

УДК 504.05/.06

**Старостенко О.М., канд. хім. наук, Григор'єва О.П., канд. хім. наук,
Баран С.А.**

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РІЗНИХ ПОЛІМЕРНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ

Одним з ефективних способів підвищення експлуатаційних показників дорожнього покриття є направлене покращення властивостей асфальтобетону і бітумного в'язучого.

Для поліпшення якості асфальтобетонних сумішей використовують бітуми, модифіковані полімерами, тобто бітумні в'язучі, властивості яких змінені шляхом використання хімічних реагентів.

Сучасна світова практика свідчить про тенденцію стрімкого підвищення попиту на модифікатори для бітуму і асфальтобетону. Однак в Україні здебільшого застосовують дорогі імпорتنі модифікатори, що суттєво збільшує вартість асфальтобетонних сумішей (на 40 – 70 %).

Найбільш популярними модифікаторами є термоеластоласти типу СБС: Kraton D (компанії Kraton Polymers), Calprene (Компанії Dynasol) та інші. В Україні поряд з ними широке застосування знайшли синтетичні латекси серії Butonal NS (компанії BASF) і терполімери серії Elvaloy (компанії DuPont). Перераховані полімери знижують чутливість бітумів до зміни температури, підвищують когезійну міцність і теплостійкість в'язучих, надають їм еластичність, а також покращують поведінку при низьких температурах. Це у свою чергу сприяє підвищенню міцності, зсувостійкості і тріщиностійкості асфальтобетонних покриттів. Головною причиною, яка стримує нарощування обсягів використання модифікованих бітумів, є висока вартість полімерів. Введення в бітум 2,5-3,5% термоеластоластів або 1-1,5% терполімерів підвищує вартість в'язучого у 1,5-2,5 рази.

Науковцями Державного дорожнього науково-дослідного інституту ім. М.П. Шульгіна створено полімерний модифікатор Полідом [1]-[2], вартість якого у 1,5-2 рази нижче вартості імпортних полімерних добавок. Основою даного модифікатора є вторинний поліетилен високого тиску (ПЕВТ). ПЕВТ підвищує

когезійну міцність і теплостійкість бітумів, проте робить систему бітум-полімер досить жорсткою, про що свідчить різке збільшення в'язкості модифікованого бітуму. Для надання бітуму еластичності і поліпшення його низькотемпературних характеристик ПЕВТ поєднували з мінімально можливою кількістю синтетичного латексу Butonal NS 104. Для кращої сумісності вихідних компонентів і отриманого модифікатора з бітумом, а також зниження жорсткості бітумополімерної системи використовували пластифікатори: нафтові екстракти, масла та інші нафтопродукти. Полімерасфальтобетон, що містить Полідом, має більш високі показники міцності, водо- і теплостійкості у порівнянні зі звичайним асфальтобетоном. Він також характеризується значно меншою температурною чутливістю і зниженим темпом теплового старіння. Доведено можливість спрощеної технології приготування полімерасфальтобетонів шляхом безпосереднього введення Полідома у змішувач з подальшим перемішуванням суміші при температурі 170 °С протягом 15-20 с.

Недоліком цих робіт є використання дорогих імпортованих компонентів у модифікаторах бітумів та асфальтобетонів.

Вітчизняні дослідження свідчать, що важливим питанням застосування полімерних модифікаторів є ефективність їх впливу на покращення властивостей бітумних в'язучих та асфальтобетонів. Саме цим питанням присвячені дослідження наукової школи професора В.О. Золотарьова (Харківський національний автомобільно-дорожній університет, ХНАДУ). Ці дослідження виконуються протягом останніх десятиліть і широко висвітлені у вітчизняних та міжнародних публікаціях [3]-[9]. Вони дозволили встановити закономірності впливу фізико-хімічних та фізико-механічних процесів взаємодії полімерних модифікаторів з бітумом, як окремо, так і спільно з іншими видами модифікаторів на поліпшення характеристик бітумів та асфальтобетону.

