

В.Д. Галдина

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИТУМЫ

Учебное пособие

Допущено УМО вузов РФ по образованию в области железнодорожного транспорта и транспортного строительства в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Автомобильные дороги и аэродромы» направления подготовки дипломированных специалистов «Транспортное строительство»

Омск
СибАДИ
2009

УДК 625.85
ББК 389.311-033
Г – 15

Рецензенты:

кафедра строительных материалов и специальных технологий
НГАСУ (Сибстрин)
(зав. кафедрой д-р техн. наук, проф. Н.А. Машкин);
д-р техн. наук, проф. В.С.Воробьев (СибГУПС)

Работа одобрена редакционно-издательским советом академии в качестве учебного пособия для специальности 270205 «Автомобильные дороги и аэродромы».

Галдина В.Д.

Г – 15 Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.

ISBN 978-5-93204-454-4

Учебное пособие содержит основные сведения о составе и структуре нефтяных дорожных битумов, модифицирующих добавках к битумам, полимерно-битумных, резинобитумных вяжущих и битумах с добавками поверхностно-активных веществ, технологии приготовления различных видов модифицированных битумов и нормативно-технических требованиях к ним.

Приводятся теоретические представления о формировании структуры полимерно-битумных вяжущих. Описаны свойства вяжущих с различными модифицирующими добавками и методы определения физико-механических свойств, указаны способы применения модифицированных битумов при строительстве и ремонте дорожных покрытий.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 270205 «Автомобильные дороги и аэродромы», изучающих дисциплину «Материаловедение. Технология конструкционных материалов». Оно будет полезно студентам специальностей 270201, 080502, бакалаврам, магистрам и аспирантам, инженерно-техническим работникам, занимающимся исследованием органических вяжущих и материалов на их основе.

Ил. 53. Табл. 51. Библиогр.: 94 назв.

ISBN 978-5-93204-454-4

© ГОУ «СибАДИ», 2009

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным типом усовершенствованных дорожных покрытий в России и за рубежом являются асфальтобетонные покрытия, устраиваемые с применением нефтяных дорожных битумов. Увеличение грузонапряженности и интенсивности движения автомобилей приводит к преждевременному разрушению дорожных покрытий, срок службы которых составляет в среднем по России около 6 лет. В результате, несмотря на незавершенность сети автомобильных дорог с твердым покрытием в России, более 90 % материальных, трудовых и энергетических ресурсов выделяется дорожной отраслью на ремонт и реконструкцию асфальтобетонных покрытий [2].

Одним из важнейших условий повышения долговечности асфальтобетонных покрытий является улучшение свойств битумов и правильный выбор их с учетом условий эксплуатации. Однако углубление переработки нефти в целях увеличения объемов выхода топливных и масляных компонентов приводит к ухудшению качества битумов. Отечественные дорожные битумы марок БНД и БН (по ГОСТ 22245-90) не отвечают требованиям дорожного строительства по показателям низкотемпературной трещиностойкости, теплоустойчивости, эластичности, адгезионным свойствам, особенно по отношению к поверхности минеральных материалов из кислых горных пород, устойчивости к старению.

Эффективным способом повышения качества дорожных битумов является регулирование их свойств путем применения различных модифицирующих добавок (полимеров, резиновой крошки, серы, адгезионных добавок и др.). Применение полимеров для модификации битумов относится к одной из наиболее активно внедряющихся технологий строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог.

За исключением отдельных журнальных публикаций в настоящее время отсутствует учебная литература, в которой описаны способы улучшения качества дорожных битумов за счет применения различных модифицирующих добавок и опыт практического применения таких вяжущих.

В учебном пособии изложены теоретические представления о структуре дорожных битумов и полимерно-битумных вяжущих, рассмотрены виды и свойства полимерных и адгезионных модифицирующих добавок, описаны физико-механические свойства модифицированных битумов и приведена технология их получения, рассмотре-

ны методы определения свойств полимерно-битумных вяжущих, даны нормативные требования к ним, указаны области применения полимерно-битумных вяжущих при строительстве и ремонте асфальтобетонных покрытий. Наиболее подробно изложены вопросы, касающиеся изучения свойств, подбора составов и технологии получения полимерно-битумных вяжущих с полимером СБС, основанные на работах ФГУП «СоюздорНИИ» [2, 9, 10].

Учебное пособие, предназначенное для подготовки инженеров, специализирующихся по строительству дорог и аэродромов, содержит обобщенные данные исследований последних лет в области модификации дорожных битумов с целью повышения долговечности асфальтобетонных покрытий.

1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

1.1. Общие сведения о модифицированных битумах

Модифицированными называют битумы, улучшенные добавками определенных веществ (полимерами, резиновой крошкой, серой, адгезионными добавками и др.). Полимерно-битумными вяжущими (ПБВ) называют битумы, улучшенные добавками полимеров. Битумы с добавками каучуков называют битумно-каучуковыми вяжущими (БКВ), с добавкой резиновой крошки – резинобитумными вяжущими (РБВ) [2, 4, 6, 12].

Первые опытные участки асфальтобетонных покрытий с применением модифицированных битумов были построены в ряде стран Западной Европы в 1930-х годах. Натуральный каучук был первым эластомером, который использовался как модифицирующая добавка к битуму при производстве асфальтобетонных смесей. В США и Канаде в 1950-х годах для модификации дорожного битума начали применять неопреновый латекс – эмульсию синтетического каучука в воде. Многие участки асфальтобетонных покрытий с использованием модифицированных битумов хорошо зарекомендовали себя в условиях грузонапряженного движения. В 70-х годах прошлого века в Западной Европе интерес к применению модифицированных битумов значительно возрос. Модифицированные битумы использовали для устройства поверхностных обработок и при приготовлении асфальтобетонных смесей.

Исследования по применению ПБВ в дорожном строительстве России проводятся с начала 1970-х годов [2, 4]. С начала 1980-х годов в США под влиянием европейского опыта интенсифицировались исследования в области технологии получения ПБВ. Объем строительства дорожных покрытий с их применением стал увеличиваться. За последние годы за рубежом доля ПБВ в общем объеме битумов, используемых для строительства и ремонта дорожных покрытий, постоянно возрастает [49, 82]. Для модификации битумов применяют каучуки (полибутадиеновый, натуральный, хлоропреновый, бутилкаучук), термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, этиленвинилацетат), серу, резиновую крошку, органомарганцевые компаунды, термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополи-

меры, блоксополимеры стирол-бутадиен-стирол). Наиболее широко применяют ПБВ на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол.

Рост объемов потребления дорожной отраслью полимеров типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) обусловлен их способностью не только повышать прочность битума, но и придавать полимерно-битумной композиции эластичность – свойство, присущее полимерам, причем при небольшой концентрации (3 – 5 % от массы битума).

Использование в асфальтобетонной смеси ПБВ на основе полимера СБС обеспечивает дорожному покрытию способность к быстрому снятию напряжений, возникающих в покрытии под воздействием движущегося транспорта. В настоящее время за рубежом композиции битума с разным содержанием полимера СБС находят широкое применение для устройства дорожных одежд на искусственных сооружениях (мостах, дорожных развязках и пр.) и, как показывает опыт, обеспечивают длительные сроки работы дорожных покрытий, несмотря на особо сложные условия эксплуатации.

Кроме того, на основе полимеров СБС изготавливают битумные мастики для разных видов дорожных ремонтных работ (залитки деформационных швов на мостах, трещин на асфальтобетонных покрытиях), а также герметизации площадок, предназначенных для сбора бытовых и других отходов. Опыт применения ПБВ в США и Канаде показал, что, несмотря на более высокую стоимость ПБВ, суммарные расходы на строительство и ремонты снижаются, благодаря увеличению межремонтных сроков службы дорожных покрытий [49].

Применение ПБВ относится к одной из наиболее активно внедряющихся технологий строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог России. Начало развитию указанного направления было положено в 1995 году после принятия распоряжения Федерального дорожного департамента Минтранса РФ об обязательном применении модифицированных битумов при устройстве верхних слоев дорожных покрытий на дорогах I и II технических категорий. За 1995 – 2005 годы с использованием ПБВ с различными модифицирующими добавками в России построено более 3000 км дорожных покрытий. Причина принятия такого решения – несоответствие основных свойств большинства отечественных битумов усложнившимся условиям эксплуатации автомобильных дорог.

Основная цель введения полимера в битум – понижение температурной чувствительности вяжущего, т.е. увеличение его твердости летом и уменьшение зимой, а также придание вяжущему эластичности –

способности к обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур. Если эта цель достигнута, то асфальтобетон с применением ПБВ обладает повышенной сдвигоустойчивостью, низкотемпературной трещиностойкостью и усталостной долговечностью.

Необходимым условием получения ПБВ является совместимость обоих компонентов, т.е. способность полимера набухать или растворяться в дисперсионной среде битума. Важное значение имеет способ объединения полимера с битумом, выбор которого определяется свойствами используемых материалов. Основные способы получения ПБВ: 1) смешение полимера (в виде порошка или гранул) с битумом при температуре 150 – 200 °С и интенсивном перемешивании; 2) введение раствора полимера (в различных углеводородных растворителях) в нагретый битум (температура битума зависит от вида растворителя). Для получения ПБВ используют аппараты различного типа – лопастные мешалки, коллоидные мельницы, гидродинамические смесители [2, 6, 9, 15, 21, 43, 71, 79, 83].

К настоящему времени в нашей стране освоена технология приготовления ПБВ на основе блоксополимеров типа СБС, «Каудест-Д», растворов каучуков типа СКС для строительства полимерасфальтобетонных покрытий и устройства поверхностных обработок на федеральных дорогах I и II категорий.

При проведении обследований состояния дорожных покрытий, устроенных в разных дорожно-климатических зонах, установлено, что применение ПБВ взамен битумов позволяет повысить трещиностойкость покрытий дорог, мостов, аэродромов и продлить срок их службы в 1,5 – 3 раза [2, 9].

1.2. Состав и структура нефтяных битумов

1.2.1. Состав битумов

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефтяного происхождения, а также их производных, содержащих кислород, серу, азот и комплексные соединения металлов. Битумы получают в результате переработки тяжелых нефтяных остатков – гудронов, мазутов, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков, экстрактов селективной очистки масляных фракций [4, 12, 35, 36].

Элементный химический состав битумов, % по массе: углерода 80 – 85; водорода 8 – 12; кислорода 0,2 – 4; серы 0,5 – 10; азота 0,2 – 0,4. Содержание некоторых металлов в асфальтовых концентратах нефти составляет, % по массе: ванадия 0,22; никеля 0,115; железа 0,110; кальция 0,054. Средняя молекулярная масса битумов составляет 700 – 800, истинная плотность – около 1000 кг/м³ [3, 4, 12, 59,].

Поскольку элементный состав битумов дает приближенное представление о возможных химических соединениях, входящих в их состав, предложено определять групповой химический состав. Разделение различных соединений на группы основано на их избирательном отношении к растворителям и адсорбентам. Из битумов обычно выделяют следующие группы углеводородов: масла, смолы (бензолные и спиртобензолные), асфальтены, реже асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, карбены и карбоиды.

Примерный групповой состав дорожного битума, % по массе: масла 40 – 60; смолы 20 – 40; асфальтены 10 – 30, карбены и карбоиды 1 – 3; асфальтогеновые кислоты и их ангидриды до 1.

Масла – вязкие жидкости желтого цвета со средней плотностью 911 – 923 кг/м³ и молекулярной массой 400 – 600. Масла состоят из смеси парафиновых, нафтеновых, моно- би- и полициклических ароматических углеводородов. Масла, как компоненты битума, являются наиболее изученными. Они представляют дисперсионную среду битумов. Химический состав масел, % по массе: углерода 80 – 85; водорода 10 – 15, серы до 4, азота и кислорода – незначительное количество. Растворяющая способность масел зависит от химического состава, в частности от соотношения парафинонафтеновых и ароматических углеводородов. Отношение атомов углерода к водороду (С/Н) находится в пределах 0,66 – 0,7.

Парафиновые углеводороды ухудшают растворимость и набухание асфальтенов, что ведет к нарушению однородности битума. Наиболее высокомолекулярные парафиновые углеводороды имеют тенденцию при понижении температуры выкристаллизовываться на поверхности пленки битума и понижать ее прилипание к поверхности минерального материала.

Нафтеновые углеводороды близки по свойствам к парафиновым, при окислении образуют смолы.

Ароматические углеводороды оказывают растворяющее действие в отношении асфальтенов, обладают полярностью, повышают адгези-

онные свойства битума и его устойчивость к нагреванию и воздействию атмосферных факторов.

Углеводороды гетероциклические и гибридного строения по свойствам приближаются к ароматическим, но значительно более полярны и менее устойчивы при нагревании и окислении.

Масла выделяют из битума легким бензином. Они придают битумам подвижность, текучесть, увеличивают испаряемость, снижают температуру размягчения и температуру хрупкости.

Смолы – конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклопарафиновые и гетероциклические соединения. По химическому составу и строению близки к асфальтенам, но отличаются меньшим содержанием водорода и суммарным содержанием серы, азота, кислорода и металлов. Соотношение С/Н находится в пределах 0,66 – 0,7. Смолы имеют темно-коричневый цвет и разную консистенцию – от тягучей липкой массы до твердых аморфных хрупких веществ. Молекулярная масса смол изменяется от 500 до 2000, плотность – от 990 до 1080 кг/м³.

Более низкомолекулярные массы имеют бензольные смолы. В их строении преобладают ароматические кольца и короткие боковые алифатические цепи.

Смолы спиртобензольные имеют более высокие молекулярные массы, они содержат помимо конденсированных циклов больше ароматических мостиков и заместителей, чем бензольные смолы. Смолы растворимы во всех углеводородах нефти, сами являются растворителями (пластификаторами) и стабилизаторами асфальтенов, облегчают растворение асфальтенов в углеводородных растворителях. Смолы в большей части являются полярными и поверхностно-активными соединениями, хорошо прилипают к поверхности минеральных материалов, образуя водоустойчивые пленки. Смолы являются сырьем для образования асфальтенов. Молекулы смол служат структурными блоками, из которых в результате реакций дегидрогенизации и конденсации (при отщеплении H₂, H₂O, H₂S, NH₃) образуются молекулы асфальтенов (рис. 1.1). Содержанием смол обуславливается растяжимость и эластичность битумов.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные соединения битума. Они являются дисперсной фазой битума. Асфальтены состоят из смеси высококонденсированных гетероциклических соединений. Представляют собой твердые тела черного цвета несовершенной кристаллоподобной и аморфной структуры. Имеют среднюю молекуляр-

ную массу 900 – 6000, плотность 1010 – 1240 кг/м³. Химический состав асфальтенов, % по массе: углерода 80 – 89; водорода 7 – 8,5; серы 1 – 8,5; азота 1 – 3; кислорода 3 – 5. Отношение атомов углерода и водорода (С/Н) колеблется от 0,80 до 0,87. Химический состав асфальтенов изучен недостаточно.

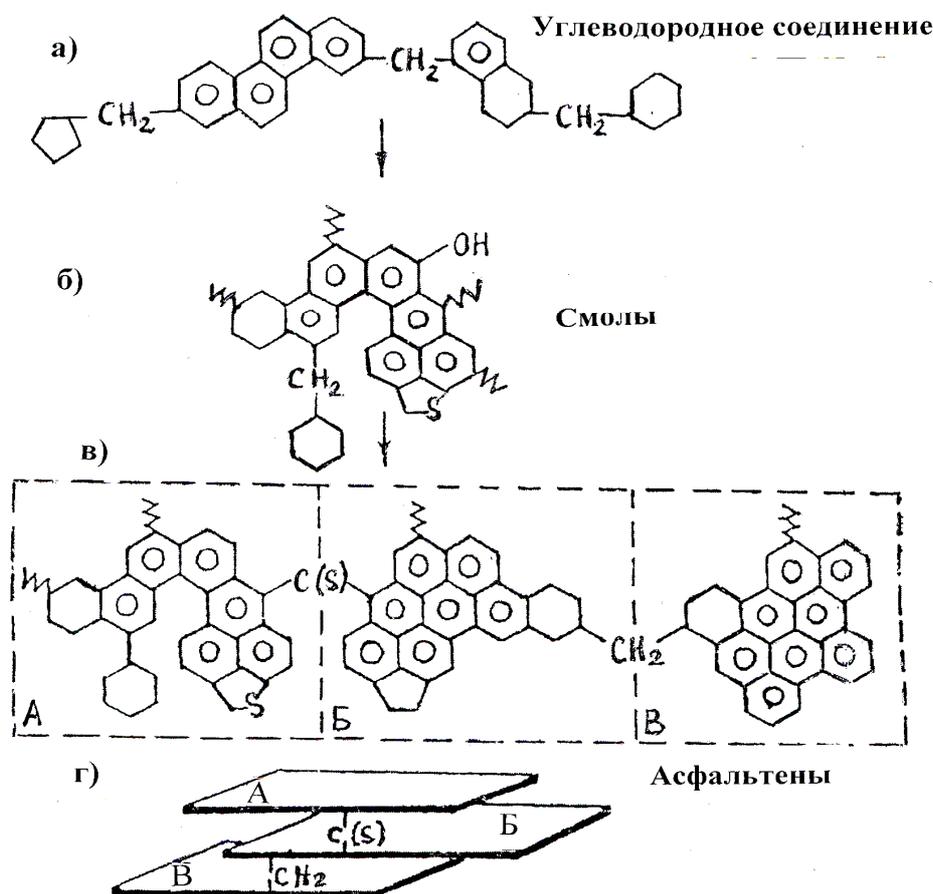


Рис. 1.1. Модельные представления о строении и генезисе превращений углеводородов (а) в смолы (б), смол в асфальтены (в, г)

Структура асфальтенов характеризуется хорошо организованными полициклическими системами – двухмерными дискообразными слоями (гроздьями) [60]. Полимерные пластины ассоциируются в кристаллоподобные образования (пачки), состоящие из 5 – 6 слоев.

Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. В асфальтенах содержится основное количество солей, соединений металлов, значительная часть гетеросоединений. В асфальтенах концентрируются свободные радикалы, которые способствуют ассоциации асфальтенов и образованию надмолекулярных

структур. Пластификаторами и растворителями асфальтенов являются ароматические и гетероциклические соединения. Пластифицирующее действие оказывают фракции смол. Пластичность и растворимость асфальтенов в значительной мере определяют эксплуатационные свойства битумов. Содержание асфальтенов определяет температурную устойчивость, вязкость и твердость (хрупкость) битумов.

Смолы и асфальтены представляют непрерывный ряд разнообразных трудноразделимых высокомолекулярных соединений гибридного строения. Провести четкую границу между смолами и асфальтенами весьма трудно. Асфальтены и смолы являются основными структурообразующими компонентами битумов.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков (продукты крекинг-битумов). Содержание их в битумах не превышает 1 – 3 %. Увеличение содержания карбенов и карбоидов повышает вязкость и хрупкость битумов. По составу и свойствам карбены похожи на асфальтены, но они нерастворимы в бензоле и четыреххлористом углеороде, растворимы в сероуглероде.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции, растворимые в спирте или хлороформе. Их содержание в битуме до 1 %, плотность выше 1000 кг/м³. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды являются наиболее полярными компонентами битума. Их содержание определяет интенсивность прилипания битума к минеральным материалам, особенно к основным и карбонатным породам. О присутствии асфальтогеновых кислот и их ангидридов судят по кислотному числу (0,5 – 1 мг КОН) и числу омыления (10 – 30 мг КОН).

1.2.2. Структура битумов

Битумы, являясь высокомолекулярными соединениями нефти, имеют сложный химический состав, который обусловлен природой нефтяного сырья, технологией переработки нефти и производства битумов [3, 4, 7, 12, 35 – 37, 64].

По характеру растворимости в селективных растворителях отдельные компоненты битумов объединяют в группы углеводородов (масел), смол и асфальтенов. Состав битумов меняется в сравнительно широких пределах и определяет их структуру и свойства. Представление о структуре битумов постоянно развивалось [2, 4, 7, 12, 37,

40, 69, 70, 81]. Большинство исследователей считают битумы дисперсной системой [2, 4, 7, 40, 69, 70].

Представление о структуре битумов как *дисперсной системе* с дисперсной фазой из асфальтенов и дисперсионной средой из смол и углеводородов получили широкое распространение. При этом роль асфальтенов часто сводится к роли активного наполнителя [69], и в ряде работ подчеркивается особое влияние на структуру битума их количественного содержания, а не природы асфальтенов и природы дисперсионной среды.

Исходя из различий в групповом составе и степени пептизации асфальтенов, битумы разделены на три типа – золь, золь-гель и гель, различные по реологическому состоянию.

Применительно к битумам под типом «гель» понимают коллоидную систему, в которой гель имеет место во всем объеме, образуя коагуляционный каркас. Под типом «золь» – систему, где гель имеет место в виде локальных структур, но его явно недостаточно для образования коагуляционного каркаса во всем объеме системы. Тип «золь-гель» представляет собой систему, где коагуляционный каркас лишь зарождается.

Тип образованной структуры зависит от количества асфальтенов и характера остальных компонентов. Структурные образования, построенные по принципу пространственной агрегации близких по форме молекул (структура золь), преобладают в большинстве остаточных битумов, в которых содержание асфальтенов невелико.

При окислении битумного сырья содержание парафинов и циклопарафиновых углеводородов остается практически постоянным, содержание ароматических углеводородов снижается, а содержание асфальтенов возрастает [35, 36]. Если степень окисления относительно мала, структура такого битума, по существу, аналогична структуре остаточного битума.

При более глубоком окислении содержание асфальтенов значительно увеличивается (примерно до 30%), количество углеводородов парафиновых и циклопарафиновых уменьшается. Вследствие этого растворяющая способность таких битумов понижается и взаимное притяжение асфальтенов возрастает, образуя комплексы. При образовании комплексов отдельные сегменты асфальтенов и высокоароматизированных компонентов могут взаимно располагаться таким образом, что образуют пространственную структурную сетку эластичного геля, отдельные элементы которого окружены молекулами раствори-

теля. Степень структурирования подобных битумов увеличивается при старении в большей степени, чем у битумов со структурой золь.

Согласно точке зрения Макка, битумы можно рассматривать как *растворы асфальтенов в мальтенах* [81]. Одним из аргументов в пользу такого представления считается отсутствие в битумах комплексов, величины которых соответствовали бы коллоидным размерам.

Аналогичный подход к изучению структуры битумов принят И.М. Руденской [12]. Согласно ему, битумы следует рассматривать как *растворы высокомолекулярных соединений* нефтяного происхождения асфальтенов и близких к ним по структуре и свойствам твердых смол в среде из нефтяных масел и близких к ним по структуре плавких смол.

