры размягчения от концентрации пластификатора в полимерно-битумном вяжущем

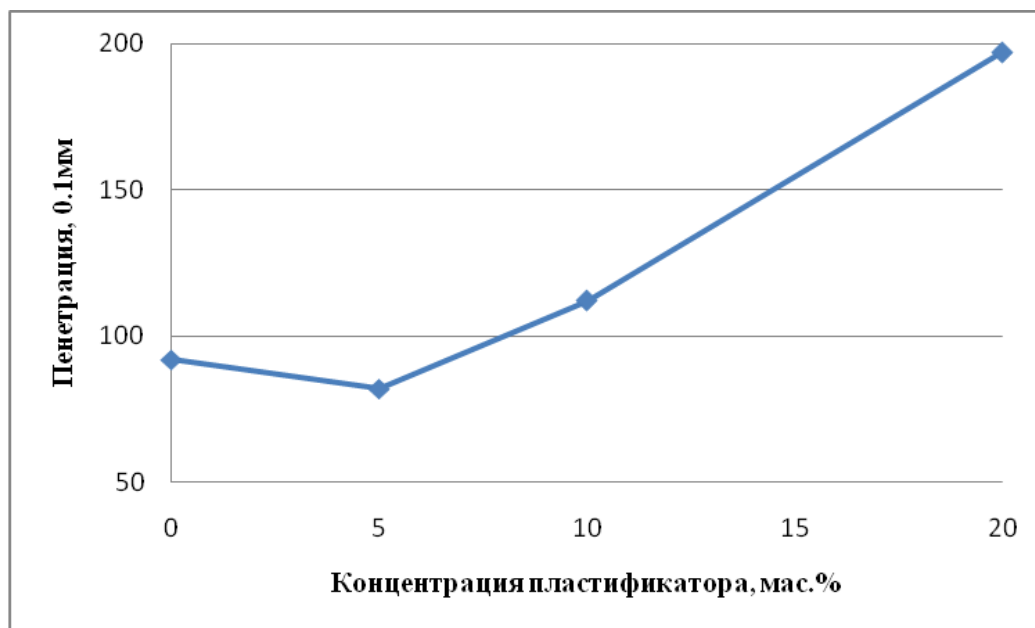


Рисунок 5. Зависимость глубины проникания иглы от концентрации пластификатора в полимерно-битумном вяжущем

Составленная на основе экспериментальных данных композиция (мас.% битум БНД 90/130 – 85, полимер – 5, пластификатор – 10) позволяет получать дорожные полимерно-битумные вяжущие, отвечающие требованиям ГОСТ Р 52056-2003 и превосходящие исходный битум по всем характеристикам. В целом, при правильном подборе состава полимерно-битумной композиции покрытия летом не деформируются, а зимой не возникают температурно-усадочные трещины.

Одной из причин преждевременного разрушения дорожных покрытий принято считать старение, проявляющееся при длительном периоде их эксплуатации. При этом имеется ввиду комплекс химических и физических превращений в структуре материала, приводящих к ухудшению механических свойств и снижению работоспособности покрытия. Нами изучены физико-механические характеристики модифицированных ПБВ, подвергнутых испытанию на старение. Как видно из данных табл.3, наряду с увеличением температуры размягчения снизилась дуктильность. Возможно, это связано с протекающими в условиях старения реакциями окислительного дегидрирования нафтоароматических соединений битума с образованием полициклических ароматических молекул и дальнейшей их ассоциацией в асфальтены.



Таблица 3. Влияние состава полимерно-битумного вяжущего на устойчивость к старению

№	Содержание компонентов, мас. %			Температура размягчения до прогрева, °С	Температура размягчения после прогрева, °С
	Битум	СКС	ПЭПА		
1	100	0	0	45.1	46.5
2	95	0	5	49.8	58.0
3	93	5	2	64.8	69.1
4	90	5	5	54.1	58.9
5	85	5	10	50.7	55.5

Для определения деформационной стойкости дорожного покрытия были приготовлены асфальтобетонные смеси одинакового гранулометрического состава на основе битума марки 90/130 с разнообразным содержанием модифицирующих добавок. Результаты испытаний полученных образцов асфальтобетона на прочность при сжатии приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения показателей предела прочности при сжатии для полимерасфальтобетонов

№ п/п	Содержание компонентов в ПБВ, % масс.				Предел прочности при сжатии, МПа	
	Битум	Полимер	Индустриальное масло марок И-20 и И-40	Отход ПЭПА	0°С	50°С
ГОСТ 9128-97	-	-	-	-	не более 12	не менее 1.2
1	100	0	0	0	8.75	1.25
2	95	5	0	0	9.50	2.75
3	90	5	5	0	10.00	3.50
4	95	0	0	5	4.79	2.80
5	93	5	0	2	11.50	4.00
6	90	5	0	5	12.00	2.60
7	85	5	0	10	11.00	1.30

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что прочностные характеристики содержащего ПБВ асфальтобетона значительно выше, чем для асфальтобетона на основе БНД марки 90/130.