Метою даної роботи було дослідження впливу різних модифікаторів на властивості бітумного в'язучого.

Як вихідний бітум використовували бітум Мозирського нафтопереробного заводу.

Для дослідження впливу високих температур на старіння бітуму (зміну властивостей) пробу вихідного бітуму витримували при робочій температурі модифікації такий же період часу, що і час модифікації, після чого проводили випробування. Результати випробувань наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Результати випробувань вихідного бітуму та бітуму після 10 годин термостатування

Тривалість термостатування, год	Температура розм'якшення,	Дуктильність, см	Пенетрація при 25 °С
0 (вихідний бітум)	48,5	61	75
10	48	-	75
Вимоги ДСТУ 4044	47 - 53	не менше 55	від 61 до 90

Результати випробувань показують що витримування бітуму протягом 10 годин при температурі приготування полімербітумного в'язучого (190-195 °С) не впливає на зміну основних його властивостей.

Для досліджень готували полімербітумне в'язуче (ПБВ) з чотирма різними модифікаторами, наданими Інститутом хімії високомолекулярних сполук (ІХВС) НАН України. Як модифікатори використовували наступні термопластичні динамічні вулканізати (ТДВ) на основі: вторинного поліетилену низького тиску (ПЕНТ), кополімеру етилен-пропілен-дієновий мономер (ЕПДМ) та частково девулканізованої крихти подрібненої шинної гуми (ПШГ) складу ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ=40:35:25 (мас.%); вторинного удароміцного полістиролу (УМПС), кополімеру етилену з вінілацетатом (ЕВА), блок-кополімеру стиролу з бутадієном (СБС) та ПШГ складу ПС:ЕВА:СБС:ПШГ=25:5:12:70 (мас.%); а також індивідуальні вторинні термопласти, такі як УМПС і кополімер акрилонітрилу з бутадієном і стиролом (АБС). Основні фізико-механічні властивості використаних модифікаторів наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості модифікаторів бітуму.

Склад модифікатору, мас.%	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %
ПЕНТ : ЕПДМ : ПШГ 40 : 35 : 25	13,3	625
ПС : ЕВА : СБС : ПШГ 25 : 5 : 12 : 70	2,8	121
ПС 100	21,0	24
АБС 100	25,5	46

У роботі використовували методику приготування бітуму, модифікованого полімерами, за допомогою лабораторної лопатевої мішалки [10]-[11].

Визначення фізико-механічних характеристик бітумних в'язучих виконували згідно чинних нормативних документів [12]-[14].

Модифікатори вводили в кількості 3 % і 1,5 %.

На першому етапі випробувань здійснювали модифікацію бітумного в'язучого 3% модифікатора ТДВ на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ складу 40:35:25 (мас.%).

Добавку вводили в попередньо розігрітій до температурі 190-195 °С бітум. Час приготування полімербітумного в'язучого склав 11 годин. Результати випробувань полімербітумного в'язучого, модифікованого 3% ТДВ на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 - Результати випробувань концентрованого полімербітумного в'язучого з модифікатором ТДВ (3%) на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ складу 40:35:25 (мас.%).

Тривалість модифікації, год	Температура розм'якшення, °С	Дуктильність, см	Пенетрація при 25 °С	Еластичність, %
0 (вихідний бітум)	48,5	61	75	0
Вимоги ДСТУ 4044	47 - 53	не менше 55	від 61 до 90	-
11	59,2	6,87	38	22,46
Вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2014	не менше 57	не менше 12	40-60	не менше 55

Аналіз результатів випробувань показав, що отримане полімербітумне в'язуче задовольняє вимогам ДСТУ лише по показнику «температура розм'якшення». Тому було прийнято рішення зменшити концентрацію добавки ТДВ на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ до 1,5%, а також, зважаючи на тривалий час розчинення добавки, прийнято рішення спочатку вводити модифікатор в невелику кількість бітуму при робочій температурі та механічно його розтирати і потім концентрований розчин вводити в основну кількість бітуму та далі виконувати модифікацію в лабораторній мішалці.