В соответствии с теорией высокомолекулярных соединений в зависимости от внешних условий битумы могут находиться в различных термодинамических состояниях, проходя последовательно все стадии от истинных растворов (при высоких технологических температурах) к коллоидным растворам надмолекулярных структур (ассоциатов) асфальтенов и смол до пластичных, а затем твердых тел.

Интервал пластичности (работоспособности) характеризует реологический тип битумов. Спектр реологических типов непрерывен. Ориентировочно можно различать битумы с малым интервалом пластичности (менее 60 °С), средним интервалом пластичности (60 °С – 70 °С) и широким интервалом пластичности (более 70 °С). Поведение битумов зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: концентрация асфальтенов, количественное соотношение смол и различных групп углеводородов в системе, их химическая природа, размеры и форма асфальтенов. Эти обстоятельства обуславливают особенности структуры и свойств битумов.

А.С. Колбановская на основе анализа различных представлений о структуре нефтяных битумов и исследования процессов структурообразования рассматривает битум как *пространственную дисперсную систему*, у которой дисперсная фаза – асфальтены – набухают в углеводородной дисперсионной среде, в различной степени структурированной смолами.

По классификации А.С. Колбановской различают битумы I, II, III структурных типов, которые можно отождествлять с коллоидными системами гель, золь и золь-гель [4].

Структура I типа представляет собой коагуляционную сетку-каркас из асфальтенов, находящихся в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, которая состоит из смеси парафинонафтеновых и ароматических углеводородов. Асфальтены, составляющие сетку, взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными участками через тонкие прослойки дисперсионной среды. На внешней лиофильной поверхности асфальтенов адсорбируются смолы, обладающие в тонком пленочном слое повышенными механическими свойствами. Асфальтены сольватируются и набухают в ароматических углеводородах.

С понижением лиофильности асфальтенов к среде резко возрастает критическая концентрация образования коагуляционной структуры, с повышением лиофильности эта концентрация уменьшается. В случае предельной лиофильности (полном растворении асфальтенов в ароматических углеводородах при отсутствии парафинонафтеновых углеводородов) коагуляционная структура переходит в раствор асфальтенов. Величина критической концентрации образования коагуляционной структуры в значительной степени определяется природой основных структурных элементов и характером их взаимодействия.

Наличие в битумах I типа твердых парафинов может привести к образованию дополнительной структурной сетки. Твердые парафины, кристаллизуясь на асфальтенах, могут образовать дополнительно к коагуляционному каркасу кристаллизационную сетку, пронизывающую всю систему, что должно сказаться на реологических и адгезионных свойствах.

Структура II типа представляет собой предельно стабилизированную разбавленную суспензию асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены, не связанные и не взаимодействующие друг с другом, адсорбируют смолы, переводя их в пленочное состояние, обладающее повышенной вязкостью и прочностью. При одной и той же степени структурированности среды смолами для получения структуры с данной вязкостью необходимое количество асфальтенов зависит от их лиофильности, уменьшаясь с увеличением последней.

Структура III типа представляет собой систему, в которой отдельные агрегаты или вторичные структурные образования асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами в значительно большей степени, чем среда I типа, но в меньшей степени, чем среда битумов II структурного типа.

Количество асфальтенов в этой системе таково, что они уже могут взаимодействовать своими лиофобными полярными участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры, но их еще недостаточно для создания сплошного структурного каркаса. На лиофильной внешней поверхности агрегатов и отдельных частиц асфальтенов ориентированно адсорбируются смолы. Структурированные адсорбционно-сольватные пленки смол пронизывают всю систему и определяют ее прочность. Взаимодействие двух структур – отдельных агрегатов асфальтенов и высокоструктурированных смол, служащих как бы мостиками между ними, определяет особенности этого типа структуры.

Количественное содержание основных структурообразующих элементов битума, в первую очередь асфальтенов, обуславливает тип его структуры.

Битумы I типа содержат свыше 25 % асфальтенов, менее 24 % смол, более 50 % углеводородов. Доля асфальтенов в общей сумме асфальтосмолистых компонентов составляет более 0,5 %, а отношение асфальтенов к сумме смол и углеводородов – более 0,35.

Битумы II типа содержат не более 18 % асфальтенов, свыше 36 % смол, менее 48 % углеводородов. Доля асфальтенов в общей сумме асфальтосмолистых компонентов составляет менее 0,34, а по отношению к сумме углеводородов и смол – менее 0,22.

Битумы III типа имеют промежуточный состав и содержат асфальтенов в пределах 21 – 23 %, смол 30 – 34 %, углеводородов 45 – 49 %. Доля асфальтенов к сумме асфальтосмолистых веществ составляет 0,39 – 0,44, а их отношение к сумме углеводородов и смол – 0,25 – 0,30.

Наличие структуры того или иного типа определяет структурно-механические свойства битумов в широком диапазоне температур. Битумы разных типов отличаются друг от друга числом и видом реологических состояний.

При эксплуатационных температурах структура битумов I типа обратимо изменяется от твердообразной конденсационной через коагуляционную структуру и структурированную жидкость в истинную жидкость. Структура битума II типа изменяется от твердообразной надмолекулярной структуры к жидкообразной структуре необратимого типа – структурированной жидкости и далее к истинной жидкости. Структура битума III типа переходит от твердообразной конденсационной структуры через структуру сопряженных сеток к структуриро-

ванной жидкости и далее к истинной жидкости – суспензии асфальтенов.

Битумы I типа (гель) не рекомендуются для дорожного строительства, так как обладают низкой устойчивостью к старению под действием термоокислительных факторов в процессах технологической переработки и при изготовлении горячих асфальтобетонных смесей. Другим недостатком является их склонность к синерезису при соприкосновении с поверхностью пористого минерального материала.

Преимущества битумов II типа (золь): высокая когезия и деформационная устойчивость в упруговязком состоянии, повышенная устойчивость к старению. Недостатки: отсутствие эластического и упругопластического состояний, низкая теплоустойчивость, плохая водостойчивость. Ко II типу относятся дорожные битумы марок БН с регламентированными ГОСТ 22245-90 показателями свойств. Остаточные битумы зачастую принадлежат к указанному типу.

Структура битумов III типа (золь-гель) считается оптимальной для дорожного строительства. Этот тип битумов не имеет ярко выраженных недостатков I и II типов. Битумы дорожные марок БНД соответствуют III структурному типу.

Исследования, доказывающие правомерность рассмотрения битумов как дисперсных систем, проведены А.И. Боданом. Им установлено, что частицы дисперсной фазы битумов имеют размер 2,3 – 3 нм, а их форма приближается к квазисферической. Указанные частицы в результате агрегирования за счет физического взаимодействия могут образовывать более крупные частицы (6,5 – 17,5 нм), количество которых на 4 – 6 порядков меньше, чем частиц основного размера.

В.А. Золотарев, изучая реологическое поведение битумов при стационарном течении и периодическом сдвиговом деформировании, доказал, что в зависимости от группового состава и структуры по своим реологическим свойствам битумы могут быть отнесены к дисперсным или полимерным системам [40]. Битум I структурного типа тяготеет к дисперсной системе, битум II типа ведет себя подобно полимерной системе, битум III типа занимает промежуточное положение.

На основе коллоидно-химических представлений Б.Г. Печеным предложена модель строения битумов, учитывающая степень отклонения дисперсной системы от равновесного состояния [7]. В предельных условиях дисперсная система может быть в состоянии истинного раствора или в конденсационном стеклообразном состоянии. Автором

установлено, что при температуре перехода из истинного раствора (T_u) в дисперсный структура битумов представляет собой насыщенный раствор асфальтенов в смолисто-углеводородных компонентах. Выше T_u структура битумов является ненасыщенным равновесным раствором, а ниже T_u – пересыщенным неравновесным раствором. Чем выше скорость переохлаждения, тем в большей степени изменяются свойства битумов в процессе формирования их равновесной надмолекулярной структуры при изотермическом выдерживании. Полагая, что при температуре ниже T_u битум представляет собой пересыщенный раствор асфальтенов в смолисто-углеводородной среде, Б.Г. Печеный предлагает для оценки истинного состава битума пользоваться диаграммой растворимости. Формирование равновесных надмолекулярных структур в битумах завершается образованием упорядоченных некристаллических структур по закономерностям, характерным для кристаллизации. Переход структуры битумов из неравновесного в равновесное состояние интерпретируется как фазовый переход первого рода.

З.И. Сюняев рассматривает все нефтяные системы, в частности битумы, как дисперсные системы [37, 70]. Для обозначения структурного элемента нефтяных дисперсных систем (НДС) в общем случае принят термин «сложная структурная единица» (ССЕ). ССЕ представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе ССЕ различают внутреннюю область (ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро.

Внутренняя область ССЕ битумов представлена ассоциатом из асфальтенов и полициклических аренов и циклоалканов. Сольватный слой состоит из моноциклических алкано-циклоалканов. В основу теории строения ССЕ положена концепция убывания потенциала межмолекулярных взаимодействий по мере удаления от асфальтенового центра к ее периферии, представленной асфальтогеновыми кислотами и наиболее полярными смолами.

Асфальтены характеризуются более высокой молекулярной массой, по сравнению со смолами, и отличаются от них парамагнетизмом, свидетельствующим о наличии в асфальтенах неспаренных электронов. Неспаренные электроны вызывают интенсивное межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию ассоциатов асфальтенов.

Смолы растворимы в углеводородах нефти и способствуют растворению в них асфальтенов. Частицы асфальтенов в дисперсных системах имеют размеры от 2 до 30 нм и могут образовывать ассоциаты до 3 мкм. Смолисто-асфальтеновые вещества могут быть в молекулярно-растворенном, коллоидно-диспергированном состояниях и в виде макрофазы. Переход из одного состояния в другое вызывается действием разнообразных внешних факторов, самыми распространенными среди которых являются изменения состава растворителя и температуры.

Дисперсная фаза битумов представлена смолисто-асфальтеновыми веществами. Формирование ССЕ происходит за счет обменного резонансного и диполь-дипольного взаимодействий, при этом могут образовываться химические и физические связи с участием неспаренных электронов, водородные связи с участием полярных функциональных групп, содержащих кислород и водород.

Для экспериментального подтверждения и оценки эффектов обменного взаимодействия служит метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). С его помощью регистрируют изменения концентрации неспаренных электронов, степень их локализации в асфальтенах.

Локализованные неспаренные электроны в свободных радикалах придают им потенциальную реакционную способность, а делокализация снижает реакционную активность, способствуя образованию достаточно прочных связей физического характера при обменном взаимодействии.

Структура золеобразного битума II типа представлена дисперсной системой, в которой объемная концентрация дисперсной фазы ниже критической ($V_{\phi} < 0,42$), то есть дисперсные частицы не контактируют между собой и разделены дисперсионной средой (рис. 1.2). В микроасфальтеновом ассоциате регистрируется наибольшая локальная концентрация неспаренных электронов, которые не могут сблизиться для рекомбинации, так как этому препятствуют сольватные слои максимальной толщины. Локализация неспаренных электронов усиливает эффект ослабления химических связей в смолах, контактирующих с ними, поэтому условная энергия активации асфальтенообразования минимальна у битумов II типа.

Технологические температуры подготовки битума и приготовления асфальтобетонных смесей (120 – 160 °С) не способствуют резкому усилению асфальтенообразования. Золеобразная структура битума

образуется в результате окислительных превращений высокосмолистого сырья и при производстве остаточных битумов.

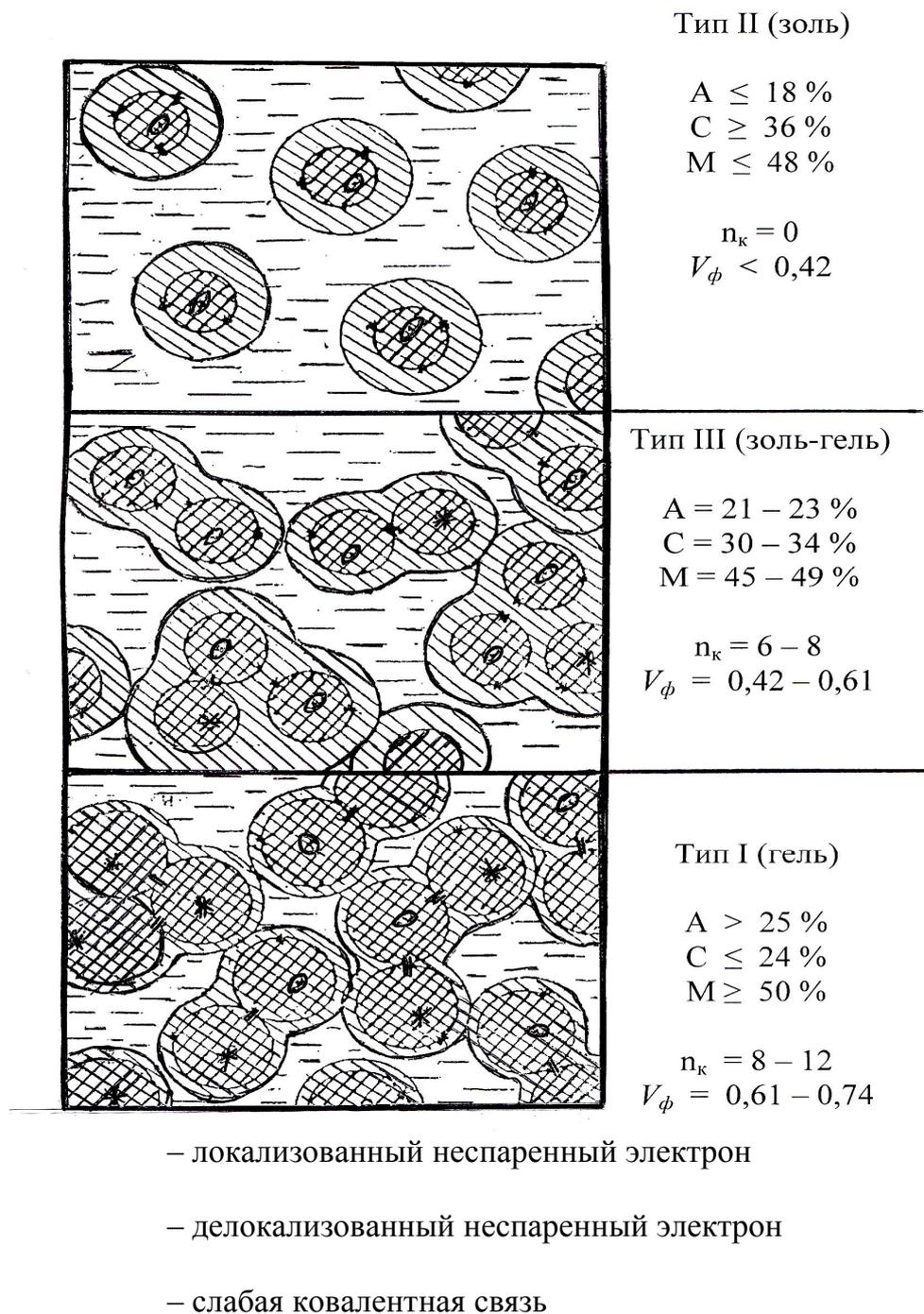


Рис. 1.2. Модели дисперсных структур дорожных битумов

Увеличение концентрации дисперсной фазы и уменьшение толщины сольватных оболочек приводит к их слиянию и появлению контактов с образованием структуры III типа. Объединение сольватных

оболочек происходит между каждыми 2 – 3 дисперсными частицами. Объемная концентрация дисперсной фазы находится в пределах 0,42 – 0,61, что соответствует упаковке шаров с 6 – 8 точками контакта (n_k) каждого из них. Возможно отклонение от сферической формы, тогда расположение частиц близко к сетчатому. Обменное взаимодействие между асфальтовыми ядрами проявляется редко, так как расстояние между ними чаще всего недостаточно близкое, поэтому преобладает резонансное взаимодействие. Условная энергия активации асфальтообразования у битумов III типа выше в 3 раза, чем у битумов II типа.

Структура I типа характеризуется химическим агрегированием асфальтовых смежных ядер от 2 до 4, так как расстояние между ними стало достаточно малым для интенсивного обменного взаимодействия. Локальная концентрация неспаренных электронов уменьшается в 6 раз, что свидетельствует об их участии в актах рекомбинации, сращивании асфальтовых ядер. Объемная концентрация дисперсной фазы достигает величин 0,61 – 0,74. Это соответствует упаковке шаров с 8 – 12 точками контакта.

Условная энергия активации асфальтообразования у битума I типа максимальна. При температуре 120 – 160 °С асфальтообразование резко усиливается, битум быстро стареет. Такой температурный режим разрушает образовавшиеся структурные ковалентные связи с высвобождением химически активных свободных радикалов с локализованными неспаренными электронами.

Общая теория строения органических вяжущих материалов, основанная на рассмотрении обобщенной кривой структурообразования, изложена в работе Л.М.Гохмана [2]. Органические вяжущие материалы рассматриваются как двухфазные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частица дисперсной фазы представляет собой зародыш, абсорбировавший и поглотивший часть компонентов жидкой среды, образовав комплекс, который ведет себя как единое целое при деформировании и тепловом движении. Способность зародыша образовывать частицу дисперсной фазы того или иного объема в данной среде предложено характеризовать коэффициентом объемности, равным отношению объема частицы дисперсной фазы к объему зародыша.

Основываясь на общих физических законах механики зернистых сред, получены теоретические значения критических концентраций структурообразования. Оптимальное содержание дисперсной фазы по

объему органического вяжущего находится в пределах от $C_v^* = 0,487$ до $C_v^* = 0,613$, т.е. для получения органических вяжущих с оптимальными свойствами необходимо и достаточно, чтобы объем дисперсной фазы составлял 55 – 63 % объема всей системы. При C_v^* более 0,613 органические вяжущие будут в значительной степени подвержены старению. При C_v^* меньше 0,487 содержание частиц дисперсной фазы окажется недостаточно для образования пространственного коагуляционного каркаса и для обеспечения высокой прочности, вязкости, деформационной устойчивости и теплостойкости органического вяжущего. При $C_v^* = 0,613$ достигается наибольшая плотность упаковки частиц.

При наполнении системы зародышами до значения C_v^{**} , образуются бидисперсные зародыши. При дальнейшем увеличении массы зародышей процесс структурообразования повторяется с бидисперсными зародышами и образуются полидисперсные зародыши дисперсной фазы. Максимальная плотность упаковки шарообразных частиц равна 0,7405, значение $C_v^{\max} = 0,7405$.

Предлагаемая классификация пригодна как для битумов, так и для любых других органических вяжущих материалов, в которых наряду с асфальтенами в качестве зародышей дисперсной фазы могут быть полимеры, сера и другие тонкодисперсные материалы органического и неорганического происхождения.

1.2.3. Методы оценки структурного типа битума

Знание структурного типа битумов способствует правильному прогнозированию эксплуатационных свойств и назначению рациональных областей их применения. Для определения структурного типа битумов предложен ряд методов. Эти методы можно разделить на группы, основанные:

- на определении состава вяжущего, относительного содержания его компонентов (углеводородов, смол, асфальтенов), растворимости, содержания ароматических углеводородов [4, 7, 12, 81];

- определении характера реологических свойств вяжущего в зависимости от температуры (интервал работоспособности, индекс пенетрации, коэффициент стандартных свойств) [7, 12, 40].

Разделение битумов на структурные типы по А.С. Колбановской основано на количественном содержании асфальтенов, смол и масел и их соотношении. Коэффициент дисперсности D Тракслера [81] учи-

тывает соотношение между суммой смол C и ароматических углеводородов $AУ$ и суммой асфальтенов A и парафинонафтеновых углеводородов $ПНУ$:

$$D = (C + AU) / (A + ПНУ). \quad (1.1)$$

Показатель растворимости $П_p$, предложенный Б.Г. Печеным [7], определяется суммой отношений смол к асфальтенам и ароматических углеводородов к парафинонафтеновым:

$$П_p = C/A + AU/ПНУ. \quad (1.2)$$

Этот показатель более дифференцированно описывает свойства битумов. Понижение $П_p$ сопровождается переходом его структуры от золя к гелю, понижением температуры хрупкости, повышением температуры размягчения и расширением интервала работоспособности.

Индекс пенетрации $ИП$ характеризует теплоустойчивость битума и косвенно – его структурный тип. Индекс пенетрации битума рассчитывается по формулам или определяется по номограмме [24] на основании пенетрации при 25 °С и температуры размягчения.

Интервал работоспособности (пластичности) $ИР$, равный разности температур размягчения и хрупкости, недостаточно полно отражает характеристики состава и свойств битумов, но он пригоден для характеристики температурных особенностей битумов.

В качестве характеристики структурно-реологического типа битума, основанного на взаимосвязи между групповым составом и стандартными показателями битума, В.А. Золотаревым предложен коэффициент стандартных свойств:

$$K_{смд} = (T_p - T_{xp}) / D_{25}, \quad (1.3)$$

где T_p – температура размягчения, °С; T_{xp} – температура хрупкости, °С; D_{25} – растяжимость при температуре 25 °С, см.

Степень приближения битума к тому или иному типу может быть оценена по $K_{смд}$. При значении $K_{смд} > 1,1$ битумы имеют структуру гель (I тип), при значении $K_{смд} < 0,65$ битумы обладают структурой золь (II тип). Значения $K_{смд}$ от 0,65 до 1,1 характерны для битумов с типом структуры золь-гель (III тип) [3].

Сравнительная характеристика физико-механических свойств битумов разных структурных типов при равном значении глубины проникания иглы (пенетрации при 25 °С) приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Физико-механические свойства битумов различных типов структуры

Свойства	Структурный тип битума		
	I	II	III
Индекс пенетрации	Больше +1	Меньше -1	-1,0...+1,0
Температура размягчения	Высокая	Низкая	Промежуточное значение
Температура хрупкости	Низкая	Высокая	То же
Растяжимость при: 25 °С	Низкая	Высокая	То же
0 °С	Высокая	Низкая	То же
Склонность к изменению свойств при старении	Большая	Малая	То же
Когезия	Низкая	Высокая	То же
Предел сдвиговой прочности	Имеется	Отсутствует	То же
Аномалия вязкости	Очень сильная	Слабая	То же
Истинная вязкость неразрушенной структуры	В 10...100 раз выше, чем у битумов II типа	В 10...100 раз меньше, чем у битумов I типа	То же
Тиксотропные свойства	Резко выражены	Слабо выражены	То же
Коэффициент стандартных свойств $K_{снд} = (T_p - T_{xp}) / D_{25}$	Больше 1,1	Меньше 0,65	0,65...1,1
Интервал работоспособности $IP = T_p - T_{xp}$	Широкий	Узкий	Промежуточное значение

В производственных условиях возможно направленное регулирование структурного типа битума. Один из путей – изменение консистенции сырья, предназначенного для окисления. Легкое битумное сырье с условной вязкостью менее 20 с и температурой размягчения ниже 24 °С приводит к получению битумов I типа (гель). Тяжелое сырье с условной вязкостью более 60 с и температурой размягчения 34 – 36 °С позволяет получать битумы II типа (золь) марок БН. Такая структура формируется и в остаточных битумах. Из битумного сырья

с условной вязкостью от 20 до 40 с и температурой размягчения от 24 до 36 °С получают битумы III структурного типа (золь-гель) марок БНД.