## Выводы

Таким образом, в качестве модифицирующей добавки в составе дорожного битума предложен бутадиен- $\alpha$ -метилстирольный сополимер. Регулируя соотношение битума, модифицирующей добавки – бутадиен- $\alpha$ -метилстирольного сополимера и пластификатора, подобран состав полимерно-битумного вяжущего с улучшенными эксплуатационными характеристиками, позволяющий получать дорожные полимерно-битумные вяжущие, отвечающие требованиям ГОСТ Р 52056-2003.

Дополнительное введение отхода производства полиэтиленполиамина в композицию полимерно-битумного вяжущего повышает и адгезионные свойства последнего.

## Литература

1. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумных вяжущих, асфальтобетона, полимерных асфальтобетона. М.: ЭКОН. 2008. 118 с.
2. Воронцова С.В., Майданова Н.В., Суроезько А.М., Иванов С.Н. // Журнал Прикладная химия. 2012. Т.85. № 2. С. 323-330.
3. Белоконь Н. Ю., Васькин А.В., Сюткин С.Н. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 1. С. 72-74.
4. Лихтерова Н.М., Мирошников У.П., Лобанкова Е.С., Кирилова О.И., Торховский В.Н. //Нефтепродукты: технологии, инновации, рынок. 2011. № 8. С. 24-28.
5. Ахунова Р.Р., Биглова Р.З., Цадкин М.А., Талипов РФ, Мустафин А.Г., Ларионов С.Л, Теляшев Э.Г. // Вестник Башкирского университета.2012. Т.17. № 3. С. 1262-1266.
6. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на базе блок-сополимеров типа СБС: руководство. М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ». 2004. 510 с.

## Reference

1. Gokhman L.M. Bitumens, polymer-bitumen binders, asphalt concrete, polymer asphalt concrete. M.: EKON. 2008. 118 p. [in Russia]
2. Vorontsov S.V., Maidanova N.V., Cyroezhko A.M., Ivanov S.N.// Applied chemistry journal. 2012. T.85. №2. P. 323-330. [in Russia]
3. Belokon N. Yu., Vaskin A.V., Cytkin S.N.// Petroleum refining and petrochemistry. 2000. №1. P. 72-74. [in Russia]
4. Likhterova N.M., Miroshnikov U.P., Lobankova E.S., Kirilova O.I., Torkhovskiy V.N. //Petroleum products: technologies, innovations, market. 2011. №8. P. 24-28. [in Russia]

5. Akhunova R.R., Biglova R.Z., Tsadkin M.A., Talipov R.F., Mustafin A.G., Larionov S.L., Telyashev E.G.//Bulletin bashkir university.2012. Т.17. №3. P. 1262-1266. [in Russia]

6. Gokhman L.M. Complex organic binding materials at the base of blockcopolymers of SBS type. Manual. M.: ZAO «EKON-INFORM». 2004. 510 p. [in Russia]

### Сведения об авторах

Ахунова Р. Р., аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа.

R. R. Akhunova, postgraduate student of the Department of High-Molecular Compounds and General Chemical Engineering State Educational Institution of Higher Professional Education Bashkir State University, Ufa.

Биглова Р. З., д-р. хим.наук, проф. кафедры биоорганической химии химического фак-та ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа.

R. Z. Biglova, dr of chem. sci., prof. of the department of Bioorganic Chemistry State Educational Institution of Higher Professional Education Bashkir State University, Ufa.

Талипов Р. Ф., д-р. хим.наук, проф. кафедры биоорганической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа.

R. F. Talipov, dr of chem. sci., prof. of the department of Bioorganic Chemistry State Educational Institution of Higher Professional Education Bashkir State University, Ufa.

Цадкин М. А., д-р. техн. наук, проф. кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии химического факультета ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г.Уфа.

M. A. Tsadkin, dr of tech. sci., prof. of the department of High-Molecular Compounds and General Chemical Engineering State Educational Institution of Higher Professional Education Bashkir State University, Ufa.

Теляшев Э. Г., д-р. техн. наук, член-корр. АН РБ, проф. ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», директор ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», г.Уфа.

Telyashev E. G., dr of tech. sci., prof. State Educational Institution of Higher Professional Education «Ufa State Petroleum Technological University», Director Institute of petroleum refining and petrochemistry of the Republic of Bashkortostan Ufa.

e-mail: rita\_him@mail.ru