

**ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
РЕЗИНОБИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****JUSTIFICATION OF INFLUENCE OF THE PRODUCTION TECHNOLOGY OF
REZINOBITUMNY KNITTING ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

Макалада мунай битумдарын полимерлер жана резинанын майдаланган куму менен модификациялоонун мүмкүн болгон жолдору каралат. Резина-битум чаптагыштардын технологиялык параметрлеринин физика-химиялык касиеттерине таасир этүүчү факторлору бааланган. Технологиялык параметрлер композитти даярдоонун убактысы менен температурага да көз каранды экендиги чагылдырылган. Даяр болгон чаптагыштын жыйынтыгы резина-битум чаптагышты даярдоонун баскычтуу технологиясынан көз каранды болгону далилденет.

Ачык сөздөр: резина майдасы, баскычтуулук, модификация, технология, концентратталган аралашма суюктук, пластификатор май.

В статье рассматриваются возможные варианты модифицирования нефтяных битумов полимерами и резиновой крошкой. Оценены факторы влияния технологических параметров резино-битумного вяжущего на физико-химические свойства. Представлены зависимости технологических параметров от температуры и времени приготовления композита. Подтверждены результаты конечного вяжущего, которые зависят от стадийной технологии приготовления резино-битумного вяжущего.

Ключевые слова: резиновая крошка, стадийность, модификация, технология, концентрированная суспензия, масло-пластификатор.

In article possible options of modifying of oil bitumens are considered by polymers and a rubber crumb. Factors of influence of technological parameters rezino-bituminous knitting on physical and chemical properties are estimated. Dependences of technological parameters on temperature and a preparation time of a composite are presented. Results final knitting which depend on phasic technology of preparation of the rezino-bituminous knitting are confirmed.

Keywords: a rubber crumb, staging, modification, technology, the concentrated suspension, oil-softener.

Битумные вяжущие нашли широкое применение в строительной индустрии, особенно в области дорожного строительства. Однако из-за низкого качества битума, выпускаемого в России, постоянно идет поиск путей его улучшения. В западных странах разработана и уже внедрена, а в России пока только внедряется система проектирования состава асфальтобетонной смеси SUPERPAVE, одним из основных этапов которой является выбор вяжущего, которое должно иметь интервал пластичности соответствующий погодноклиматическим условиям его применения [1]. Для Кузбасса, например, интервал пластичности вяжущего должен составлять 110-115°C [2], в то время как интервал пластичности битумов, выпускаемых в России, составляет в среднем 60-70°C. Эти данные свидетельствуют о том, что без модификации битумов внедрять систему SUPERPAVE в России бессмысленно.

В качестве модификатора битума нормативный документ [2] предусматривает использование блок-сополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Это обусловлено наличием большого практического опыта их применения, в том числе за рубежом, а также стабильностью результатов. Однако как показывают результаты научных исследований, достижение интервала пластичности более 100-105°C даже при использовании подобных

полимеров очень затруднительно или невозможно [3]. То есть для суровых климатических условий Сибири применение даже самой продвинутой на сегодняшний день технологии модификации битумов полимерами типа стирол-бутадиен-стирол не способно обеспечить в полном объеме требования системы SUPERPAVE.

В ряде западных стран и, особенно, в США также находит применение способ модификации битумов резиновой крошкой изношенных автомобильных шин. Использование подобных технологий не только ведет к улучшению физико-химических свойств вяжущего, но и способствует решению проблемы утилизации шинных отходов.

Модификация битумов резиновой крошкой основывается на растворении последней в среде битума, которая также может включать пластификаторы и дополнительные сшивающие агенты, при заданных режимах термомеханического или других видов воздействий. Важными критериями целесообразности, безопасности и эффективности применения технологий модификации битумов резиновой крошкой служат наличие или отсутствие в составе токсичных компонентов, необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования, рекомендуемые температурно-временные режимы, многокомпонентность системы. Анализ литературных источников показывает, что разработано достаточно много составов и способов получения резинобитумных вяжущих, среди которых можно выделить следующие:

- битумная композиция, представляющая собой растворенную в битуме девулканизированную резину, которая достигается нагреванием смеси битума, резиновой крошки и добавок органического основания (ароматические или гетероароматические амины, фосфины) в герметичном реакторе при температуре 160-230°C и времени воздействия 15-60 минут [4];

- битумно-резиновая композиция, включающая битум, углеводородное масло, жидкий каучук и резиновую крошку, получаемая термомеханическим смешением компонентов при температуре от 100 до 300°C и времени воздействия от 15 минут до 8 часов [5];

- битумно-резиновая композиция, включающая битум, крошку из вулканизированной резины из отработанных автомобильных шин и нафталиновую фракцию каменноугольной смолы и получаемая при термомеханическом воздействии при температуре 200-220°C в течение 30-60 минут [6];

- битумно-резиновая композиция, включающая битум, резиновую крошку из измельченных отработанных автомобильных шин с размером частиц до 1 мм и нефтяное масло с вязкостью $-1,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при 60°C и получаемая термомеханическим смешением компонентов при температуре 185-220°C в течение 2-5 часов [7].