Битумы марок БНД отличаются по структуре и свойствам от битумов марок БН. Битумы марок БНД характеризуются наличием пространственного коагуляционного каркаса из частиц дисперсной фазы, набухающей в дисперсионной среде. В битумах марок БН объем фазы оказывается, как правило, недостаточным для образования такого каркаса. Поэтому битумы марок БН отличаются более узким интервалом работоспособности, меньшей трещино- и теплостойкостью, не обеспечивают прочного сцепления с поверхностью минеральных материалов, но при этом более устойчивы к старению.

Битумы марок БНД (в зависимости от вязкости) рекомендованы для применения во всех дорожно-климатических зонах на дорогах I – IV технических категорий. Битумы II типа марок БН 60/90 рекомендованы для применения в IV и V дорожно-климатических зонах, марок БН 90/130, БН 130/200, БН 200/300 – во II – IV зонах на дорогах III и IV категорий [24].

Структурно-реологические исследования битумов показали, что между показателями структурного типа битума имеется достаточно устойчивая корреляционная связь. Так, битумы с интервалом работоспособности (*ИР*) более 70 °С, индексе пенетрации (*ИП*) более +2,0, коэффициенте стандартных свойств ($K_{снд}$) более 1,1 могут быть отнесены к структуре гель. Битумы с *ИП* менее –2,0, *ИР* менее 60 °С, $K_{снд}$ менее 0,65 могут быть отнесены к структуре золь. Промежуточным значениям перечисленных критериев отвечают битумы с переходным типом структуры золь-гель [3]. Битумы золь-гель в зависимости от состава, свойств и качества компонентов приближаются к структуре золь или гель. С учетом состава и свойств битумов выделяют такие структуры [7]: близкую к гелю (*ИП* от + 0,5 до +2), близкую к золю (*ИП* от –0,5 до –2) и золь-гель (*ИП* от +0,5 до –0,5).

К 1990 году нефтеперерабатывающие заводы России выпускали битумы марок БНД более 80 % от общего объема дорожных битумов. К настоящему времени в связи с углублением переработки нефти эти объемы значительно уменьшены. Использование тяжелого сырья для получения битумов приводит к ухудшению их качества – повышению хрупкости, снижению пластичности, эластичности и теплоустойчивости

1.3. Формирование структуры полимерно-битумных вяжущих

Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) получают растворением полимера в битуме или предварительным растворением полимера в специальном растворителе (индустриальном, сланцевом масле, дизельном топливе и др.) с последующим смешением раствора полимера с битумом.

Необходимым условием получения ПБВ является совместимость обоих компонентов, т.е. способность полимера растворяться или набухать в дисперсионной среде битума.

Способы приготовления битумов, модифицированных полимерами, предусматривают, как правило, повышенную температуру процесса (150 – 200 °С) и интенсивное перемешивание компонентов. Температура разложения большинства используемых для модификации битумов полимеров (полиэтилена, полипропилена, этиленпропиленовых каучуков, термоэластопластов и др.) значительно превышает температуру совмещения их с битумом. Следовательно, реакции термо- и механодеструкции полимеров в массе битумов не происходят, а если и имеют место, то протекают в очень незначительной степени. Битумы при нагревании размягчаются, а термопластичные полимеры, независимо от того, были они кристаллическими или аморфными, переходят в вязкотекучее состояние. Повышенная температура ускоряет набухание или растворение полимера в битуме.

Растворение полимерных материалов происходит через стадию набухания [80, 82, 91]. Процесс набухания состоит в поглощении растворителя полимером, объем и масса которого при этом увеличиваются.

Растворение с предварительным набуханием характерно только для веществ с достаточно большой молекулярной массой, когда велика разница в скоростях диффузии смешиваемых веществ. При набухании происходит диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное вещество.

Полимеры состоят из больших и разветвленных молекул. Они переплетены между собой и слабо подвержены тепловому движению. Небольшие молекулы растворителя очень подвижны и быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем. Таким образом, набухание отличается от обычного смешивания тем, что процесс происходит односторонне.

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. При ограниченном набухании система переходит в состояние геля, что объясняется ограниченным растворением полимера в данном растворителе. В состоянии ограниченного набухания система состоит из двух фаз, находящихся в равновесии: насыщенный раствор растворителя в полимере, т.е. гель, и насыщенный раствор полимера в растворителе, как правило, небольшой концентрации.

Неограниченное набухание характерно для линейных полимеров. Сшитые полимеры набухают в растворителе, но не растворяются. При изменении условий (повышение температуры, давления) ограниченное набухание может перейти в неограниченное. На рис. 1.3 показан процесс ограниченного набухания частицы резины в битуме [82]. На стадии 1 происходит поглощение частицей резины легких фракций битума и ее набухание, на стадии 2 – образование геля. В результате в вязущем образуется самостоятельная резинобитумная матрица.

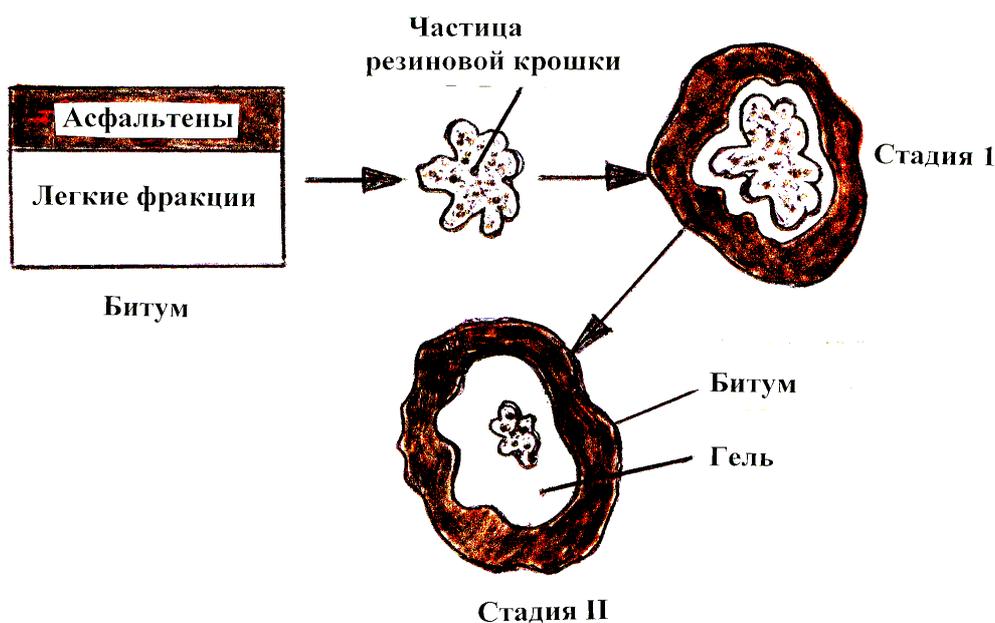


Рис. 1.3. Стадии набухания частицы резины в битуме

Различают межструктурное и внутрискруктурное набухание. При межструктурном набухании растворитель, диффундируя внутрь полимера, занимает имеющееся в нем свободное пространство, прежде всего между элементами надмолекулярных структур. Если полимер и растворитель близки по природе, молекулы растворителя проникают и внутрь надмолекулярных образований, раздвигая вначале отдельные участки макромолекул, а затем и целиком длинные полимерные

цепи (внутриструктурное набухание). Внутриструктурное набухание сопровождается значительным увеличением объема полимера. При этом расстояние между макромолекулами увеличивается, связи между ними ослабевают, и макромолекулы полимера будут диффундировать в растворитель, т.е. набухание перейдет в растворение.

Способность полимера к набуханию определяется его составом и строением. Причиной набухания является не простое механическое вхождение растворителя в пустоты или поры, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное главным образом сольватацией (взаимодействием) макромолекул. Полимер набухает не в любом, а лишь в «хорошем» растворителе, с которым он взаимодействует.

Выполненные в разных странах исследования свидетельствуют о том, что совместимость полимера с битумом зависит от химического состава битума и свойств полимера. Полимер совместим с битумом в том случае, если их смесь долговечна и не происходит нарушения коллоидного равновесия, то есть разделения. На основе многолетних исследований различных авторов было показано:

- линейные полимеры смешиваются с битумом более эффективно, чем полимеры, имеющие сложную разветвленную структуру;
- большое влияние на процесс смешивания оказывает количество ароматических и парафинонафтеновых углеводородов, содержащихся в битуме;
- повышенное содержание асфальтенов в битуме приводит к затруднению получения модифицированного битума;
- существенную роль играет технология смешивания полимера с битумом, а также степень диспергирования полимера в вяжущем.

Введение в битум микрочастиц полимера вызывает повышение вязкости смеси, когда полимер частично расплавляется в битуме или в составляющих его легких фракциях. Если полимер набухает в битуме, то самые легкие масляные фракции битума соединяются с полимером, а остальные составляющие битума в большей части обогащаются тяжелыми фракциями углеводородов, т. е. асфальтенами и смолами. В результате вязкость и модуль упругости битума повышаются.

G. Zenke [91] показал, что при смешивании полимера с битумом в зависимости от количества полимера могут образовываться различные типы внутренних структур смеси битум-полимер: дисперсия нерасплавленных частиц (А); дисперсия набухших частиц (В); раствор (С); раствор с пространственной сеткой полимера (D) (рис. 1.4). Наи-

более эффективна такая концентрация полимера, при котором в битуме образуется внутренняя структура типа D.

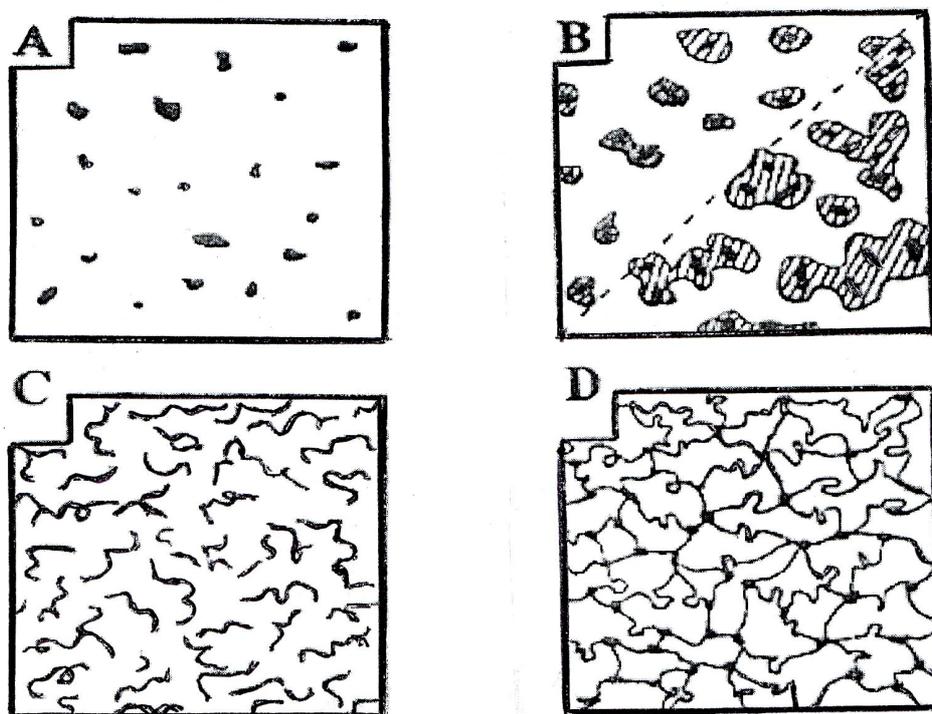


Рис. 1.4. Типы внутренней структуры смеси битум-полимер

Полимерно-битумное вяжущее рассматривается как композиционный материал, в котором матрицей (средой) служит битум, а дисперсной фазой является полимер. Такие вяжущие по свойствам превосходят свойства битумов и полимеров, взятых в отдельности.

Теоретические предпосылки получения ПБВ с использованием каучуков и термопластов рассмотрены в работе А.М. Кисиной и В.И. Куценко [51]. Электронно-микроскопические и оптические исследования ПБВ показывают, что при небольших количествах полимера (1 – 2 % по массе) в ПБВ он способен растворяться в низкомолекулярной части битума – маслах. При больших добавках полимер распределяется в битуме в виде отдельных, не связанных между собой частиц. Эффект их действия в композиции аналогичен влиянию наполнителя. При добавках 5 – 10 % происходит агрегация частиц и их слияние. При 10 – 15 % полимер образует рыхлую сетчатую структуру, а при содержаниях полимера свыше 25 % битум включается в структурные ячейки полимера и происходит обращение (инверсия) фаз.

При небольших концентрациях полимера композиции можно рассматривать как дисперсно-упрочненные. Такой эффект наблюдается при содержании дисперсной фазы в количестве 2 – 4 % по объему. При больших концентрациях полимера в битуме композиции можно рассматривать как волокнистые или слоистые, которые имеют повышенную прочность и эластичность. Процесс разрушения подобных материалов обычно начинается с роста микротрещины в битумной матрице. Затем, когда на пути трещины появляется высокомолекулярное каучуковое или другое соединение полимера (термопласт), рост микротрещины затормаживается, затем он замедляется и даже прекращается вследствие релаксации напряжений в вершине трещины [51].

Процесс смешения при высокой температуре битума с полимерами любой химической природы протекает в две стадии: эмульгирование размягченного полимера в жидком битуме и последующее частичное набухание или полное растворение. Глубина процесса диспергирования полимера в битуме при прочих равных условиях определяется химической природой и молекулярной массой полимера, химическим составом битума, а также соотношением компонентов в смеси [83].

Известно, что степень дисперсности таких систем при прочих равных условиях определяется соотношением вязкости компонентов, а также взаимной растворимостью. В случае термодинамической несовместимости (нерастворимых или частично растворимых) компонентов предельный размер частиц в смеси зависит только от соотношения вязкостей и условий перемешивания, а смесь при повышенной температуре представляет собой эмульсию (рис. 1.5, *а*).

При приложении нагрузки к таким системам происходит деформация (вытягивание) капель полимера в массе битума по направлению действия силы. В зависимости от молекулярной массы и пластичности полимера происходит разрушение и дробление крупных капель на более мелкие или вытягивание их в нити (рис. 1.5, *б*). Низкая вязкость полимера способствует лучшему диспергированию его в битуме.

При повышении содержания полимера размер капель в массе битума возрастает, т.к. растет вероятность их коалесценции (слияния), приводящей к обращению фаз в системе. Так, этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-Э-30 образует непрерывную фазу в битуме при введении в количестве не менее 9 % по массе (рис. 1.5, *в*).

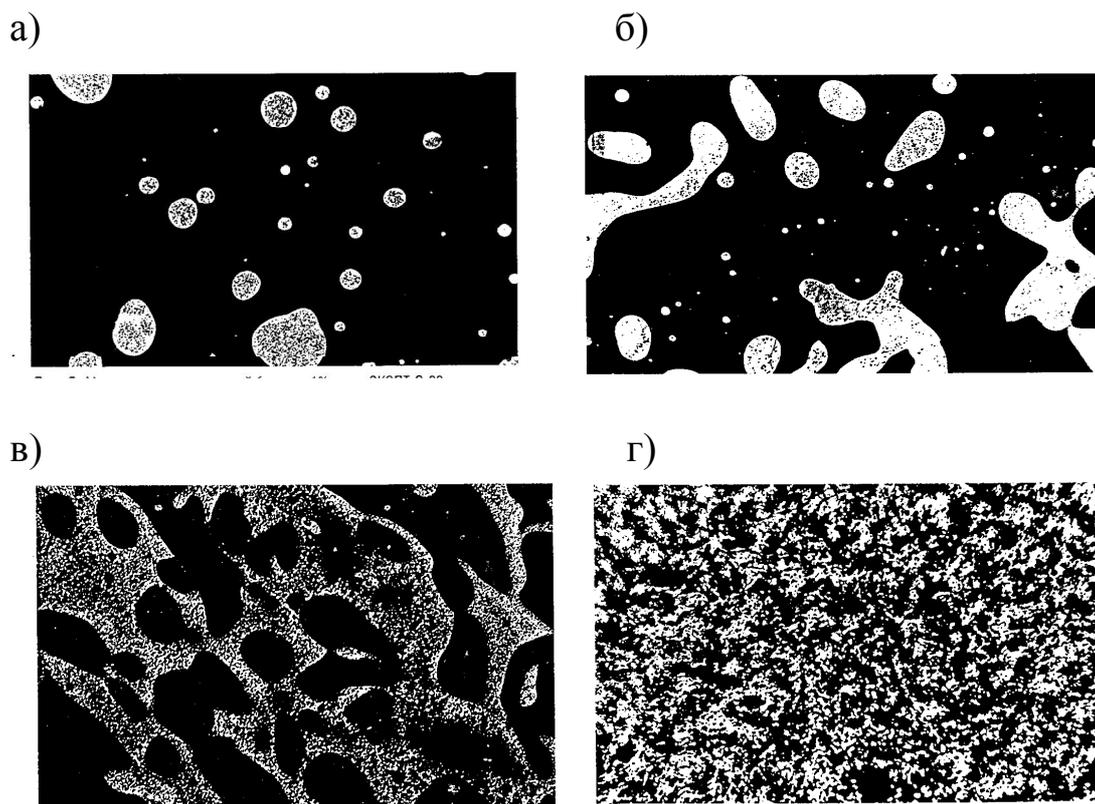


Рис. 1.5. Микроструктура композиций битума при 200 и 25 °С:
a – с 1 % масс СКЭПТ-Э-30; *б* – с 5 % масс СКЭПТ-Э-30;
в – с 20 % масс СКЭПТ-Э-30; *г* – при 25 °С с 10 % масс ДСТ-30

Для взаимно растворимых компонентов степень дисперсности системы дополнительно возрастает за счет взаимодействия компонентов на границе раздела фаз. К таким полимерам относятся блоксополимеры типа СБС. Наличие в структуре стирол-бутадиен-стирольного полимера ароматических блоков обуславливает его сродство с нефтяным битумом, содержащим значительное количество ароматических соединений.

В результате структура битумов, модифицированных полимером типа СБС, принципиально отличается от структуры битумных композиций с алифатическими полимерами. При температуре смешения (175 – 185 °С) вследствие растворения полимера в мальтенах образуется гомогенная композиция.

Концентрационный предел взаимной растворимости компонентов (битума и полимера) снижается с увеличением молекулярной массы полимера. Так, при технологической температуре битум образует оптически однородные композиции с высокомолекулярным дивинил-

стирольным термоэластопластом, имеющим молекулярную массу $M=150000$ при содержании последнего до 5 % по массе, в то время как с низкомолекулярным ДСТ-30 ($M=45000$) – 9 % по массе. При дальнейшем повышении концентрации ДСТ-30 в битуме происходит выделение в отдельную фазу асфальтосмолистой части битума, не являющейся растворителем для полимера (рис. 1.5, з).

Структура битумов, модифицированных рассмотренными выше видами полимеров, созданная при технологической температуре, как правило, сохраняется и после охлаждения. Это обусловлено резким увеличением вязкости приготовленного ПБВ при понижении температуры. Следовательно, понятие «совместимость полимеров с битумами» включает две составные части: термодинамическую совместимость компонентов, а также совместимость на уровне двухфазных структур.

При комнатной температуре и в реальных условиях эксплуатации битумы, модифицированные полимерами, представляют собой, как правило, микро- или макронеоднородные системы, то есть являются композиционными материалами. Свойства их определяются фазовой структурой смеси, в частности механические – преимущественно свойствами непрерывной фазы. Именно поэтому способностью придавать битуму эластичность (свойство, присущее, в том числе и олефиновым полимерам, например полиэтилену, полипропилену, этиленпропиленовому каучуку и др.) обладают лишь те полимеры, которые образуют непрерывную фазу в массе композиции. Роль полимера, образующего дисперсную фазу в массе битума, сводится лишь к упрочнению за счет наполнения его частицами. Варьируя видом, концентрацией полимера, можно получить композиционные материалы с заданным комплексом физико-механических свойств.

Степень дисперсности полимерно-битумной композиции в значительной степени зависит и от способа смешения компонентов. Наилучшие результаты достигаются при использовании высокопроизводительных аппаратов – коллоидных мельниц, время пребывания компонентов при высокой температуре в которых минимально, что предотвращает старение битума и способствует созданию высокодисперсных систем.

В аппаратах с мешалкой длительность процесса перемешивания компонентов достаточно велика и в зависимости от конструкции смесителя и количества вводимого полимера составляет до 5 и более часов. Это, безусловно, оказывает негативное влияние на качество ко-

нечного продукта вследствие старения битума под воздействием высокой температуры в присутствии кислорода воздуха, а также приводит к образованию более грубых дисперсных систем.

Использование пластификаторов при получении ПБВ на основе СБС, а также БКВ на основе каучуков позволяет ускорить процесс растворения полимеров, повысить однородность вяжущих и понизить температуру их приготовления.

Объяснение механизмов структурообразования ПБВ позволило провести более широкие исследования по применению различных полимеров в качестве модифицирующих добавок к битумам [2, 6, 9, 12, 17 – 21, 23, 34, 38, 41 – 51, 53 – 58, 60 – 68, 82 – 91].

Пространственная структурная сетка в ПБВ образуется при определенном содержании полимера. Л. М. Гохманом выдвинута гипотеза о том, что содержание полимера, при котором он образует пространственную структурную сетку в битуме, определяется способностью молекул полимера к ассоциации [2]. Прочность структурной сетки зависит от прочности связей в узлах сетки и количества узлов, а эластичность – от гибкости цепей между узлами. По способности макромолекул к ассоциации все полимеры можно разделить на две группы.

1. Полимеры, макромолекулы которых характеризуются склонностью к ассоциации. К таким полимерам относятся:

- полимеры, макромолекулы которых содержат функциональные группы и могут образовать прочную пространственную структурную сетку за счет взаимодействия последних между собой или «сопряженные» структуры с функциональными группами асфальтенов, образуя химические связи;

- блоксополимеры, макромолекулы которых содержат блоки, способные образовывать сетку за счет взаимодействия между собой, или сопряженные с асфальтенами, образуя при этом физические связи.