Варто зазначити, що після попереднього механічного розтирання та модифікації протягом 6 годин полімербітумне в'язуче проціджували через сито № 0,07 та виявили нерозчинені частки. А це свідчить про наявність у складі даної

добавки тугоплавкого або малорозчинного при температурі приготування полімербітумного в'язучого компонента.

Результати випробувань отриманого ПБВ наведені в таблиці 4.

Таблиця 4 - Результати повторних випробувань концентрованого полімербітумного в'язучого з модифікатором ТДВ (1,5%) на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ складу 40:35:25 (мас.%).

Час модифікації, год	Температура розм'якшення, °С	Дуктильність, см	Пенетрація при 25 °С	Еластичність, %
0 (вихідний бітум)	48,5	61	75	0
Вимоги ДСТУ 4044	47 - 53	не менше 55	від 61 до 90	-
Концентрований розчин	54,8	12	44	24,5
Вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2014	не менше 57	не менше 12	40-60	не менше 55

Результати випробувань показали, що отримане ПБВ задовольняє вимогам ДСТУ за показниками «дуктильність» і «пенетрація», а за показником «температура розм'якшення» - не задовольняє.

Приготування ПБВ з 1,5 % модифікатора ТДВ на основі УМПС:ЕВА:СБС:ПШГ виконували за аналогічною схемою (як і з модифікатором ТДВ на основі ПЕНТ:ЕПДМ:ПШГ – 1,5 %). Час модифікації склав 10 годин.

Результати випробувань отриманого ПБВ наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 - Результати випробувань концентрованого полімербітумного в'язучого з модифікатором ТДВ (1,5%) на основі УМПС:ЕВА:СБС:ПШГ=25:5:12:70 (мас.%)

Тривалість модифікації, год	Температура розм'якшення, °С	Дуктильність, см	Пенетрація при 25 °С	Еластичність, %
0 (вихідний бітум)	49,5	61,7	79	0
10	54,5	8,8	45	28,12
Вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2014	не менше 57	не менше 12	40-60	не менше 55

Як і в попередніх випадках при проціджуванні через сито № 0,07 полімербітумного в'язучого, модифікованого 1,5% ТДВ на основі УМПС:ЕВА:СБС:ПШГ було виявлено нерозчинний залишок.

Приготування ПБВ з 3 % модифікаторів УМПС і АБС і (окремо з кожним) здійснювали таким чином. Спочатку вводили модифікатор в невелику кількість бітуму при робочій температурі та механічно його розтирали. Спроба механічного розтирання показала, що добавки ПС і АБС майже не піддаються розтиранню, випадають в осад та мають високу температуру плавлення. У результаті було прийнято рішення випробувати концентрований розчин, в якому розтирали добавку, попередньо процідивши через сито № 0,07.

Результати випробувань концентрованого розчину полімербітумного в'язучого з модифікаторами УМПС і АБС наведені в таблиці 6.

Таблиця 6 - Результати випробувань концентрованого полімербітумного в'язучого з модифікаторами УМПС і АБС

Тривалість модифікації, год	Температура розмякшення, °С	Дуктильність, см	Пенетрація при 25 °С
0 (вихідний бітум)	48,5	61	75
Вимоги ДСТУ 4044	47 - 53	не менше 55	від 61 до 90
Концентрований розчин з ПС	54,8	–	52
Концентрований розчин з АБС	51	–	52
Вимоги ДСТУ Б В.2.7-135:2014	не менше 57	не менше 12	40-60

Аналіз результатів випробувань концентрованих розчинів полімербітумного в'язучого, з добавками УМПС і АБС (окремо) показав тенденцію впливу проведених заходів на зміну «температури розм'якшення» (зростання) та на зміну «пенетрації» (зменшення).

Як загальний висновок проведених досліджень можна відмітити, що надані добавки впливають на показники властивостей бітуму і потребують подальшого дослідження після коригування їх складу з метою зменшення компонентів, що мають зависоку температуру плавлення та не повністю розчиняються.