Как видно, данные достаточно сильно разнятся, но если их обобщить и проанализировать, то можно сделать следующие предварительные выводы:

- температура приготовления резинобитумного вяжущего во всех примерах включает в себя интервал 200-220°C с наиболее вероятным ожиданием 202°C;

- среднее арифметическое время приготовления резинобитумной композиции (по средним значениям) должно составлять 2,25 часа.

Состав композиционного резинобитумного вяжущего, на наш взгляд, должен включать минимальное число компонентов небольшой стоимости, имеющих класс воздействия на организм человека не выше, чем у исходного битума, при этом для его получения, по возможности, должно использоваться стандартное экономически доступное промышленное оборудование. Таким примером, по нашему мнению, является битумно-резиновая композиция, представленная в [7]. Однако дальнейший анализ данных, представленных в патенте [7], не дает полной картины о том, как же влияет указанные технологические режимы на полный комплекс физико-химических свойств получаемого продукта.

Авторами после проведения большого количества предварительных экспериментов по получению композиционных резинобитумных вяжущих, имеющих в

своем составе всего три компонента (битум, масло-пластификатор и резиновая крошка изношенных автомобильных шин), было установлено, что на свойства конечного продукта оказывает значительное влияние стадийность технологического процесса, а наиболее лучшие результаты достигаются при двухстадийном процессе. Двухстадийный процесс заключается в предварительном получении концентрированной суспензии резинобитумного композита, состоящего из битума, масла-пластификатора и резиновой крошки размером до 1 мм, с последующим его смешением с битумом с получением композиционного резинобитумного вяжущего. Важными технологическими режимами данного процесса, оказывающими значительное влияние на физико-химические свойства композиционного резинобитумного вяжущего, являются время и температура приготовления, в связи с чем, задача поиска рациональных температурно-временных интервалов являлась актуальной.

На основе анализа данных библиографических источников, а также собственных предварительных экспериментов было принято решение приготовить композиционное резинобитумное вяжущее при температурах 200°C, 230°C и 260°C с различным временем термомеханического воздействия. Результаты определения физико-химических свойств вяжущего представлены в таблице.

В ходе проведенных экспериментов было выяснено, что при температуре 200°C процесс пластификации резиновой крошки протекает настолько медленно, что назначать такую температуру экономически не целесообразно. Даже при времени термомеханического воздействия более 5 часов наблюдается слабое взаимодействие резиновой крошки с элементами группового состава битума, и она, практически не уменьшаясь в размерах, выступает, в основном, в качестве наполнителя. Этим обусловлено резкое снижение пенетрации и повышение температуры размягчения, то есть изменение физико-химических свойств композиционного резинобитумного вяжущего при данной температуре приготовления обусловлено не столько физико-химическим взаимодействием резиновой крошки с элементами группового состава пластифицированного битума, сколько наличием твердых включений, изменяющих условия проведения лабораторных испытаний.

Таблица 1-Физико-химические свойства исходного битума и композиционных резинобитумных вяжущих, полученных на основе него

Время приготовления, мин	Физико-химические свойства									
	П25	П0	Д25	Д0	Э25	Э0	КиШ	Хр	ΔКиШ	ΔМ
	Исходный битум БНД 60/90									
-	61	26	71	2,9	-	-	53		2	0,11
	Резинобитумное вяжущее при температуре приготовления 200°C									
315	25	10	13,2	9,1	80	64	69		0	0,13
345	24	13	14,7	9,8	85	62	68		1	0,15
	Резинобитумное вяжущее при температуре приготовления 230°C									
15	30	18	9,1	7,0	90	93	64		4	0,78
45	33	21	12,9	7,1	88	87	58		4	0,47
75	40	24	11,9	9,2	90	73	63		5	0,42
105	45	26	13,5	7,2	87	65	61		4	0,35
135	52	31	11,4	6,5	89	55	67		-2	0,68
165	57	25	10,3	8,0	85	58	68		-1	0,79
195	59	27	13,4	7,5	89	65	67		1	0,75
225	63	25	12,8	8,5	84	53	65		1	0,74
255	58	33	14,4	8,0	85	48	61		1	0,66