Единая пространственная структура вяжущего за счет химического взаимодействия компонентов ПБВ образуется, например, в результате взаимодействия между гидроксильными группами сланцевых битумов и эпоксигруппой эпоксидных смол, между полиолефинами и парафиновыми углеводородами вязких дорожных битумов и т.п.

2. Полимеры, макромолекулы которых не проявляют склонности к ассоциации. Макромолекулы таких полимеров образуют пространственную сетку за счет случайных зацеплений и переплетения цепей.

Компоненты ПБВ не вступают между собой в химическое взаимодействие, и полимерные добавки действуют как армирующий элемент. Структурообразующие добавки существенно повышают механические свойства и температурную устойчивость вяжущего и разделяются по форме частиц на волокнистые и порошкообразные наполнители.

Для получения структурной сетки в битуме при минимальном содержании полимера следует ориентироваться на полимеры первой группы. Для образования пространственной структуры в растворе требуется значительно большее содержание полимера второй группы, чем первой при одинаковой молекулярной массе.

Условия работы дорожных битумов в покрытии позволили сформулировать следующие требования к классу полимеров, наиболее пригодных для получения ПБВ [2]:

- макромолекулы полимера должны обладать склонностью к ассоциации;
- полимер должен быстро и хорошо распределяться в дисперсионной среде битума без деструкции при смешении на обычном оборудовании при температурах, традиционных для приготовления асфальтобетонных смесей;
- полимер должен образовывать в битуме такую структурную сетку, которая сохраняет прочность при высоких эксплуатационных температурах не ниже 60 °С и эластичностью при низких отрицательных температурах (до минус 60 °С);
- полимер должен быть химически и физически стабильным и сохранять присущие ему свойства при хранении, переработке и в реальных условиях эксплуатации в составе дорожного покрытия;
- структурная сетка полимера должна образовываться в битуме после окончания укладки битумоминеральной (полимерасфальтобетонной) смеси или обратимо разрушаться при воздействии реальных напряжений от укатки.

Используемые для модификации битумов полимерные добавки подразделяются на четыре класса:

- термопластичные полимеры (термопласты или пластомеры);
- каучукоподобные полимеры (эластомеры);
- термоэластопласты (термопластичные резины);
- термореактивные полимеры (реактопласты) – смолы.

Рассмотрим основные полимерные добавки, используемые для получения модифицированных битумов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие существуют представления о структуре битумов?
2. Охарактеризуйте химический и групповой химический составы дорожных битумов.
3. Как влияет содержание асфальтенов, смол и масел на структуру и свойства битумов?
4. По каким показателям определяют структурный тип битума?
5. Назовите основные недостатки эксплуатационных свойств битумов.
6. Дайте понятие о модифицированных битумах. Какие органические вяжущие называют полимерно-битумными, битумно-каучуковыми, резинобитумными?
7. Какие виды структур могут образовываться в модифицированных битумах?
8. От каких факторов зависит структура ПБВ?
9. Назовите требования к классу полимеров, наиболее пригодных для получения ПБВ.

2. ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ К БИТУМАМ

2.1. Термопластичные полимеры

Термопластичными называют полимеры, способные многократно размягчаться при нагревании и отвердевать при охлаждении. Эти и другие свойства термопластов объясняются линейным строением их молекул. При нагревании взаимодействие между молекулами ослабевает, и они могут сдвигаться одна относительно другой. Полимер размягчается, превращаясь при дальнейшем нагревании в вязкую жидкость [3, 6, 8, 14].

Однако на практике не все термопласты так просто перевести в текучее состояние, так как температура начала термического разложения некоторых полимеров ниже температуры их текучести (поливинилхлорид, фторопласты и др.). В таком случае используют технологические приемы, снижающие температуру текучести полимеров (вводя пластификаторы) или задерживающие термодеструкцию (применение стабилизаторов, переработка в среде инертного газа).

Линейным строением молекул объясняется также способность термопластов не только набухать, но и хорошо растворяться в подобранных растворителях. Тип растворителя зависит от химической природы полимера. Растворы полимеров, даже очень небольшой концентрации (2 – 5 %), отличаются довольно большой вязкостью, следствием чего являются большие размеры полимерных молекул по сравнению с молекулами обычных низкомолекулярных веществ. После испарения растворителя полимер вновь переходит в твердое состояние. На этом основано использование растворов термопластов в качестве лаков, красок, клеев, вяжущего компонента в мастиках и полимерных растворах.

Полиэтилен (-CH₂-CH₂-)_n представляет собой высокомолекулярный термопластичный полимер, получаемый полимеризацией этилена. В зависимости от технологических режимов выпускают полиэтилен низкой и высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности получают при давлении 150 – 250 МПа и температуре 300 °С в присутствии инициаторов окислительной полимеризации. Свойства полиэтилена в зависимости от марки: молекулярная масса 18000 – 35000, плотность 920 – 930 кг/м³, предел прочности при растяжении 12 – 16 МПа, относительное удлинение при растяжении 150 – 600 %, морозостойкость до минус 70 °С. Полиэтилен выпускается в виде гранул размером 2 – 5 мм без добавок (базовые марки) и с добавками красителей, стабилизаторов.

Полиэтилен высокой плотности получают при низком (0,1 – 0,4 МПа) и среднем (3,5 – 4,0 МПа) давлении в присутствии катализаторов. Базовые марки полиэтилена выпускают в виде порошка, а композиции полиэтилена с добавками в виде гранул (2 – 5 мм) или порошка. Свойства полиэтилена в зависимости от марки: плотность 935 – 950 кг/м³, предел прочности при растяжении 22 – 45 МПа, относительное удлинение при растяжении 200 – 800 %, морозостойкость минус 60 °С, молекулярная масса 70000 – 800000.

Полиэтилен имеет высокую химическую стойкость, паро- и водонепроницаемость, эластичен, но обладает невысокой твердостью. Механические свойства зависят от молекулярной массы и степени кристалличности. Сохраняя пластичность до минус 70 °С, он склонен быстро стареть на свету. Под воздействием кислорода происходит его деструкция. Для замедления процесса старения в полиэтилен вводят фенолы, амины, а добавка 2 – 3 % сажи снижает его старение под действием солнечного света.

При эксплуатации полиэтилен подвергается механическим и химическим воздействиям, термической и фотоокислительной деструкции, что вызывает его старение. В процессе старения изменяются химическая структура и физико-механические свойства полиэтилена: снижаются прочностные характеристики, пластичность, морозостойкость и теплостойкость.

Для решения вопроса о применении вторичного (постаревшего) полиэтилена в асфальтобетонных смесях Г.А. Бонченко [19] были проведены экспериментальные исследования физико-механических свойств полиэтилена низкой плотности (пленка сельскохозяйственного назначения, бывшая в употреблении 6 – 8 месяцев) и полиэтилена высокой плотности (упаковочный материал и тара). Результаты исследований приведены в табл. 2.1, из которой следует, что вторичный полиэтилен сохраняет достаточно высокие прочностные и деформационные показатели и может использоваться в качестве модифицирующей добавки к битумам.

Таблица 2.1

Физико-механические свойства первичного и вторичного полиэтилена

Показатель	Первичный полиэтилен		Вторичный полиэтилен	
	низкой плотности	высокой плотности	низкой плотности	высокой плотности
Предел прочности при растяжении, МПа	16	22 – 45	8,8 – 10	14 – 29
Относительное удлинение при разрыве, %	600 – 800	300 – 500	170 – 220	100 – 250
Морозостойкость, °С	–70 и ниже		–40...–50	–30...–40

Полипропилен $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ получают полимеризацией пропилена. При синтезе полипропилена образуется несколько разных по строению полимеров: изотактический, атактический, синдиотактический. Выпускается в виде порошка или гранул нескольких видов в зависимости от назначения: от ПП-1 до ПП-5. Свойства полипропилена: плотность 920 – 930 кг/м³, прочность на сжатие не менее 25 МПа, при растяжении 25 – 30 МПа, относительное удлинение от 300 до 400 %, молекулярная масса 500 тыс., морозостойкость от минус 5 до минус 15 °С, температура размягчения 170 °С, степень кристалличности 90 – 95 %. Полипропилен прозрачен, нетоксичен, дешевле многих других термопластов, имеет высокую химическую стойкость. По-

липропилен стареет быстрее полиэтилена под действием кислорода и ультрафиолетовых лучей. Для замедления старения в него вводят 1 – 2 % стабилизаторов.

В основном применяется изотактический полипропилен. Его применяют для гидроизоляции в виде пленок и листов, при производстве геосинтетических материалов. По механическим характеристикам, газо- и паропроницаемости полипропилен превосходит полиэтилен.

Атактический полипропилен (АПП) получается при синтезе полипропилена как неизбежное, но легко отделяемая примесь от изотактического пропилена экстракцией. АПП – мягкий эластичный продукт с молекулярной массой от 10000 до 25000, плотностью 840 – 845 кг/м³ и температурой размягчения 30 – 80 °С. Применяют АПП в качестве модифицирующей добавки к битумам [6, 12, 15, 23, 57, 60, 84].

Особенный интерес представляют окисленный атактический полипропилен ОАПП. Он является стабилизатором структуры вяжущего и профилактического средства, замедляющего процессы старения вяжущего [6]. Внедряясь между парамагнитными центрами ядер коллоидной битумной частицы, молекулы ОАПП превращают электроны проводимости в локализованные неспаренные электроны. Модифицированный добавками ОАПП битум слабо подвержен процессам старения и обладает улучшенными свойствами.

Поливинилхлорид [-СН₂-СН(Сl)-]_n – твердый аморфный полимер бесцветный или желтоватый. Имеет плотность 1400 кг/м³, предел прочности при растяжении 40 – 60 МПа, переходит в пластичное состояние при температурах 80 – 130 °С. Температура текучести поливинилхлорида (ПВХ) составляет 180 – 200 °С, но уже при нагревании выше 160 °С он начинает разлагаться с выделением хлористого водорода. Это затрудняет его переработку. Для повышения стойкости в ПВХ вводят стабилизаторы: соду, органические соли щелочно-земельных металлов.

Поливинилхлорид выпускают в виде порошка двух видов: эмульсионный и суспензионный.

Имеются сведения об использовании ПВХ в качестве модифицирующей добавки к органическим вяжущим материалам [6, 65].

Поливинилацетат [-СН₂-СН(ОСОСН₃)-]_n – твердое, прозрачное нетоксичное вещество, обладающее хорошей адгезией к каменным материалам, стеклу, бетону. Поливинилацетат (ПВА) имеет плотность 1900 кг/м³, не стоек к действию кислот и щелочей; при на-

гревании выше 130 – 150 °С он разлагается с выделением уксусной кислоты. ПВА стоек к старению от солнечного света, хорошо растворяется во многих растворителях, не растворяется в бензине, керосине, масле, скипидаре.

ПВА широко используется в строительстве. Введение его в битум приводит к расширению интервала работоспособности и улучшению адгезионных свойств вяжущего [6].

Полистирол $[-\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ – прозрачный жесткий полимер плотностью 1050-1080 кг/м³; при комнатной температуре жесткий и хрупкий, а при нагревании до 80 – 100 °С размягчающийся. Прочность при растяжении равна 35 – 50 МПа. Полистирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах. Для снижения хрупкости полистирол синтезируют с другими мономерами или совмещают с каучуком, получая ударопрочный полистирол.

Побочным продуктом производства полистирола является полистирольная пыль. При введении ее в битум в количестве 3 % повышается вязкость битума, температура размягчения, увеличивается растяжимость при 0 °С.

На основе стирола известен ряд олигомерных продуктов, пригодных для использования в качестве добавок, улучшающих свойства битума. К числу их относят кубовые остатки ректификации стирола КОРС, представляющие собой смесь продуктов различной степени полимеризации стирола (в основном олигомерных), а также моностирола и ряда примесей, получаемых в качестве побочного продукта при производстве стирола [12, 65].

Введение в битум марки БНД 40/60 добавки КОРСа в количестве 5 – 15 % по массе с последующим прогревом существенно увеличивает растяжимость вяжущего при 0 °С, интервал работоспособности и снижает температуру хрупкости.

Использование добавки олигомеров стирола дает эффект в основном за счет повышения качества и сокращения продолжительности перемешивания асфальтобетонных смесей, а также повышения их удобоукладываемости и трещиностойкости асфальтобетонного покрытия.

Полиизобутилен $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_n$ – термопластичный каучукоподобный полимер, в зависимости от молекулярной массы представляющий собой вязкие клейкие жидкости (молекулярная масса 50000) или эластичный каучукоподобный материал (молекулярная масса 100000-200000). Полиизобутилен имеет плотность 910 – 930 кг/м³, со-

храняет эластичность до минус 50 °С, хорошо растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах, щелоче- и кислотостоек. Его применяют для модификации полимерных и битумных материалов с целью улучшения свойств при низких температурах.

Низкомолекулярный полиизобутилен и растворы высокомолекулярного полиизобутилена обладают очень хорошими адгезионными свойствами к большинству минеральных материалов.

Из низкомолекулярного полиизобутилена изготавливают невысыхающие клеи и мастики. На основе полиизобутилена получают не отверждающие мастики для герметизации стыков в сборном строительстве.

Из высокомолекулярного полиизобутилена формируют листы для гидроизоляционных целей, используют как пластификатор в пластмассах. Сополимер изобутилена с изопреном дает бутилкаучук.

Известен опыт использования полиизобутилена в количестве 10 % по массе для модификации битума. Полиизобутилен вводился в битум с глубиной проникания иглы 152·0,1мм. После перемешивания компонентов при температуре 160 °С в течение 5 мин и выдерживания смеси при 163 °С в течение 30 мин было получено ПБВ с глубиной проникания иглы 120·0,1мм, температурой размягчения 103 °С [6].

Нефтеполимерные смолы (НПС) – синтетические вещества с молекулярной массой 400 – 2000, получаемые из нефтяного сырья. В зависимости от строения исходных непредельных углеводородов (мономеров), которые подвергаются полимеризации после пиролиза нефти, смолы делят на ароматические, алифатические, нафтеновые, сополимерные [39].

Нефтеполимерные смолы бесцветны или окрашены от бледно-желтого до темно-коричневого цвета. Плотность их 970 – 1170 кг/м³, температура размягчения 70 – 140 °С. НПС хорошо растворяются в парафиновых, циклопарафиновых и ароматических углеводородах, сложных эфирах, хлоруглеродах и других растворителях.

Они хорошо совмещаются с природными синтетическими смолами, битумами. Поэтому НПС успешно применяются в качестве структурообразующих добавок к маловязким битумам и нефтяным остаткам. Введение НПС в маловязкие битумы способствует образованию составленного вяжущего с пространственной структурой, что повышает вязкость, когезионную прочность и интервал пластичности.

Темная НПС – пиропласт, получаемый полимеризацией смолы пиролиза, характеризуется пространственной структурой нерегулярного строения и отличается высокой термостабильностью.

В зависимости от марки битума в них добавляют различное количество НПС: БНД 130/200 – 5 – 8 %, БНД 200/300 – 10 – 12 %, МГ 130/200 – 20 – 25 % [8, 55, 58]. Битумы и НПС выдерживают в битумоплавильном котле при 100 – 120 °С в течение трех часов и перемешивают 30 минут.

Бесцветные НПС используют как компоненты составов для разметки дорог. НПС используют так же, как защитные и антикоррозионные покрытия, в производстве лакокрасочных материалов. В зависимости от области применения к НПС предъявляются конкретные требования.

Термопласт ELVALAY-AM (элвалой-AM) концерна "LAKET" (США) – это этилен-глицидил-акрилат. В элвалое-AM этиленовая основа модифицирована акрилатом, придающим системе эластичность, а глицидил-группа обеспечивает устойчивость системы за счет взаимодействия с компонентами битума. Основным достоинством элвалоя-AM является его отличная совместимость с битумом в самых простых смесительных установках [21, 44].

Viskoplast-S (Вископласт-S) – термопластичный аморфный полимер, выпускается немецкой фирмой "Romex". Вископласт-S готовится из α -олефинов и представляет собой эфир, пропен, бутен-1. Имеет температуру размягчения около 100 °С, пенетрацию при 25°С около 18·0,1 мм, температуру хрупкости около минус 30 °С, вязкость при 190 °С примерно 10000 МПа·с. Вископласт-S является насыщенным полимером, не содержащим функциональных групп, не полярен. При изготовлении Вископласта-S в него вводят стабилизаторы, защищающие его от термического старения. При получении ПБВ расход вископласта составляет 7 % от массы битума. Вископласт-S может вводиться в асфальтосмесительную установку на нагретый до 150 – 170 °С каменный материал до введения битума [44].

Этиленвинилацетат EVA – полукристаллический термопластичный полимер, получаемый в результате сополимеризации этилена и мономера винилацетата. Группы ацетатов располагаются в этиленовой основе произвольно.

Содержание винилацетата в сополимере может колебаться от 0 до 50 %. Содержание винилацетата определяет механические свойства сополимера. Сополимеры с низким содержанием винилацетата обла-

дают свойствами, близкими к свойствам полиэтилена низкой плотности. Свойства этиленвинилацетата зависят также от молекулярной массы и образования боковых цепочек.

EVA в течение многих лет используется за рубежом в качестве модифицирующей добавки к битумам [89].

Преимуществом EVA является наличие в нем полярных молекул, активно взаимодействующих с компонентами битумов и минеральными материалами в асфальтобетоне. Взаимодействие осуществляется за счет раскрытия двойных связей углеводородной цепи полимера и использования потенциала полярных ацетатных групп. В итоге образуются интерполимерные соединения с взаимопроникающими решетками.

2.2. Каучуки и каучукоподобные полимеры

Каучуки и каучукоподобные полимеры (эластомеры) в отличие от термопластов при приложении растягивающей силы могут удлиняться в 2 – 10 раз, а после прекращения действия этой силы восстанавливать свои первоначальные размеры. Это свойство объясняется особенностью строения каучуков. Их макромолекулы не вытянуты в линию, а как бы свернуты в спираль, взаимодействие между макромолекулами существенно ниже, чем внутримолекулярные связи; кроме того, макромолекулы соединены («сшиты») между собой в небольшом количестве мест [3, 6, 8, 14].

Большинство каучуков из-за больших размеров макромолекул довольно плохо растворяются, но сильно набухают в органических растворителях. Улучшить растворимость каучуков можно с помощью термомеханической деструкции их молекул, интенсивного перемешивания или вальцевания при повышенной температуре.

Бутадиен-стирольные каучуки (дивинилстирольные)
 $[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_n[-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ содержат обычно 21 – 25 % стирола или α -метилстирола, имеют молекулярную массу 150 – 400 тыс., плотность 930 кг/м^3 , температуру стеклования от минус 52 до минус 56 °С (в зависимости от содержания стирола или α -метилстирола).

Такие каучуки получают совместной полимеризацией дивинила со стиролом (каучук СКС). Выпускают бутадиен-стирольные каучуки марок от СКС-10 до СКС-65 (цифра показывает содержание стирола в

каучуке, % по массе). Растворяются в алифатических и ароматических углеводородах, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Полихлоропреновый каучук (наирит) $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ получают реакцией сополимеризации хлоропрена с добавкой 5 – 30 % других мономеров. Выпускаются твердые высокомолекулярные каучуки, жидкие олигомерные каучуки и латексы. Молекулярная масса наирита 100 – 200 тыс., плотность 1200 – 1240 кг/м³, температура стеклования от минус 40 до минус 45 °С, температура кристаллизации 10 °С. Каучук обладает высокой клейкостью, растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах.

Бутилкаучук $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ – продукт сополимеризации изобутилена с небольшим количеством изопрена (1 – 5 %). Молекулярная масса каучука составляет 300 – 700 тыс., плотность 910 – 920 кг/м³, температура стеклования от минус 67 до минус 69 °С (в зависимости от содержания изопрена). Растворяется в алифатических углеводородах, хуже в ароматических. Каучук этого вида по химическому составу и структуре весьма близок натуральному.

Бутилкаучук – один из самых ценных видов каучука. Он обладает высокой морозостойкостью, эластичностью, стойкостью к действию кислот и озона, высокой газонепроницаемостью, а также высокой стойкостью к окислению. В строительстве бутилкаучук используют для получения клеящих мастик, герметизирующих материалов, а также для модификации битумных и полимерных материалов.

Каучук выпускают в виде твердого эластичного продукта или жидкости (жидкие каучуки), водных дисперсий – каучуковых латексов. Латексы содержат 30 – 60 % каучука в виде мельчайших частиц диаметром 0,1 – 0,5 мкм, взвешенных в воде. Слиянию частиц препятствует находящаяся на их поверхности тончайшая оболочка из поверхностно-активных веществ – стабилизаторов.

Этиленпропиленовые каучуки выпускаются двух типов: СКЭП $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_m$ – двойные предельные сополимеры этилена и пропилена; СКЭПТ – тройные $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_m[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)-]_p$ – сополимеры этилена, пропилена и диенового углеводорода, содержащие небольшое количество непредельных звеньев в боковой цепи.

Свойства СКЭП зависят от содержания в них звеньев этилена и пропилена, их распределения в молекулярной цепи, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, а тройных сополиме-

ров – и от природы третьего сополимера, содержания непределельных звеньев, равномерности молекулярной цепи и др.

Этиленпропиленовые каучуки отличаются весьма высокой атмосферостойкостью, морозостойкостью, водостойкостью. Битумно-каучуковые вяжущие приобретают те же свойства [51]. Однако введение в битум добавки СКЭП или СКЭПТ требует длительного перемешивания, вальцевания или введения в виде растворов в растворителях или маслах.

Фирмой ООО «ТЭП» (г. Казань) разработаны модифицированные термоэластопласты на основе каучуков СКЭП и СКЭПТ марок 1А и 1В, которые быстро совмещаются с битумом при температурах 170 – 180 °С. На основе таких полимеров организовано производство полимербитумных кровельных материалов. Значительный интерес представляет использование модифицированных этиленпропиленовых каучуков для модификации дорожных битумов.

Модифицирующая добавка «Модмэл» к битумам и асфальтобетонным смесям разработана на основе этиленпропиленовых каучуков ЗАО «Национальная нефтехимическая компания» (г. Москва) [75].

Полимерная композиция «Каудест-Д» (улучшенный) представляет собой макрогетерогенную систему полимеров типа синтетических бутадиен-альфаметил-стирольных каучуков (СКМС) с модифицирующими и стабилизирующими добавками [73]. В качестве растворителя каучуков применяется полиалкилбензольная смола. Полимерная композиция разработана ФГДУП «Омский СоюздорНИИ» совместно с сотрудниками ОАО «Омский каучук». Добавку «Каудест-Д» выпускает ОАО «Омский каучук». «Каудест-Д» представляет собой желеобразную массу, дозируется в битум в ненагретом состоянии, относится к веществам 4-го класса опасности.

2.3. Термоэластопласты

Термоэластопласты (блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС) [...- CH=CH-CH=CH-CH₂-CH(C₆H₅)-...]n представляют собой гранулированные или порошкообразные аморфные полимеры линейного или разветвленного строения, молекулы которых содержат мономерные звенья или блоки бутадиена и стирола, беспорядочно или статистически расположенные в цепи.

Сополимеры бутадиена и стирола выпускаются почти во всех экономически развитых странах, причем число торговых марок пре-

вышает 200 наименований. Полимеры типа СБС различаются по физико-механическим и технологическим свойствам в зависимости от соотношения мономеров, условий полимеризации, характера иницирующей системы, степени превращения мономеров.

Имеется три вида блоксополимеров стирола – SBS, SIS и SE/BS, состоящие из двух разных по свойствам полимеров. Высокоэластичные полимеры расположены в средних блоках и соединены на концах с термопластичными полистирольными блоками в цепь.

SBS (СБС) – полимеры стирол-бутадиен-стирол могут иметь линейную или радиальную структуру. Полимеры линейной структуры в основном используются для модификации дорожных битумов, радиальной – для кровельных битумов.

SIS (СИС) – полимеры стирол-изопрен-стирол используют главным образом в виде горячего расплавленного вяжущего материала (мастики) для заполнения швов и заделки трещин в покрытии.

SE/BS (СЕ/БС) – полимеры стирол-этилен/бутилен-стирол используют для модификации кровельных и дорожных битумов, где требуется высокая стойкость к воздействию атмосферных факторов.

Для получения ПБВ наиболее пригодны блоксополимеры типа СБС. Непредельность бутадиен-стирольных звеньев составляет 60 – 70 % от теоретической, что указывает на незначительную степень разветвленности и возможность создания трехмерных структур.

Наиболее распространенный полимер бутадиена и стирола состава 70:30 имеет такие свойства: средняя молекулярная масса $(1,5 - 4) \cdot 10^5$, плотность 930 – 950 кг/м³, температура стеклования минус 56 °С, относительное удлинение 700 – 800 %, прочность при растяжении 22,0 – 30,0 МПа, насыпная плотность 250 – 300 кг/м³, начальная температура разложения 254 °С. Полимеры СБС частично растворяются и набухают в бензоле, бензине, гудронах, сольвенте, промышленных маслах. Химическая активность СБС в основном определяется содержанием и типом двойных связей в бутадиеновых звеньях.

Преимущества полимеров СБС по сравнению с полимерами других классов заключается в следующем [2, 9, 10].

1. Полимеры типа СБС создают пространственную эластичную структурную сетку в битуме при их минимальном содержании по сравнению с полимерами других классов, так как характеризуются способностью к специфическим взаимодействиям.

Блоки полистирола трехблочных макромолекул СБС, расположенные по краям, ассоциируют друг с другом и образуют объемы

стеклообразного полистирола, с которым химически связан окружающий их эластомер – полибутадиен. Сшивание полимерных цепей химическими связями создает пространственную сетчатую структуру. Образующиеся связи достаточно прочные. Полимер СБС по прочности на растяжение (более 20 МПа) приближается к чистому полистиролу. Поэтому пространственная сетка, образующаяся в битуме, тоже обладает высокой прочностью и придает ПБВ высокую теплостойкость.

2. Полимеры СБС хорошо совмещаются с битумами, так как имеют относительно невысокую молекулярную массу: 80000 – 100000. Кроме того, полистирол и полибутадиен хорошо растворяются в углеводородах дисперсной среды битумов и при температурах выше 100 °С представляют собой линейные полимеры.

3. Сочетают в себе высокую прочность, присущую пластмассам, и высокую эластичность, очень низкую температуру стеклования (от минус 80 до минус 100 °С), характерную для эластомеров. Обладают способностью к высокоэластическим деформациям в интервале температур от минус 80 до плюс 90 °С. Характеризуются развитой трехмерной структурой до температуры 80 – 90 °С за счет физических связей между макромолекулами по блокам полистирола.

Для приготовления ПБВ рекомендуются полимеры [2, 10, 25]: блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС (в виде порошка или крошки) марки ДСТ-30-01 1-й группы по ТУ 38.403267-99, марки ДСТ-30Р-01 1-й группы по ТУ 38.40327-98 с изм. №1 (ОАО «Воронежсинтезкаучук»), Enprene 701 и Enprene 611 российской фирмы «Эн Чуан Кэмикэл», а также их зарубежные аналоги марок Финапрен 502 или Финапрен 411 фирмы «Петрофина», Кратон Д 1101, Кратон Д 1184, Кратон Д 1186 фирмы «Шелл», Европрен Сол Т-161 фирмы «Эникем», Калпрен 411 фирмы «Репсол».

Полимеры ДСТ-30Р-01 и ДСТ-30-01 выпускаются в промышленных масштабах в виде крошки размером 1,5 – 3 мм.

Блоксополимеры Enprene 701 и Enprene 611 выпускаются в виде мягкой непластифицированной крошки или дробленых гранул размером менее 1,25 мм.

Полимерно-битумные вяжущие готовят на основе вязких дорожных битумов введением полимера СБС (2,5 – 6 %) или его раствора в пластификаторе при температуре 150 – 160 °С в смесителях различного типа (коллоидных мельницах, гидродинамических смесителях, лопастных мешалках). В качестве пластификаторов используют индуст-

риальные масла марок И-20А, И-30А, И-40А, И-50А, а также нефтяные гудроны [2, 9, 10].

Температура приготовления растворов полимера Enprene 611 и Enprene 701 в индустриальном масле и ПБВ составляет 175 – 180 °С [10].

Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) на основе СБС отличается от битума наличием пространственной эластичной структурной сеткой из макромолекул полимера, которая как бы армирует его, придавая ему высокую прочность и одновременно эластичность (способность к большим обратимым деформациям). Это обеспечивает возможность повысить деформационную устойчивость асфальтобетона в широком диапазоне эксплуатационных температур, существенно повысить долговечность покрытий, особенно в условиях с резко континентальным климатом, на объектах с высоким уровнем воздействия транспортных нагрузок.

Полимерно-битумные вяжущие на основе Enprene 701 по сравнению с использованием ДСТ-30Р-01 характеризуется более высокой теплостойкостью, трещиностойкостью и растяжимостью, особенно при 0 °С, меньшей склонностью к старению [10].

Следует отметить, что и ранее, и в настоящее время ведутся работы по исследованию эффективности применения различных полимеров в составе ПБВ. К настоящему времени не удалось подобрать композиции, равные или близкие по техническим свойствам к ПБВ на основе СБС.

Как в России, так и за рубежом полимеры класса СБС являются основным исходным полимером для получения ПБВ. Объем применения других полимеров для этих целей значительно ниже.

СоюздорНИИ подготовлены научно-технические документы, обеспечивающие широкое внедрение ПБВ на основе СБС в России [10, 25]:

- ГОСТ Р 52056-2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа СБС;

- Рекомендации по использованию полимерно-битумных вяжущих материалов на основе блоксополимеров типа СБС при строительстве и реконструкции автомобильных дорог.

На основе практического опыта и результатов испытаний дорожных битумов, модифицированных различными добавками, рекомендовано применение следующих полимеров [62]:

- блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС, предназначенные для получения полимерно-битумного вяжущего марок ПБВ в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003;

- «Каудест-Д (улучшенный)» – система полимеров типа синтетических бутадиен-альфаметилстирольных каучуков (СКМС), предназначенные для получения вяжущих в соответствии с ТУ 5718-011-01393728-96 «Вяжущие полимерно-битумные на основе «Каудест-Д» и полимерасфальтобетон»;

- растворы синтетических каучуков стирольных типа СКС, предназначенные для приготовления битумно-каучуковых вяжущих марок БКВ в соответствии с ТУ 5718-004-03443057-98.

2.4. Термореактивные полимеры

Термореактивными (реактопластами) называются полимеры, которые при нагревании или введении отвердителей переходят в твердое состояние [3, 6, 8, 14].

Молекулы реактопластов до отвердевания имеют линейное строение, такое же, как молекулы термопластов, но размер молекул реактопластов существенно меньше, чем у термопластов.

Молекулы реактопластов химически активны. Они содержат либо двойные (ненасыщенные) связи, либо химически активные группы. Поэтому при определенных условиях (при нагревании, облучении или добавлении веществ отвердителей) молекулы реактопластов соединяются друг с другом, образуя сплошную пространственную сетку.

После отвердевания свойства полимеров существенно изменяются: они перестают размягчаться при нагревании, не растворяются, а только набухают в растворителях, становятся более прочными, твердыми и теплостойкими.

К реактопластам, используемым в строительстве, относятся эпоксидные, фенолоформальдегидные, карбамидные, кремнийорганические и другие смолы.

Основные физико-механические свойства некоторых термореактивных полимеров приведены в табл. 2.2 [14].

При использовании реактопластов для приготовления ПБВ возникает, во-первых, опасность резкого ухудшения технологических свойств полимерасфальтобетонных смесей практически сразу при введении отвердителя; во-вторых, повышенная жесткость при отрицательных температурах. Применение специальных замедлителей от-

верждения усложняет и удорожает систему. Кроме того, эффективность реактопластов проявляется, как правило, при больших содержаниях в битуме – более 10 % по массе [2].

Таблица 2.2

Физико-механические свойства терморезактивных полимеров

Полимеры	Плотность, г/см ³	Теплостойкость, °С	Предел прочности, МПа		Ударная вязкость, Дж/м ²
			при растяжении	при сжатии	
Фенолоформальдегидные (резольные)	1,28	80 – 100	25 – 50	70 – 150	2 – 6
Карбамидные	1,45	70 – 100	12 – 50	80 – 110	0,6 – 0,7
Эпоксидные	1,2	60 – 140	40 – 80	70 – 160	10 – 25
Кремнийорганические	1,8	250 – 350	-	400 – 600	-

Реактопласты применяются в качестве вяжущего в полимербетонах и растворах, для изготовления конструктивных клеев (для склеивания и ремонта бетонных, металлических, деревянных конструкций) и герметизирующих материалов, при укреплении грунтов в дорожном строительстве, для изготовления лакокрасочных материалов [3, 8, 14].

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите группы полимерных добавок, используемых для модификации битумов.
2. Какие полимеры называют термопластичными?
3. Какие полимеры называют терморезактивными?
4. Назовите основные виды полимерных модифицирующих добавок, относящихся к группе реактопластов.
5. Назовите основные виды полимерных модифицирующих добавок, относящихся к группе эластомеров.
6. Назовите основные виды полимерных модифицирующих добавок, относящихся к группе термоэластопластов.
7. В чем заключается преимущества полимеров СБС по сравнению с полимерами других классов?
8. Какие виды полимеров относятся к терморезактивным? Для каких целей применяют в строительстве терморезактивные полимеры?

3. РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМОВ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

3.1. Свойства полимерно-битумных вяжущих на основе полимеров стирол-бутадиен-стирол

На основании многолетних исследований, проводимых в СоюздорНИИ под руководством Л.М.Гохмана, разработаны составы и технология приготовления ПБВ на основе полимера СБС и осуществлено широкое производственное внедрение ПБВ при строительстве и реконструкции дорожных покрытий в различных регионах России [2, 9, 10].

3.1.1. Компоненты для приготовления полимерно-битумных вяжущих

Полимерно-битумные вяжущие готовят на основе вязких дорожных битумов, полимера СБС и пластификатора. При необходимости вводят адгезионные добавки (ПАВ).

Для приготовления ПБВ рекомендуется использовать битумы марок БНД по ГОСТ 22245-90, так как по сравнению с битумами марок БН они характеризуются более низкой температурой хрупкости, благодаря высокому содержанию парафинафтеновых углеводородов. Это позволяет при равном содержании полимера и пластификатора получить ПБВ с более низкой температурой хрупкости. Кроме того, в битумах марок БНД значительно меньше хрупких смол, поэтому в них лучше распределяется полимер и его количество для получения ПБВ с требуемыми свойствами меньше.

В качестве полимерной добавки, создающей пространственную эластичную структурную сетку в битуме, используют полимеры класса термоэластопластов (ДСТ-30Р-01, ДСТ-30-01, Enprene 611, Enprene 701 и их зарубежные аналоги).

При получении ПБВ в качестве пластификаторов рекомендуется использовать масла индустриальные марок И-20А, И-30А, И-40А, И-50А по ГОСТ 20799-88, сырье для производства нефтяных дорожных битумов по ТУ 0258-113-00151807-2002 или смеси масла и сырья. При введении полимеров СБС в битум без пластификатора для получения ПБВ требуется не менее 5 % полимера по массе. При этом

вязкость ПБВ существенно выше вязкости битума, что может привести к технологическим трудностям при приготовлении асфальтобетонных смесей на АБЗ и их уплотнению в покрытии.

Повышать температуру приготовления выше 160 °С, как поступают за рубежом, не рекомендуется, так как в России применяются окисленные битумы, которые интенсивно стареют при температурах выше 160 °С. За рубежом применяются остаточные битумы, которые выдерживают температуру до 180 °С. Кроме того, температура начала деструкции полимеров типа СБС составляет 180 – 190 °С.

Введение пластификатора позволяет обеспечить требуемый температурный режим (не выше 160 °С) и существенно повысить эффективность вводимого полимера, т.е. получить ПБВ с развитой структурной сеткой при содержании полимера 2,0 – 2,5 %, а также исключить из необходимого комплекта оборудования коллоидную мельницу. Применение пластификатора позволяет существенно ускорить процесс приготовления ПБВ, уменьшить затраты на его изготовление, обеспечить требуемую температуру хрупкости при минимальном содержании полимера.

Пластификатор выпускается в России на Волгоградском, Новокуйбышевском, Ново-Уфимском, Кстовском, Омском, Пермском, Ярославском НПЗ.

Разработано два способа получения ПБВ [2, 10]: 1) введение ДСТ в битум, заранее пластифицированный маслом; 2) введение ДСТ в битум из раствора в пластификаторе. Установлено, что время приготовления ПБВ на основе раствора полимера существенно ниже, чем при использовании пластифицированного битума.

Эффективность растворения ДСТ в битуме зависит от следующих параметров: молекулярной массы, размера частиц ДСТ, температурного режима, вязкости битума и его группового химического состава, продолжительности перемешивания, используемого смешительного оборудования [2, 9, 10].

3.1.2. Технические требования к полимерно-битумным вяжущим

Полимерно-битумные вяжущие в зависимости от глубины проникания иглы при 25 °С подразделяются на марки: ПБВ 300, ПБВ 200, ПБВ 130, ПБВ 90, ПБВ 60, ПБВ 40.

ПБВ должно быть однородным и по физико-механическим показателям соответствовать требованиям, регламентированным ГОСТ Р 52056-20003 и приведенным в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Технические требования ГОСТ Р 52056-2003 к ПБВ на основе СБС

Показатель	Вяжущее						Метод испытания
	ПБВ 300	ПБВ 200	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 40	
Глубина про- никания иглы, 0,1мм, не менее, при темпе- ратуре: 25 °С (100 г, 5 с)	300	200	130	90	60	40	По ГОСТ 11501-78
	0 °С (200 г, 60 с)	90	70	50	40	32	
Температура раз- мягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	45	47	49	51	54	56	По ГОСТ 11506-73
Температура хруп- кости, °С, не выше	-40	-35	-30	-25	-20	-15	По ГОСТ 11507-78
Растяжимость, см, не менее, при темпе- ратуре: 25°С 0°С	30	30	30	30	25	15	По ГОСТ 11505-75
	25	25	25	15	11	8	
Эластичность,%, не менее, при темпера- туре: 25 °С	85	85	85	85	80	80	По ГОСТ Р 52056- 2003
	0°С	75	75	75	75	70	
Изменение темпе- ратуры размягчения после прогрева, °С, не более	7	7	6	6	5	5	По ГОСТ 18180-72, по ГОСТ 11506-73
Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	220	220	230	230	По ГОСТ 4333-87
Однородность	Однородно						По ГОСТ Р 52056- 2003
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу №2						По ГОСТ Р 52056- 2003, п. 6.1

Кроме того, ПБВ должны соответствовать рекомендуемым региональным нормам по температуре хрупкости по Фраасу и температуре размягчения по методу «Кольцо и шар» [10].

Рекомендованные для ПБВ региональными нормами значения температур хрупкости и размягчения должны соответствовать климатическим условиям эксплуатации:

- температура хрупкости по Фраасу должна быть равна или ниже температуры наиболее холодных суток (СНиП 23.01-99) района эксплуатации покрытия с обеспеченностью 0,98 для дорог I и II категорий движения, мостов и аэродромов, 0,92 – для дорог более низких категорий;

- температура размягчения должна быть не ниже расчетной температуры сдвигустойчивости асфальтобетонных покрытий, определенных по формуле Я.Н.Ковалева, учитывающей радиационный и тепловой баланс на их поверхности при отсутствии ветра и температуру воздуха наиболее теплого месяца (СНиП 23.01.99) района эксплуатации покрытия. Нормы на температуру размягчения для ПБВ, применяемых для дорог I и II категорий, мостов и аэродромов, должны быть выше на 2 °С.

3.1.3. Свойства полимерно-битумных вяжущих

Полимерно-битумные вяжущие являются трехкомпонентными системами, поэтому изменение содержания и качества компонентов приводит к изменению свойств ПБВ. В лаборатории органических вяжущих СоюздорНИИ изучено влияние марки исходного битума, типа его структуры, содержания полимера и пластификатора на изменение технологических и эксплуатационных свойств ПБВ [2, 9].

Для приготовления ПБВ были взяты битумы марок БНД 90/130, БНД 60/90, БНД40/60 Московского НПЗ, полимер ДСТ-30 Р-01 АО «Воронежсинтезкаучук», пластификатор – индустриальное масло марки И-40А Кстовского НПЗ.

На рис. 3.1 – 3.3 приведены зависимости основных эксплуатационных и технологических свойств ПБВ, приготовленных на битуме БНД 60/90, от содержания пластификатора и полимера.

Анализ приведенных данных показывает, что уже при содержании ДСТ в битуме в количестве 3 % образуется пространственная структурная сетка. Образование пространственной структурной сетки прослеживается по характерным перегибам (изменение наклона) кон-

центрационных зависимостей показателей свойств ПБВ. Специфика образующейся новой структуры проявляется в повышении пластичности при низких температурах (рис. 3.1, *з*), понижении растяжимости при 25 °С (рис. 3.2, *а*), повышении эластичности (рис. 3.3, *в, з*)

При содержании полимера 3,5 % и пластификатора 10 % получено ПБВ, которое имеет следующие свойства: глубина проникания иглы при 25 °С равна 100·0,1 мм, при 0 °С – 59·0,1 мм, растяжимость при 25 °С составляет 41 см, при 0 °С – 45 см, температура размягчения 61 °С, температура хрупкости минус 25 °С, температурный интервал работоспособности равен 86 °С, эластичность при 25 и 0 °С составляет соответственно 87 и 88 % [2, 9].

Характер зависимостей изменения свойств ПБВ от содержания полимера и пластификатора, приготовленных на битумах марок БНД 40/60, БНД 60/90 и БНД 90/130, аналогичен. Различия заключаются лишь в абсолютных значениях показателей свойств.

На свойства ПБВ значительное влияние оказывает структурный тип битума. Степень структурированности ПБВ повышается с увеличением степени структурированности исходного битума, причем наиболее заметно при переходе от исходных битумов II типа (марки БН) к III типу (марки БНД) и при больших содержаниях полимера.

В связи с тем, что ПБВ содержит три компонента, различающихся по плотности, они склонны к расслоению в условиях выдерживания при высоких температурах. Изменение свойств битума и ПБВ различных составов было изучено в процессе расслоения и старения при 160 °С в течение 5, 8, 24 и 72 ч [2]. Испытания показали, что за счет расслоения показатели свойств изменяются значительно сильнее, чем при старении. Устойчивость к старению ПБВ с пластификатором практически не отличается от битумов, а устойчивость к расслоению по некоторым показателям выше. В связи с этим рекомендовано перемешивание ПБВ с периодичностью 2 – 3 ч в процессе хранения при рабочих температурах.

Изучение влияния физико-механических свойств ПБВ различных марок на свойства полимерасфальтобетонов разных типов структуры показало, что по сравнению с асфальтобетонами на битумах полимерасфальтобетоны характеризуются меньшей чувствительностью к изменению температуры, повышенной динамической устойчивостью, сдвигоустойчивостью и деформативностью при низких температурах, более высокой морозостойкостью и устойчивостью к старению [2].