285	55	33	12,0	6,7	86	48	60		1	0,60
315	62	34	14,0	7,5	82	48	58		2	0,56
345	65	38	14,8	5,9	85	29	56		2	0,55
Резинобитумное вяжущее при температуре приготовления 260°С										
15	100	32	25,6	4,6	88	85	49		-2	0,51
45	118	38	35,1	7,0	75	68	35		2	0,80
75	111	56	30,3	9,0	83	24	38		1	0,96
105	166	51	21,3	10,6	86	51	41		0,5	0,78

Примечания:

П25 – глубина проникания иглы при температуре 25°С, доли мм;

П0 – глубина проникания иглы при температуре 0°С, доли мм;

Д25 – растяжимость при температуре 25°С, см;

Д0 – растяжимость при температуре 0°С, см;

Э25 – эластичность при температуре 25°С, %;

Э0 – эластичность при температуре 0°С, %;

КиШ – температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С;

ΔКиШ – изменение температуры размягчения по методу «Кольцо и шар» после прогрева, °С;

ΔМ – изменение массы после прогрева, %.

При температуре 260°С пластификатор начинает выгорать, а пластификация резиновой крошки происходит настолько быстро, что регулировать такой процесс на производстве в реальных условиях практически не возможно. Резиновая крошка при данной температуре начинает очень быстро распадаться на отдельные компоненты, в том числе с образованием низкомолекулярных углеводородов, значительно разжижающих конечный продукт. Это подтверждается, в том числе, значительным снижением температуры размягчения по методу «Кольцо и шар» и увеличением пенетрации композиционного резинобитумного вяжущего.

Регулирование процесса пластификации резиновой крошки в промышленных масштабах при чувствительном ее физико-химическом взаимодействии с элементами группового состава пластифицированного битума возможно при температуре приготовления резинобитумного вяжущего 230°С. При данной температуре приготовления с постепенным увеличением времени термомеханического воздействия пенетрация резинобитумного вяжущего сначала падает (относительно исходного битума), а затем постепенно возрастает. Анализ данных показывает, что при температуре 230° и времени приготовления резинобитумного вяжущего 15 минут резиновая крошка пластифицируется сильнее, чем при температуре приготовления 200°С и времени воздействия более 5 часов. Зависимости физико-химических свойств композиционных резинобитумных вяжущих от времени термомеханического воздействия при температуре 230°С приведены на рисунках 1-4 (условные обозначения аналогичны тем, которые приведены в таблице).

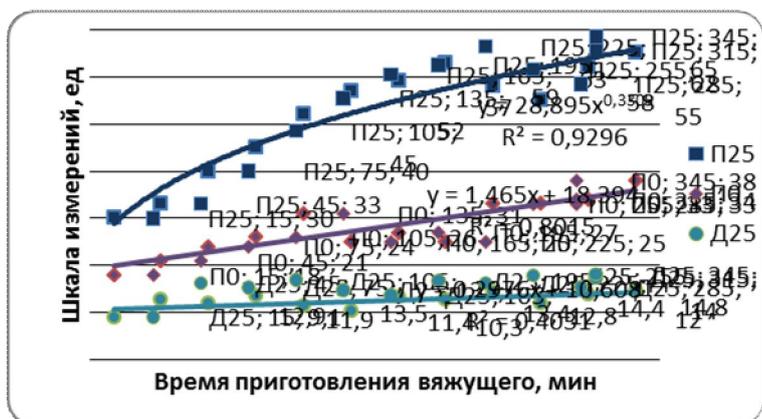


Рис. 1. Зависимости глубины проникания иглы при температурах 25°C и 0°C, а также растяжимости при температуре 25°C резинобитумного вяжущего от времени его приготовления при температуре 230°C

Анализ данных, представленных на рис.1. показывает, что с увеличением времени термомеханического воздействия происходит постепенное замедление скорости роста глубины проникания иглы при 25°C, а также стабильный рост глубины проникания иглы при температуре 0°C и, хотя и не значительный, но все же рост растяжимости при 25°C. Обусловлено это, скорее всего, постепенной пластификацией резиновой крошки с течением времени с образованием вокруг ядра резиновой частицы гелеобразной оболочки и соответствующим уменьшением размера самих частиц. Данные преобразования в структуре композиционного резинобитумного вяжущего ведут к снижению влияния крупных включений резиновых частиц на условия проведения лабораторных испытаний, а сами мицеллы оказывают значительное влияние на свойства конечного продукта.