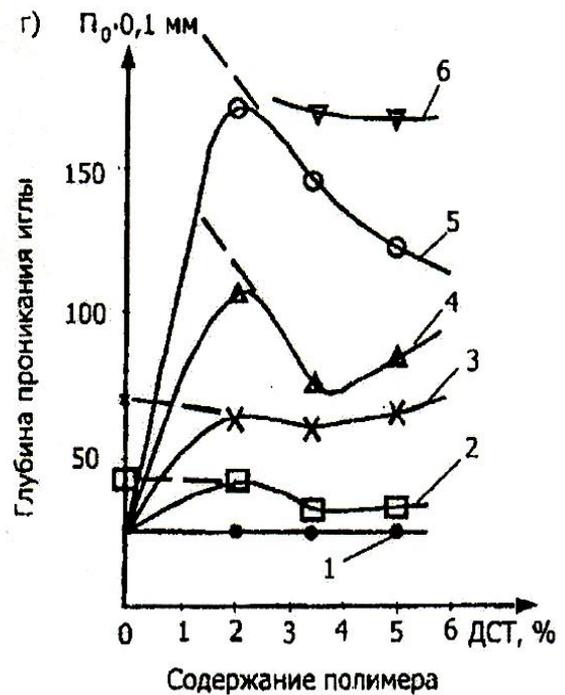
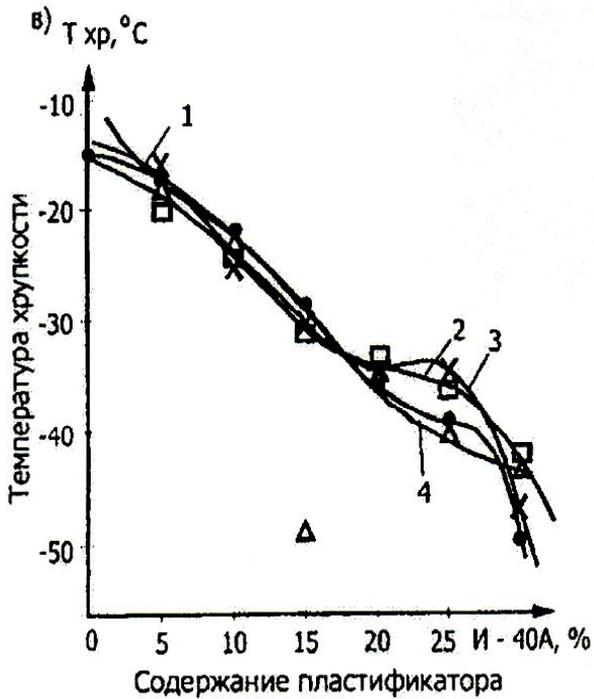
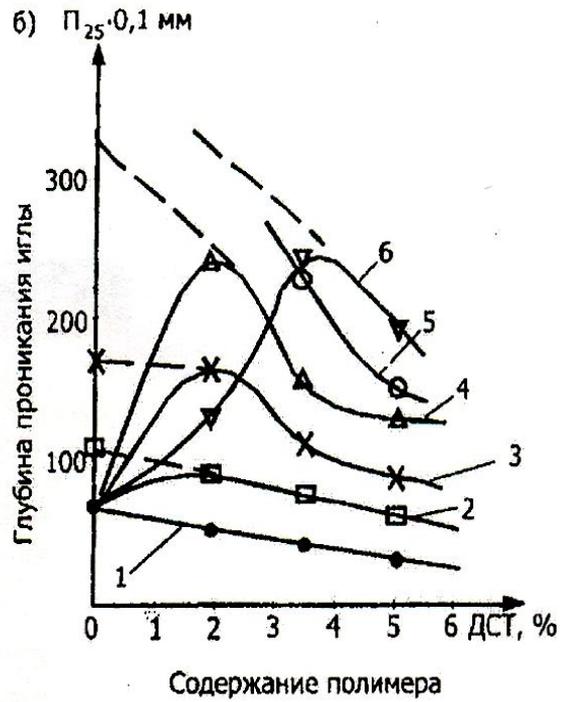
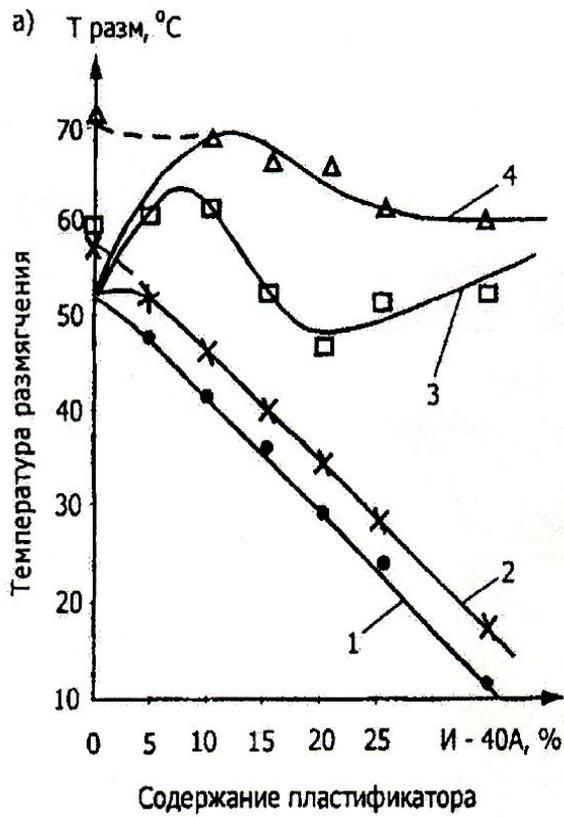


Рис. 3.1. Зависимость температуры размягчения (а), температуры хрупкости (в) и глубины проникания иглы (б, г) ПБВ от содержания полимера ДСТ: 1 – 0 %; 2 – 2 %; 3 – 3,5 %; 4 – %; и пластификатора И-40А: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %; 4 – 15 %; 5 – 20 %; 6 – 25 %

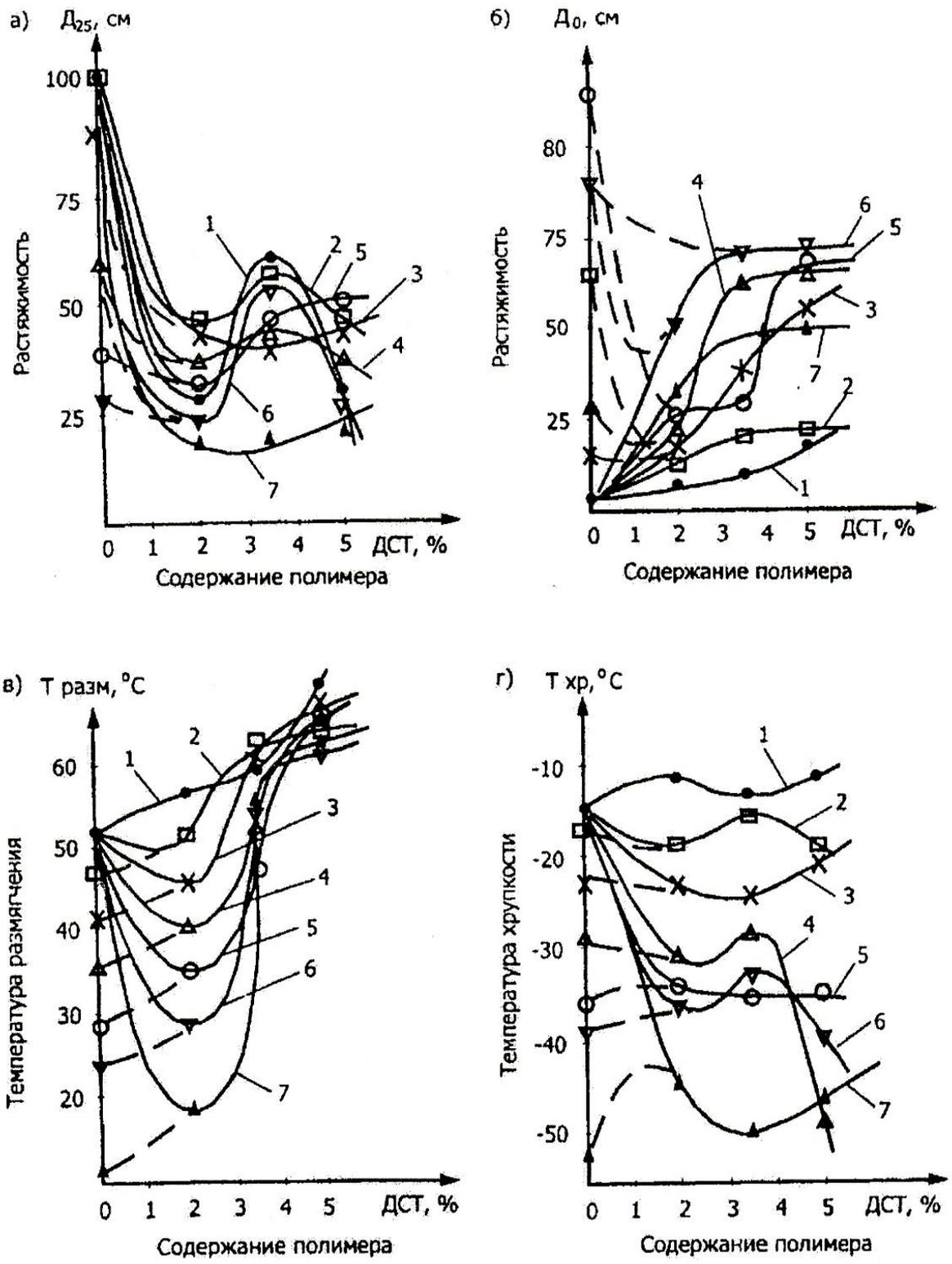


Рис 3.2. Зависимость растяжимости (а, б), температуры размягчения (в) и температуры хрупкости (г) ПБВ от содержания ДСТ и пластификатора И-40А: 1 – 0%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%; 7 – 35%

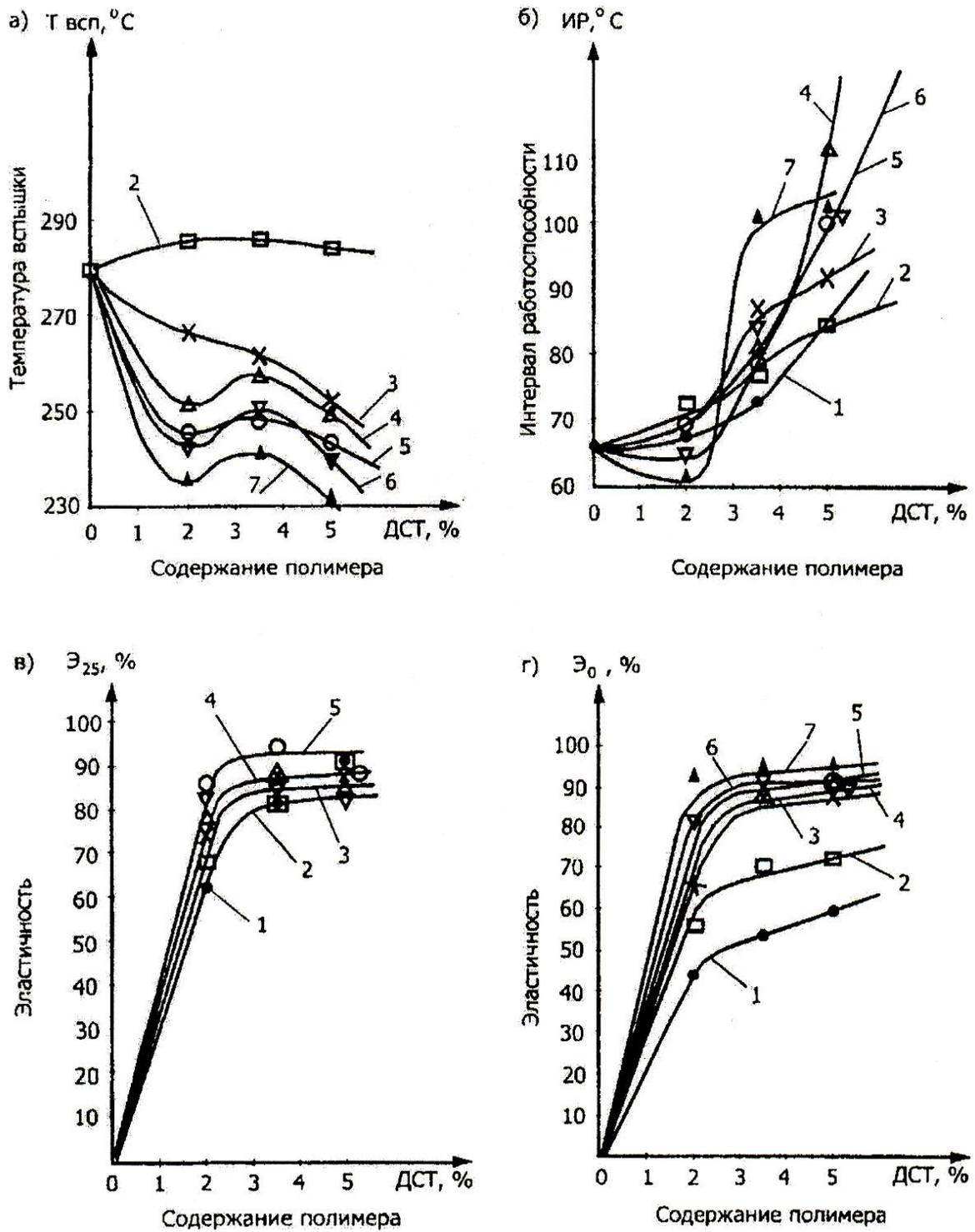


Рис. 3.3. Зависимость температуры вспышки (а), интервала работоспособности (б) и эластичности (в, г) ПБВ от содержания полимера ДСТ и пластификатора И-40А: 1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 10 %; 4 – 15 %; 5 – 20 %; 6 – 25 %; 7 – 35 %

В СибАДИ разработаны составы и технология приготовления ПБВ в тригональной смесительной установке [22] применительно к условиям г. Нефтеюганска. Суровые климатические условия г. Нефтеюганска (абсолютный минимум температуры минус 50 °С, температура наиболее холодных суток минус 47 °С) требуют использования в асфальтобетоне ПБВ, температура хрупкости которых должна соответствовать средним минимальным зимним температурам воздуха района строительства.

Расчетные зимние температуры асфальтобетонного покрытия без снежного покрова при абсолютном минимуме температур и температуры в наиболее холодные сутки будут составлять минус 35,5 и минус 33 °С соответственно [10]. Следовательно, температура хрупкости ПБВ должна составлять минус 35 °С, чтобы при достижении этих температур ПБВ сохраняло работоспособность и способствовало релаксации напряжений, возникающих в асфальтобетоне от комплексного воздействия изменения температур и многократного динамического воздействия от колес транспорта.

Полимерно-битумное вяжущее готовили в лабораторном смесителе с регулируемой системой обогрева и перемешивающим устройством – пропеллерной мешалкой. Температура приготовления ПБВ составляла 150 – 160 °С, продолжительность смешения компонентов – 3 ч. Для получения ПБВ использовали битум II типа структуры марки БН 60/90 ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез», полимер ДСТ 30-01 ОАО «Воронежсинтезкаучук» и индустриальное масло марки И-40А ОАО «Новокуйбышевский НПЗ».

Содержание в вяжущих ДСТ составляло 2,5 – 4,5 %, индустриального масла – 10 – 20 % по массе. Были получены однородные полимерно-битумные вяжущие марок ПБВ 90, ПБВ 130, ПБВ 200. Как видно из приведенных в табл. 3.2 данных, у вяжущих марок ПБВ 200 и ПБВ 130 показатели температур хрупкости отвечают климатическим условиям района строительства, глубина проникания иглы и растяжимость при 0 °С почти вдвое превосходят нормы, установленные стандартом на эти вяжущие.

При любом содержании ДСТ и И-40А важнейший показатель техники безопасности при производстве работ – температура вспышки – соответствует нормативным требованиям. По показателям температуры размягчения, растяжимости, эластичности, а также по изменению температуры размягчения после прогрева имеется значительный запас качества.

Таблица 3.2

Физико-механические свойства полимерно-битумных вяжущих на основе полимера ДСТ- 30-01

Показатель	Вяжущее			
	БНД 60/90	БНД 60/90 – 85,5 %; ДСТ – 4,5%; И-40А – 10%	БНД 60/90 – 82,5 %; ДСТ – 2,5%; И-40А – 15%	БНД 60/90 – 76,5 %; ДСТ – 3,5%; И-40А – 20%
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре: 25 °С	75	98	190	213
0 °С	28	66	82	122
Температура размягчения, °С	45	68	47	56
Температура хрупкости, °С	-19	-32	-36	-37
Растяжимость, см, при температуре: 25 °С	81	35	36	46
0 °С	7	18	39	48
Эластичность, %, при температуре: 25 °С	-	95	89	90
0 °С	-	75	75	88
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	1	2	2	3
Температура вспышки, °С	256	242	238	235
Сцепление:	Выдерживает по контрольному образцу			
- с мрамором	№ 2	№ 2	№ 2	№ 2
- с песком	№ 3	№ 3	№ 3	№ 3
Однородность	Однородно			

Полимерно-битумные вяжущее, содержащее 4,5 % по массе ДСТ и 10 % масла И-40А, соответствует марке ПБВ 90. Такое вяжущее имеет высокие показатели пластичности, эластичности, теплостойкости и низкотемпературной трещиностойкости. Исключение составляют показатели сцепления ПБВ с природным кварцевым песком. На основании полученных данных для практического использования бы-

ли рекомендованы ПБВ, содержащие: 76,5 – 82 % битума, 3,0 – 3,5 % ДСТ, 15,0 – 20,0 % по массе индустриального масла.

Зависимости показателей физико-механических свойств ПБВ от его состава приведены на рис. 3.4 – 3.9.

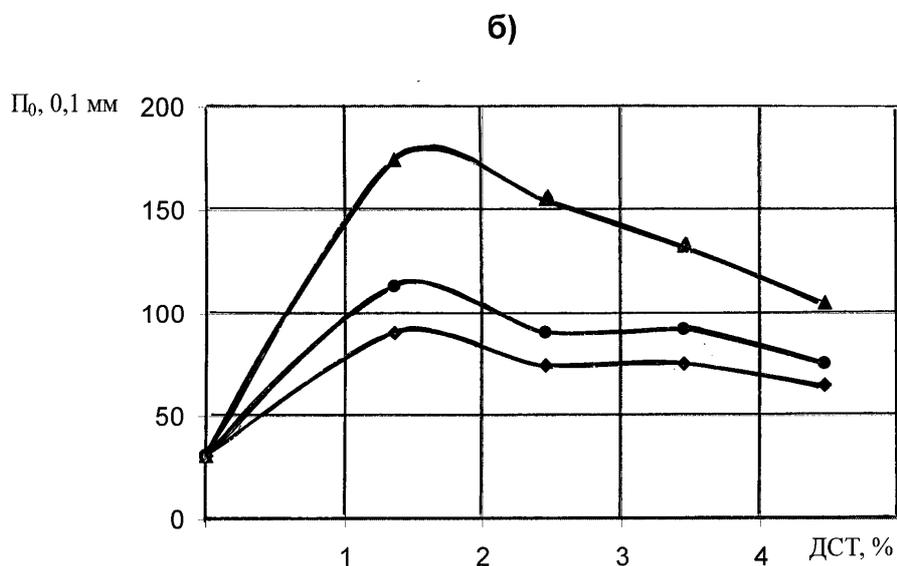
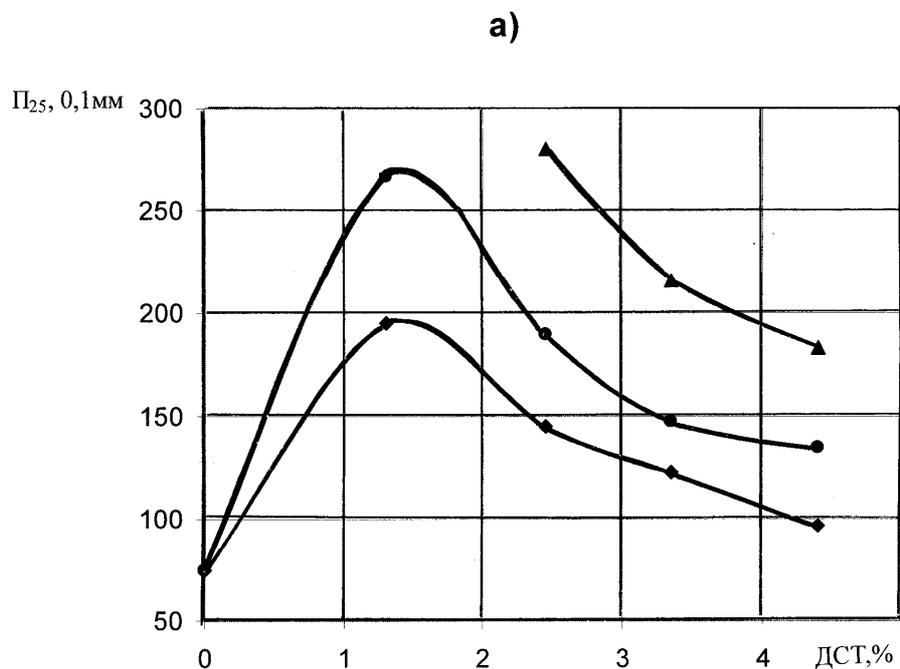


Рис. 3.4. Зависимость глубины проникания иглы при 25 °С (а) и 0 °С (б) от содержания ДСТ и пластификатора в ПБВ:

◆ – 10% И-40А; ● – 15% И-40А; ▲ – 20% И-40А

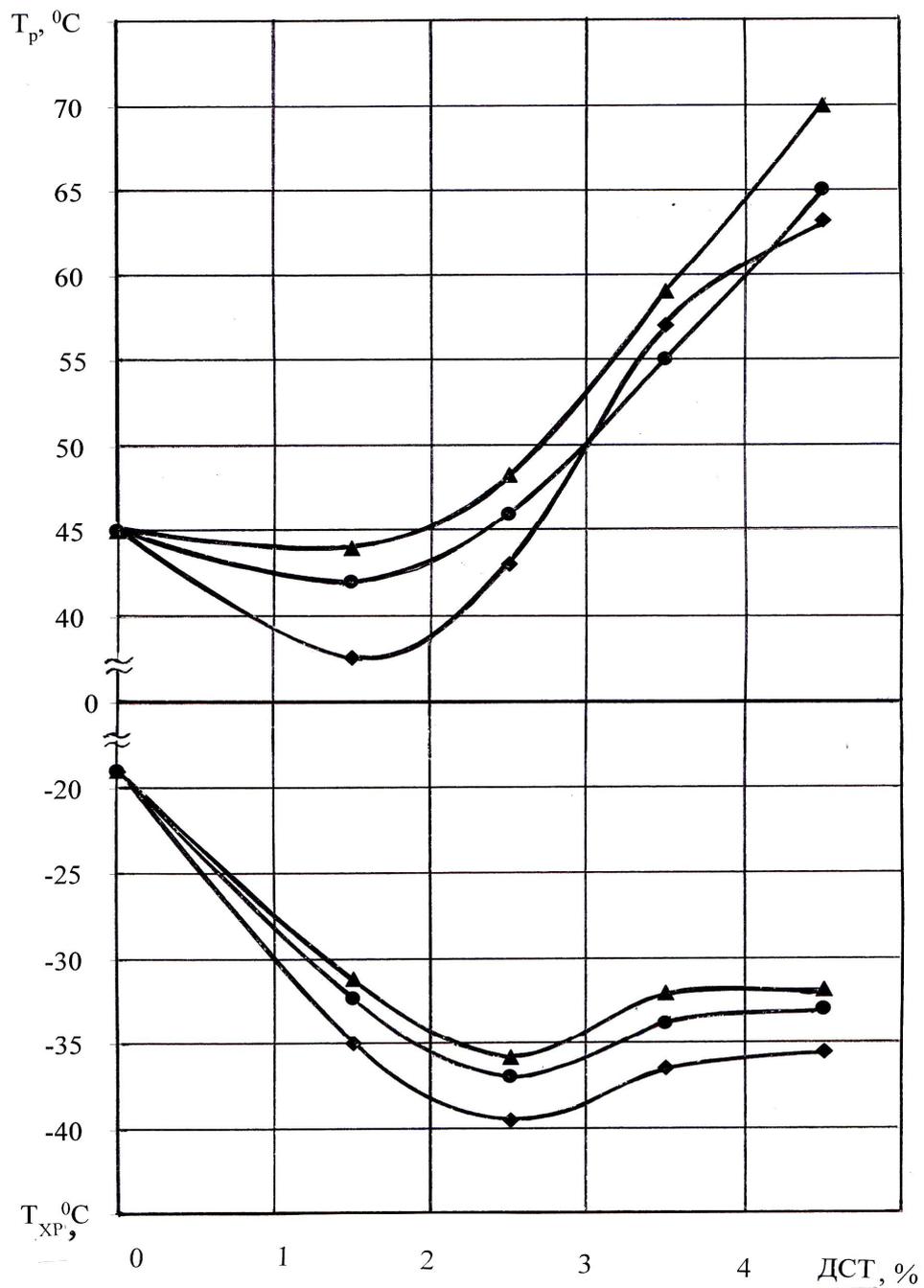


Рис. 3.5. Зависимость температуры размягчения и температуры хрупкости от содержания ДСТ и пластификатора в ПВХ:
 ▲ – 10 % И-40А; ● – 15 % И-40А; ◆ – 20 % И-40А

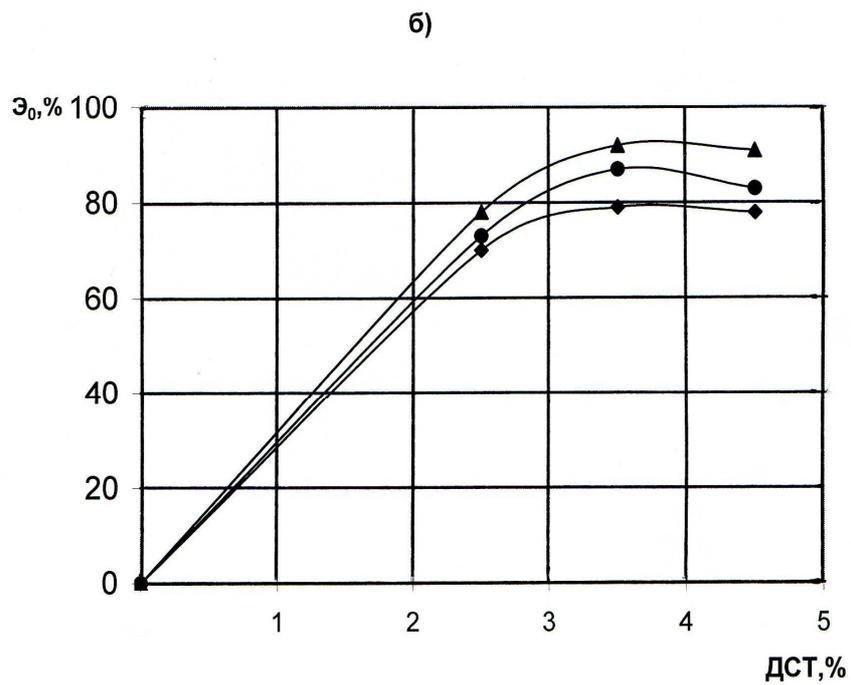
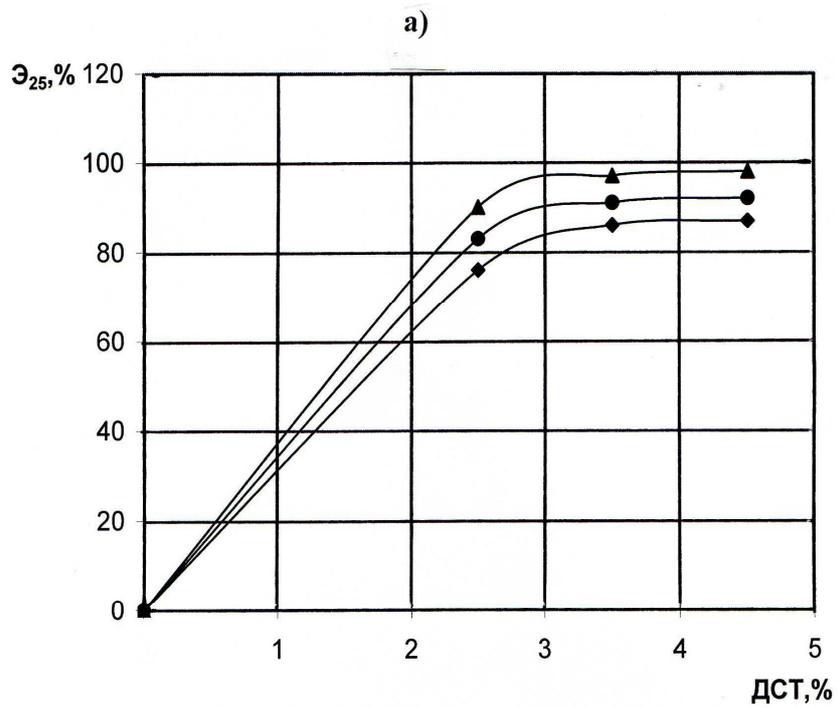


Рис. 3.6. Зависимость эластичности при 25 °С (а) и 0 °С (б) от содержания ДСТ и пластификатора в ПБВ:
 ◆ – 10% И-40А; • – 15% И-40А; ▲ - 20% И-40А

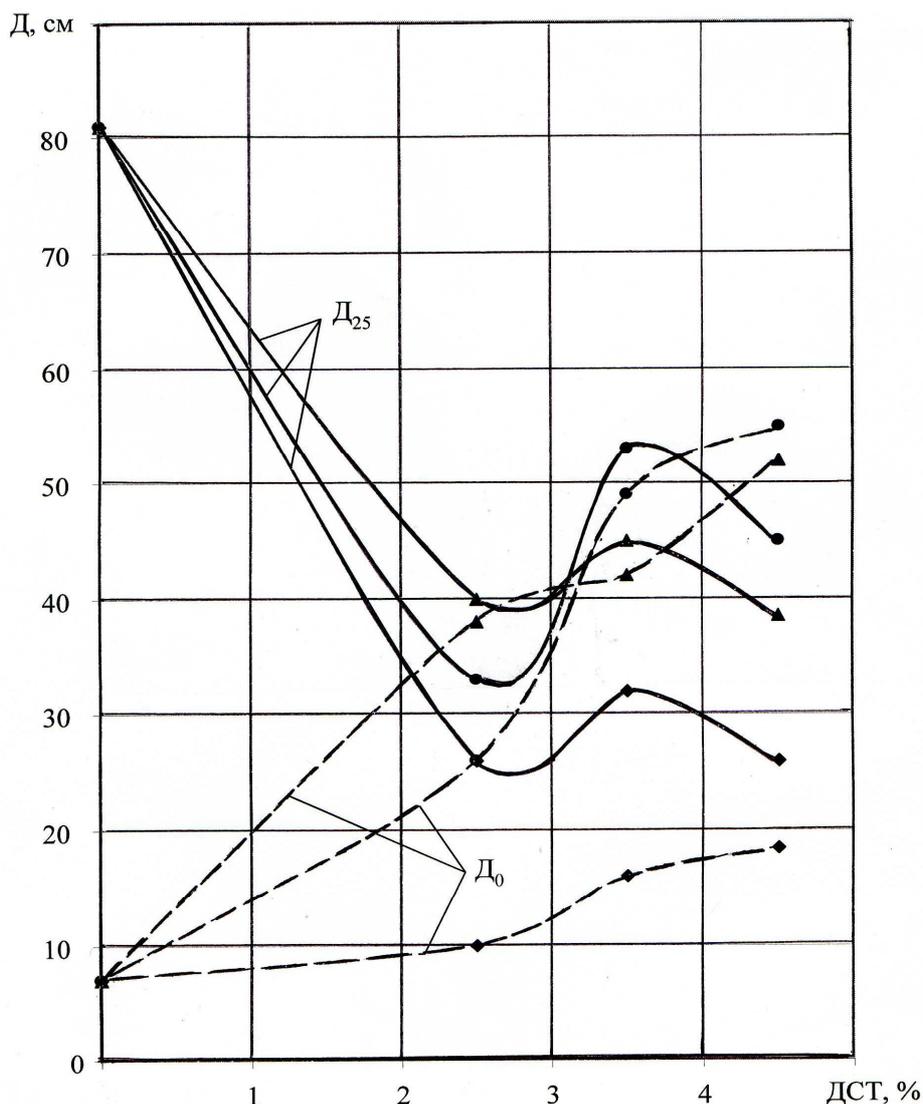


Рис. 3.7. Зависимость растяжимости при 25 и 0 °C от содержания ДСТ и пластификатора в ПВХ:
 ◆ – 10 %; ● – 15 %; ▲ – 20 % И-40А

Представленные на рис. 3.4 – 3.9 зависимости показателей свойств ПВХ от его состава позволяют:

- оценить структурные изменения, происходящие в ПВХ как при изменении ДСТ, так и пластификатора;
- судить о влиянии содержания ДСТ и пластификатора на свойства ПВХ и оценить вклад каждого из них;
- корректировать состав ПВХ на производстве в целях экономии ДСТ и в том случае, если имеется запас по комплексу показателей качества.

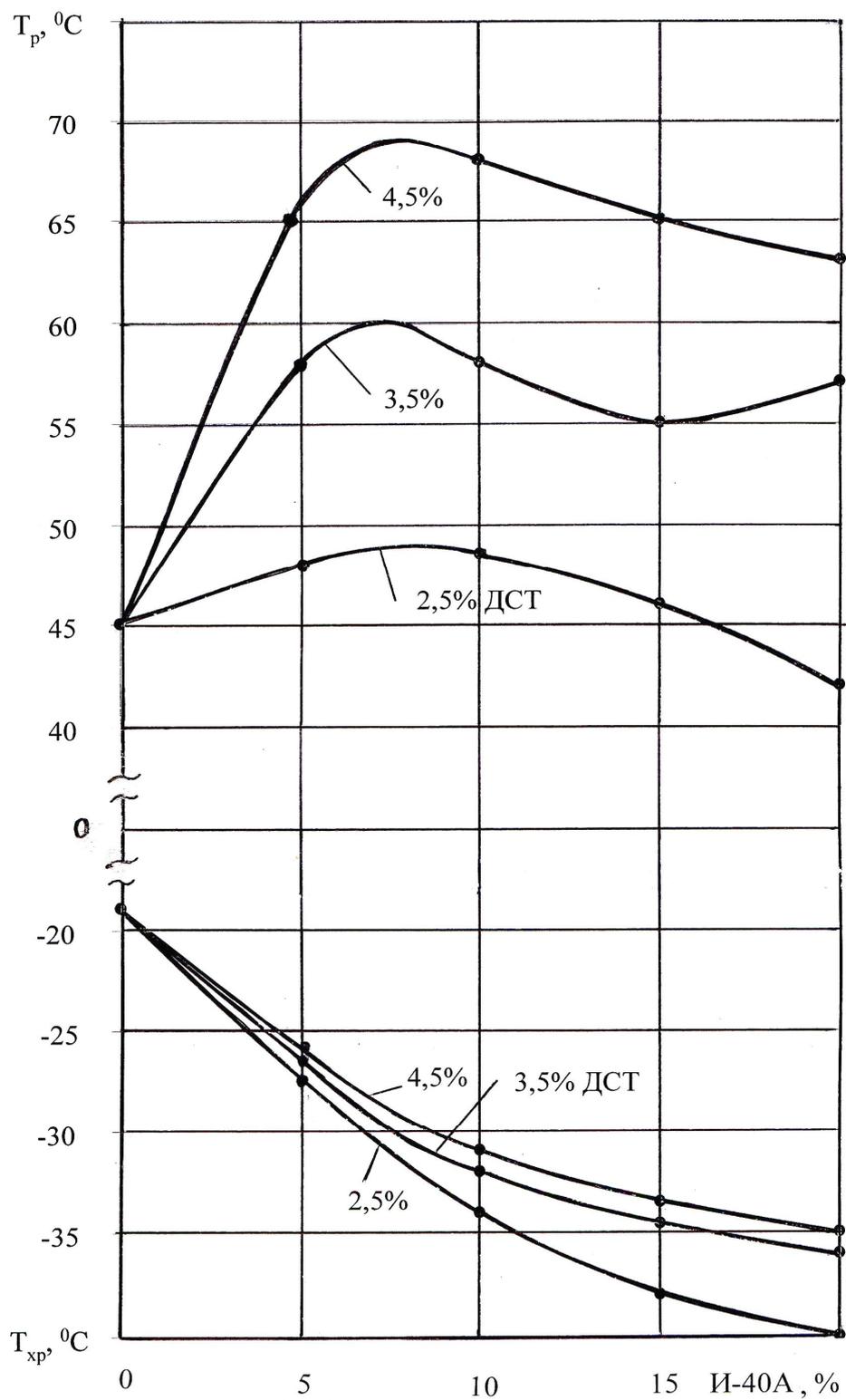


Рис. 3.8. Зависимость температуры размягчения и температуры хрупкости от содержания в ПБВ пластификатора и ДСТ

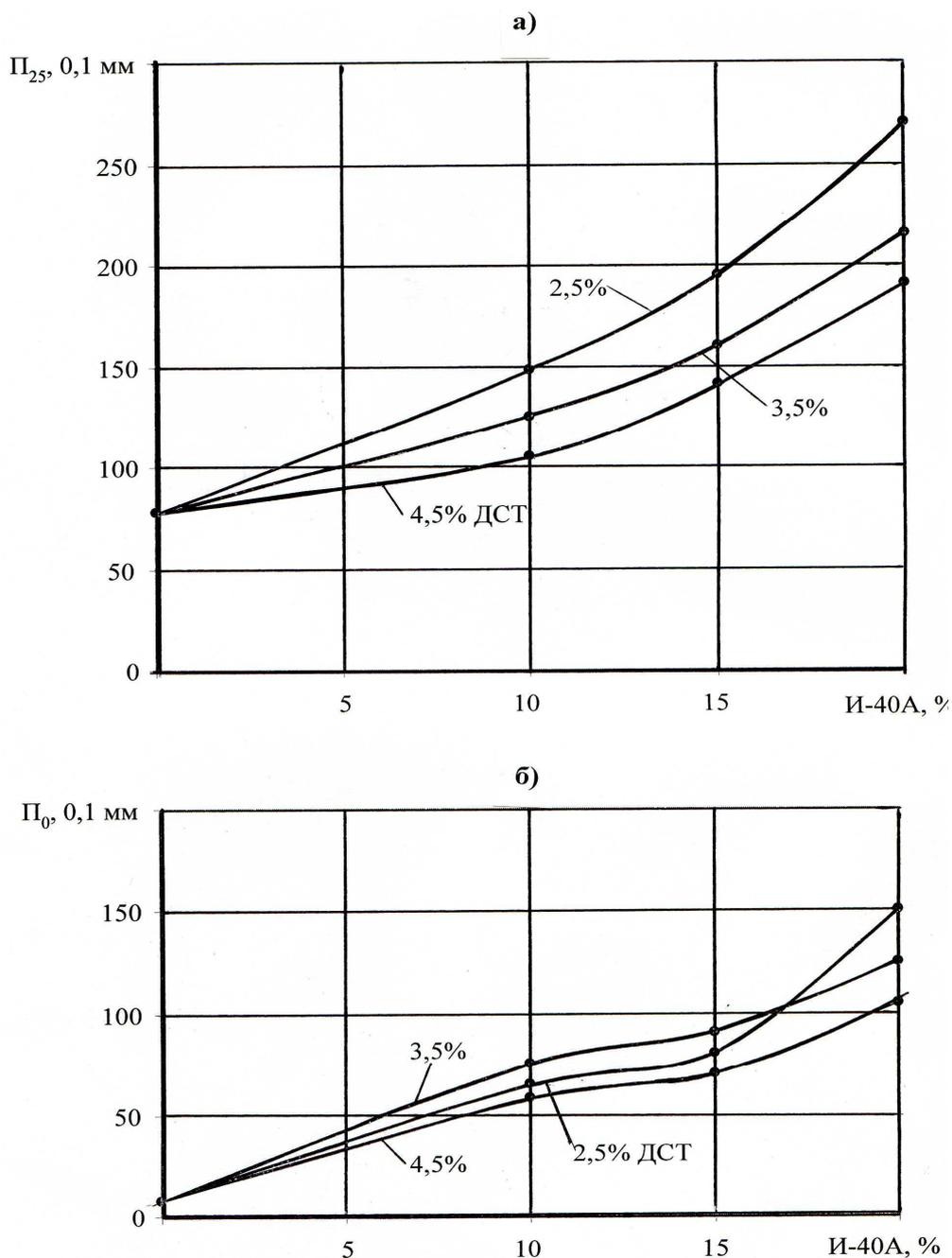


Рис. 3.9. Зависимость глубины проникания иглы при 25 °С (а) и 0 °С (б) от содержания в ПБВ пластификатора и ДСТ

При проектировании составов и исследовании свойств асфальтобетонных смесей на ПБВ были использованы доломитовый щебень Саткинского карьера, отсеиваемый от дробления доломита на щебень, циклонная пыль, битум БН 60/90, ПБВ 130 и ПБВ 200. Оптимальное содержание битума и ПБВ устанавливалось по битумоемкости минеральных компонентов. Асфальтобетонные смеси и образцы из них готовили при сле-

дующих температурных режимах:

- температура нагрева минеральных материалов 150 – 160 °С;
- температура нагрева битума и ПБВ 140 – 150 °С;
- температура смеси при уплотнении 130 – 140 °С.

Результаты испытания высокоплотных и плотных асфальтобетонов и полимерасфальтобетонов даны в табл. 3.3 и 3.4. В табл. 3.3 приведены физико-механические свойства горячего высокоплотного асфальтобетона следующего состава: щебень фракции 10 – 15 мм – 13 %; щебень фракции 5 – 10 мм – 41 %; отсев фракции 0 – 10 мм – 36 %; циклонная пыль – 10 %; органическое вяжущее – 4,75 %.

Таблица 3.3

Физико-механические свойства горячего высокоплотного асфальтобетона и полимерасфальтобетонов

Показатель	Вяжущее			Требования ГОСТ 9128-97 к высокоплотному асфальтобетону марки I для II, III дорожно-климатических зон
	БН 60/90	ПБВ 130	ПБВ 200	
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:				
50 °С	1,45	1,32	1,15	Не менее 1,1
20 °С	3,20	2,81	2,45	Не менее 2,5
0 °С	8,73	5,50	3,85	Не более 11,0
-20 °С	12,50	6,70	5,25	Не норм.
Коэффициент водостойкости	1,0	1,0	0,98	Не менее 0,95
Пористость минерального остова, %	12,50			Не более 16
Остаточная пористость, %	1,54	2,07	2,27	1,0 – 2,5
Водонасыщение, %	1,46	1,85	1,73	1,0 – 2,5
Набухание, %	0,05	0,07	0,04	Не норм.
Средняя плотность, кг/м ³	2570	2556	2550	Не норм.

Прочности полимерасфальтобетонов на ПБВ при температурах +50 и +20 °С несколько ниже прочностей асфальтобетона на битуме БН 60/90, что связано с меньшей вязкостью ПБВ по сравнению с би-

тумом. При температурах 0 и минус 20 °С прочности полимерасфальтобетонов на ПБВ в 1,5 – 2 раза ниже аналогичных показателей асфальтобетона на битуме (см. табл. 3.3 и рис. 3.10). Следовательно, полимерасфальтобетоны имеют повышенную термостабильность и сохраняют пластические свойства при отрицательных температурах. Это косвенно указывает на их более высокую трещиностойкость по сравнению с асфальтобетоном на битуме.

Асфальтобетоны типа Б на битуме БН 60/90 и полимерасфальтобетон на полимерно-битумном вяжущем ПБВ 130 по всем показателям соответствуют требованиям ГОСТ 9128-97 к горячему плотному асфальтобетону типа Б марки I (табл. 3.4). Полимерасфальтобетон на ПБВ 200 удовлетворяет требованиям ГОСТ к горячему плотному асфальтобетону типа Б марки II. В табл. 3.4 приведены физико-механические свойства асфальтобетонов типа Б следующего состава: щебень фракции 10 – 15 мм – 22 %; щебень фракции 5–10 мм – 20 %; отсев фракции 0–5 мм – 55 %; циклонная пыль – 3 %; ПБВ 130 – 5%. Асфальтобетонные и полимерасфальтобетонные смеси указанных составов использовались при строительстве дорожных покрытий на объектах «Северавтодора».