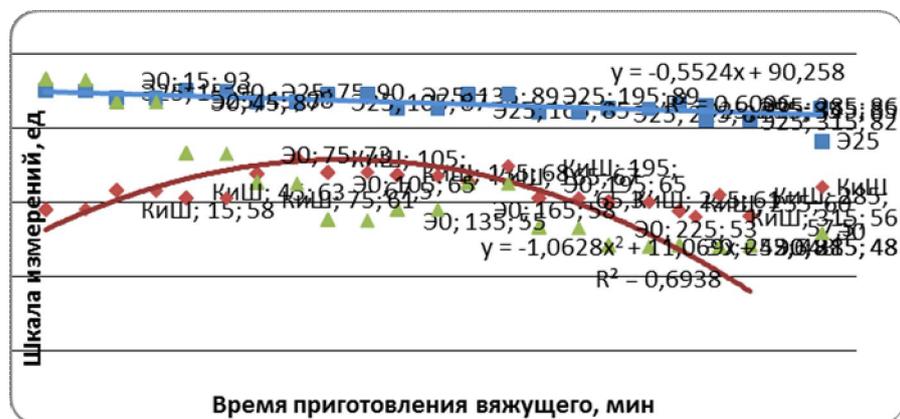


Рис. 2. Зависимости эластичности при температурах 25°C и 0°C, а также температуры размягчения по методу «Кольцо и шар» резинобитумного вяжущего от времени его приготовления при температуре 230°C

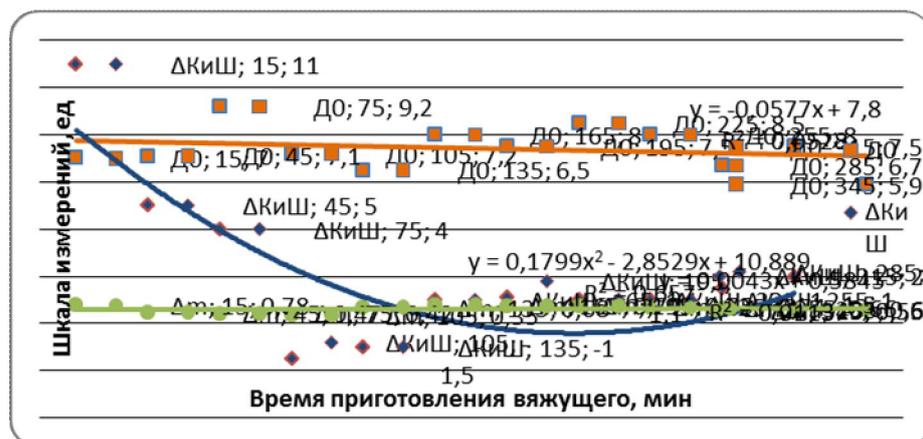


Рис. 3. Зависимости растяжимости при температуре 0°C, изменения температуры размягчения по методу «Кольцо и шар» после прогрева и изменения массы после прогрева резинобит

перейдет в твердое состояние и не потрескается, так как постоянно продолжающийся процесс пластификации резиновой крошки будет обеспечивать систему относительно легкими фракциями углеводов, разжижающих образующиеся более тяжелые фракции углеводов.

Резюмируя результаты проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Для достижения наилучшего значения верхней границы интервала пластичности композиционного резинобитумного вяжущего время его приготовления должно составлять 2,15-2,45 часа при температуре $230\pm 5^{\circ}\text{C}$.

2. Для того чтобы процесс старения (изменения свойств во времени) композиционного резинобитумного вяжущего в процессе эксплуатации был минимальным, время его приготовления при температуре $230\pm 5^{\circ}\text{C}$ должно составлять не более 3,0-3,5 часов.

3. Для достижения наилучших показателей эластичности композиционного резинобитумного вяжущего время его приготовления при температуре $230\pm 5^{\circ}\text{C}$ должно быть как можно меньшим.

Список литературы

1. Старовойт Р. В. Система SUPERPAVE и другие инновации в дорожном хозяйстве России [Текст] / Р. В. Старовойт // Дорожники. - № 1. – 2014. – С. 19-23.

2. ГОСТ 9128-2013. Смеси асфальтобетонные, полимерасфальтобетонные, асфальтобетон, полимерасфальтобетон для автомобильных дорог и аэродромов [Текст] / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Стандартинформ, 2014. – 54 с.

3. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства [Текст] // Автомобильные дороги. Обзорная информация. – Выпуск 4. – 2002.

4. Пат. России 2164927 С2, кл. С08L 95/00, опубл.: 10.04.2001.

5. Пат. России 2162475 С2, кл. С08L 95/00, опубл.: 27.01.2001.

6. Пат. RU 2327719 С1, кл. С08L 95/00, опубл.: 27.06.2008.

7. Пат. RU 2509787 С2, кл. С08L 95/00, опубл.: 20.03.2014.