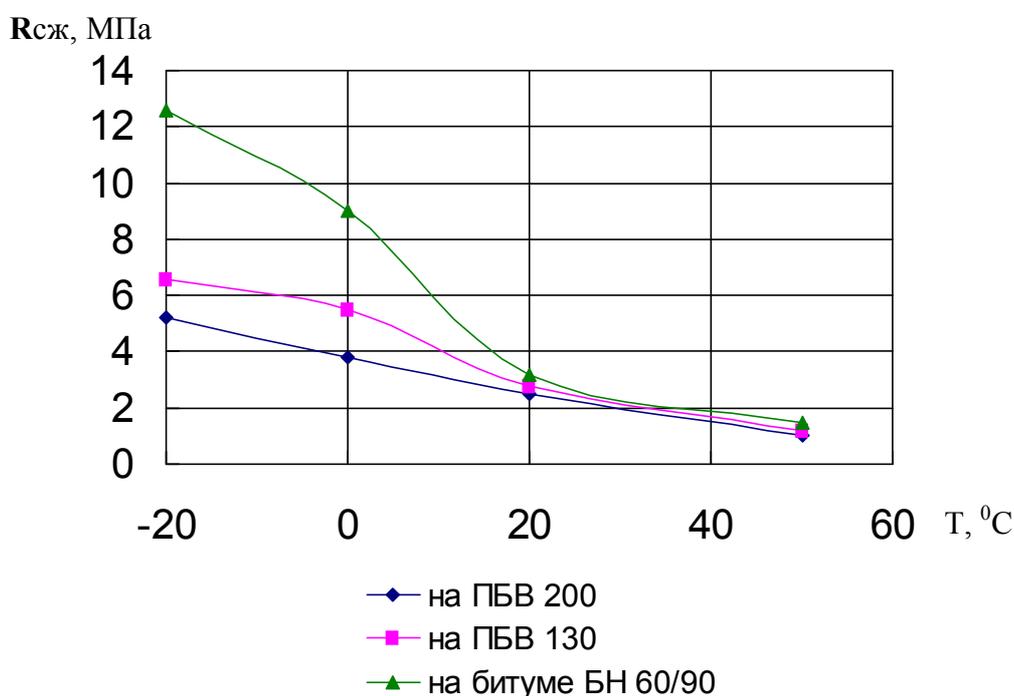


Рис. 3.10. Зависимость прочности асфальтобетона от температуры

Таблица 3.4

**Физико-механические свойства горячего плотного
асфальтобетона типа Б**

Показатель	Вязущее			Требования ГОСТ 9128-97 к плотному ас- фальтобетону типа Б марки I
	БН 60/90	ПБВ 130	ПБВ 200	
Предел прочности при сжатии, МПа при температуре:				
50 °С	1,57	1,35	1,15	Не менее 1,2
20 °С	3,27	2,7	2,36	Не менее 2,5
0 °С	10,15	5,25	4,0	Не менее 11,0
Коэффициент водостойкости	1,0	1,0	1,0	Не менее 0,95
Коэффициент длительной водостойкости	0,88	0,86	0,85	Не менее 0,85
Пористость минерального остова, %	14,57			Не более 19
Остаточная пористость, %	2,86	2,69	2,54	2,5–5,0
Водонасыщение, %	1,97	2,04	2,12	1,5–4,0
Набухание, %	0,09	0,11	0,08	Не норм.
Средняя плотность, кг/м ³	2510	2510	2500	Не норм.
Коэффициент теплоустойчи- вости:				
$K_m = R_0/R_{20}$	2,07	2,0	2,05	То же
$K_m = R_0/R_{50}$	6,4	3,9	3,5	

Для получения ПБВ на основе битума марки БНД 90/130 и полимера ДСТ 30-01 в работе [18] использованы пластификаторы различного химического состава – гудрон, промышленное масло и смесь отработанных автомобильных масел (СОАМ). Установлено, что при оптимальном содержании пластификаторов И-40А и СОАМ и содержании ДСТ 30-01, равном 3,5 %, можно получить ПБВ, соответствующие требованиям ГОСТ Р 52056-2003. Вязущие, пластифицированные гудроном, не соответствуют нормативным требованиям по показателю температуры хрупкости. Исследование показали, что наиболее устойчивы к термоокислительному старению ПБВ с содержанием пластификатора более 20 % по массе.

3.1.4. Исследование свойств полимерно-битумных вяжущих без пластификатора

Для приготовления ПБВ без применения пластификаторов использовался, как это принято за рубежом (в Европе, США), маловязкий битум марки БНД 200/300 и полимеры ДСТ 30-01 и Финапрен 502 [2].

Результаты испытаний представлены на рис. 3.11 и 3.12. Для сравнения приведены свойства ПБВ на битуме марки БНД 60/90 без пластификатора. Анализ приведенных данных показывает, что для образования структурной сетки полимера во всем объеме битума марки БНД 200/300 достаточно около 2,5 % блоксополимеров типа СБС.

Однако для того, чтобы повысить трещиностойкость и деформативность ПБВ (см. рис. 3.11, б и 3.12, б) по сравнению с исходным битумом марки БНД 200/300, требуется более 5% полимера. Полимерно-битумные вяжущие на битуме марки БНД 60/90 по сравнению с ПБВ на битуме марки БНД 200/300 характеризуются пониженной эластичностью, низкой трещиностойкостью и деформативностью, повышенной вязкостью.

Химический состав, структура и вязкость битума влияют на совместимость с полимерами и свойства конечного продукта. Использование для получения ПБВ битумов, обогащенных ароматическими соединениями, благоприятствует совместимости компонентов.

Свойства ПБВ, приготовленных из разных по природе битумов (БДУ – из тяжелой ярегской нефти, БДУС – из смеси западносибирских нефтей) при использовании полимера Кратон Д 1101, различны (табл. 3.5). Содержание полимера в ПБВ составляло 5 % по массе.

За счет лучшей растворимости в битуме марки БДУ 70/100 полимер типа СБС способен в несколько большей степени реализовывать присущую ему эластичность. Этим же объясняются и более высокие значения вязкости и растяжимости ПБВ на битуме БДУ 70/100 из тяжелой ярегской нефти [83].

Для оценки зависимости долговечности дорожных покрытий, работающих в сложных климатических условиях, от вида нефтяного вяжущего было проведено опытное строительство участков дорожных покрытий на особо грузонапряженных трассах г. Санкт-Петербурга. В асфальтобетонных смесях использовали битум марки БДУ 70/100 и ПБВ на его основе.

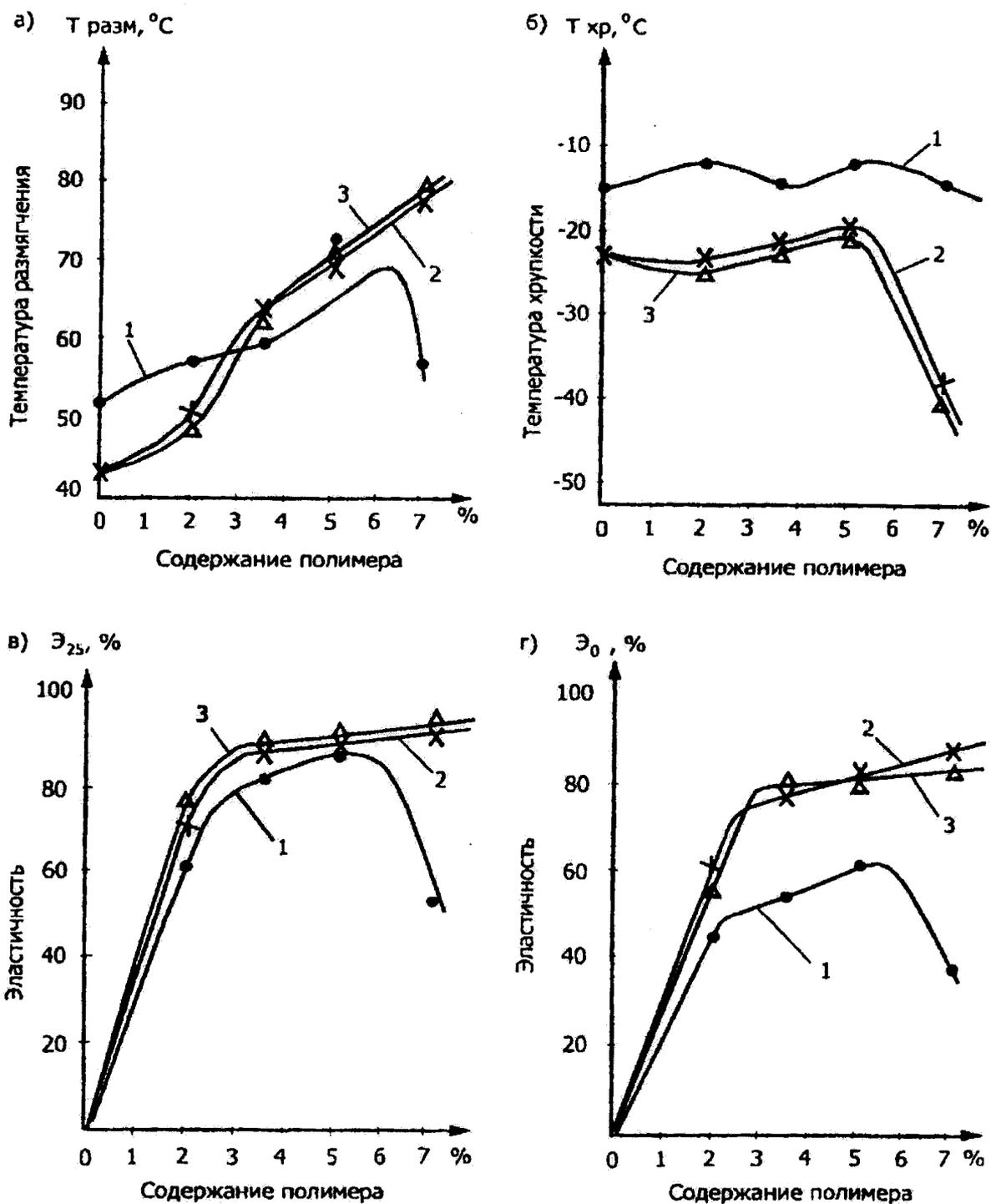


Рис. 3.11. Зависимость температуры размягчения (а), температуры хрупкости (б) и эластичности (в, г) ПБВ, приготовленных без пластификатора, от содержания полимера: 1 – БНД 60/90 + ДСТ; 2 – БНД200/300 + ДСТ; 3 – БНД 200/300 + Финапрен

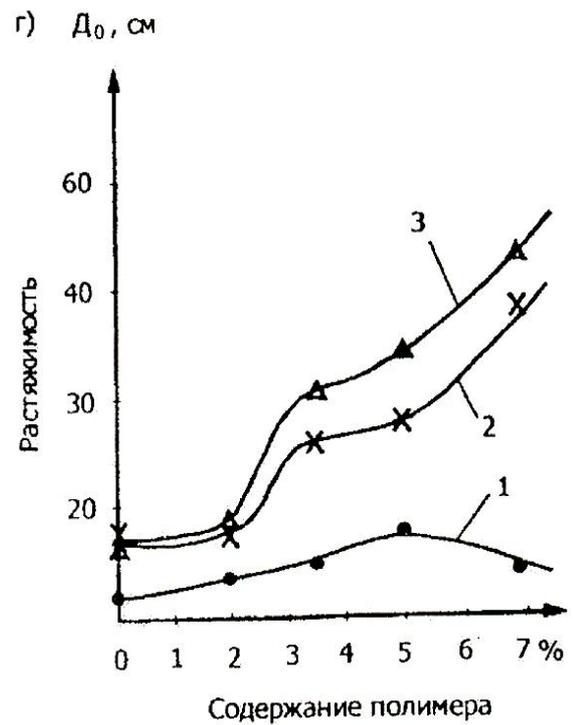
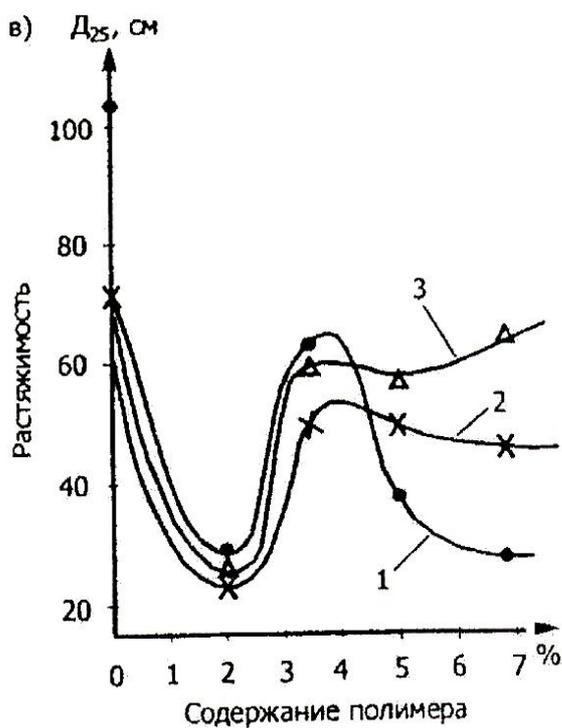
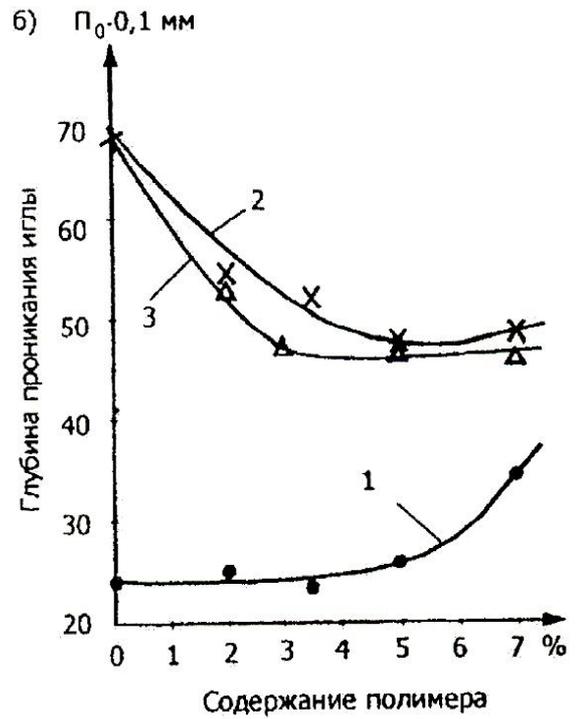
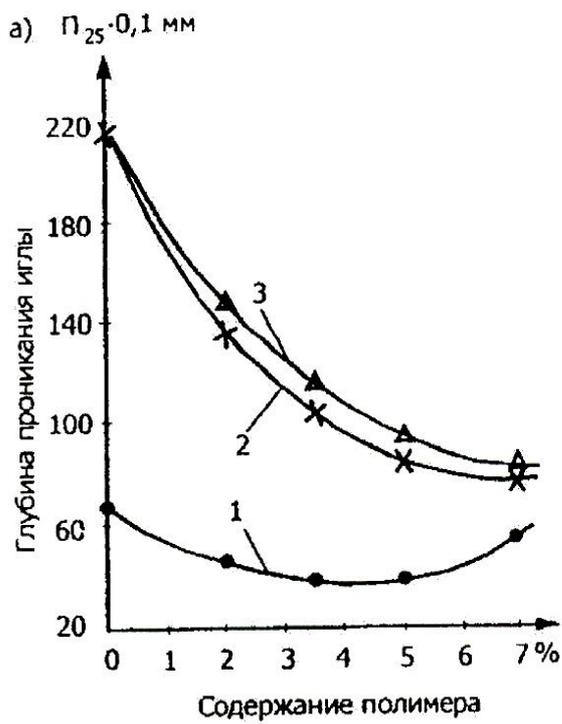


Рис. 3.12. Зависимость пенетрации при 25 и 0 °С (а, б) и растяжимости при 25 и 0 °С (в, г) ПБВ, приготовленных без пластификатора, от содержания полимера: 1 – БНД 60/90 + ДСТ; 2 – БНД 200/300 + ДСТ; 3 – БНД 200/300 + Финапрен

Таблица 3.5

**Свойства полимерно-битумных вяжущих, приготовленных на битумах
разной природы**

Показатель	Вяжущее			
	БДУ 70/100	ПБВ	БДУС 70/100	ПБВ
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре: 25 °С	90	57	89	54
0 °С	-	29	-	27
Температура размягчения, °С	47	82	46	86
Температура хрупкости, °С	-20	-27	-19	-27
Растяжимость, см, при температуре: 25 °С	Более 150	94	Более 150	60
0 °С	-	48	-	28
Температура вспышки, °С	284	286	290	275
Эластичность при 25 °С, %	-	89	-	89
Однородность	-	Однородно	-	Однородно
Кинематическая вязкость при 135 °С, сСт	520	1710	320	1588
Сцепление:	Выдерживает по контрольному образцу			
- с габбродиабазом	-	№ 1 – 2	-	№ 1 – 2
- с гранитом	-	№ 3	-	№ 3
После испытания на старение по методике ASTM				
Остаточная пенетрация, % от исходного значения	74	82	69	83
Растяжимость при 25 °С, см	150	84	125	52
Эластичность при 25 °С, %	-	87	-	83

Полимерно-битумное вяжущее изготавливалось на промышленной установке концерна «Космос» (г. Москва) и доставлялось в Санкт-Петербург битумовозами.

По результатам четырехлетнего наблюдения за состоянием полимерасфальтобетонных и асфальтобетонных покрытий не установлено преимуществ ПБВ по сравнению с битумом марки БДУ 70/100 [83]. Полимерно-битумные вяжущие использовались также при изготовлении литых асфальтобетонных смесей, щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей. Установлено, что работоспособность ПБВ в составе дорожного покрытия зависит от качества исходных материалов, соблюдения рецептуры, квалификации обслуживающего пер-

сонала, соблюдения технологических режимов приготовления и хранения.

Анализируя результаты исследования по применению полимеров СБС в ПБВ, В.А.Золотарев выделяет две принципиально различные структуры вяжущих [41.] В первой структуре средой является битум, а фазой – полимер. Образуется она при содержании полимера в диапазоне от 2,5 до 3,5 % в составе битума – получается битумополимерное вяжущее. Увеличение содержания полимера более 5 % приводит к тому, что он становится средой, образующей непрерывную матричную сетку, а фазой – битум, в результате получается ПБВ. По-видимому, между этими структурами должна существовать структура переходного типа. По мнению автора, вид структуры оказывает существенное влияние на свойства вяжущего и асфальтобетона. Когда в вяжущем образуется первый тип структуры, температура хрупкости и глубина проникания иглы при 0 °С практически соответствует показателям исходного битума. Существенно растет температура размягчения и уменьшается глубина проникания иглы при 25 °С. Наиболее эффективно это происходит при изготовлении ПБВ на маловязком битуме. Тип вяжущего и его вязкость оказывают влияние и на эластичность вяжущего.

В.А.Золотарев рекомендует применять в дорожном строительстве России и Украины ПБВ при содержании полимера СБС не более 3,0 – 3,5 % в сочетании с менее вязкими битумами марок БНД 130/200 и БНД 90/130. В этом случае обеспечивается работоспособность асфальтобетона при высоких летних и низких зимних температурах [41].

Автор обращает внимание на то, что в связи со спецификой влияния полимера на свойства битума и асфальтобетона, традиционные методы оценки качества таких вяжущих не дают возможности судить об эксплуатационных свойствах покрытий. Необходимо разрабатывать новые, более объективные методики оценки свойств ПБВ и асфальтобетонов.

В Польше исследования, связанные с модифицированием битума термоэластопластом Карифлекс-ТР, выполнены Z. Ludyski [42]. Им детально изучены реологические и стандартные свойства битумов марок D 70 и D 200 с добавкой 2, 4, 6 и 8 % полимера. Показано положительное влияние полимера СБС на свойства битума, а также приготовленных на нем асфальтобетона и щебеночно-мастичного асфальтобетона ЩМА. Введение Карифлекс-ТР в битум приводит к за-

медленнию процесса старения ПБВ по сравнению с битумом. Применение ПБВ обеспечивает деформативность асфальтобетона при положительных и отрицательных температурах.

Исследование возможности и целесообразности использования полимера SBS (СБС) Кратон 1101 СМ и извести-пушонки в асфальтобетонных смесях проводилось применительно к нефтяным польским битумам марок D 35/70 и D50/70 [42]. Полимер СБС применялся как модифицирующая добавка к битумам, а известь-пушонка – в качестве добавки к минеральному порошку.

Эффект действия этой комплексной добавки усиливается при содержании полимера SBS до 8 %, и извести-пушонки до 50 % в минеральном порошке. Это приводит к улучшению структурно-реологических свойств, повышению когезии, адгезии битумов к минеральным материалам и замедлению старения вяжущего. Рекомендовано применять полимер в количестве до 6 % по массе. Известь-пушонка структурирует ПБВ, улучшает его взаимодействие с минеральными материалами в составе асфальтобетона и создает возможность применения кислых минеральных материалов. Синергизм действия извести-пушонки и полимера СБС обеспечивает водо- и морозостойкость асфальтобетона и ЩМА, их трещиностойкость независимо от природы минерального материала, повышает деформативность в интервале температур от минус 20 до 60 °С и устойчивость к термоокислительному старению.

Авторы работы [49] считают, что традиционные показатели свойств битумов неприменимы для характеристики свойств ПБВ. Например, с введением добавки полимера температура размягчения вяжущего увеличивается. Однако применительно к некоторому региону нормировать определенную температуру размягчения для ПБВ затруднительно. Различные битумы могут иметь одинаковые температуры размягчения, однако при введении добавки одного и того же полимера температура размягчения возрастает в разной степени (рис.3.13).

На рис. 3.14 показано увеличение напряжений в процессе охлаждения асфальтобетонного образца вплоть до разрушения и зависимость прочности на растяжение от температуры. Температура, при которой эти кривые пересекаются, условно называется температурой хрупкости (минус 30,8 °С для смеси на данном ПБВ).

Сравнение температуры хрупкости ПБВ с температурой хрупкости асфальтобетона показало, что температура хрупкости ПБВ на 13 –

20 °С выше [49]. Причем отличие между этими показателями увеличивается с увеличением содержания полимера. Следовательно, испытание ПБВ на приборе Фрааса недооценивает положительный эффект модификации битума полимером.

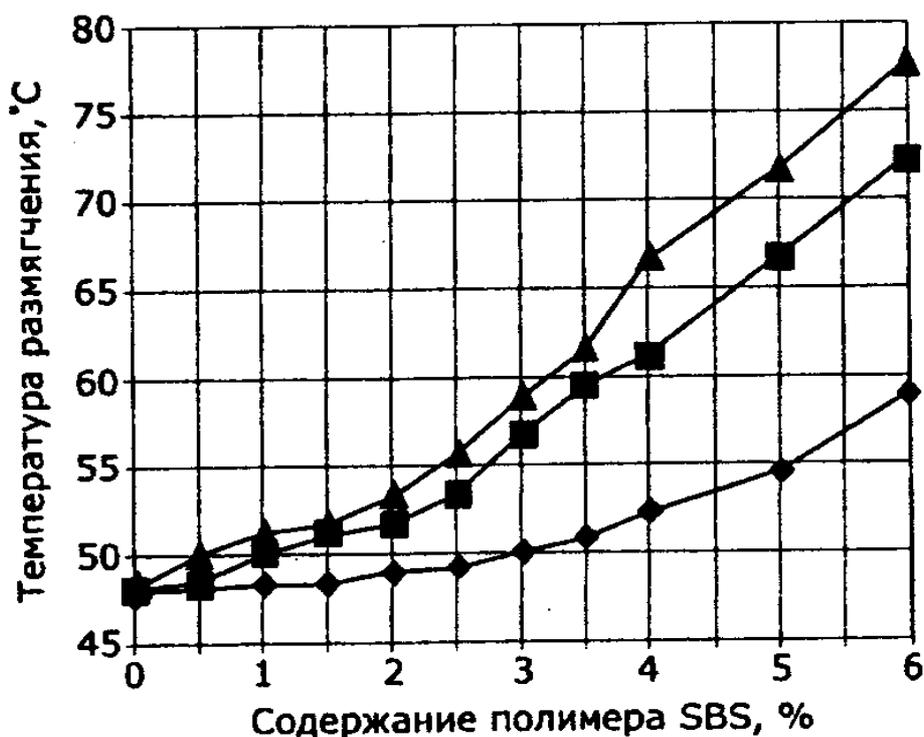


Рис. 3.13. Зависимость температуры размягчения ПБВ от содержания полимера SBS, марки и природы битума:
 ◆ - битум AC-20 из нефтяного сырья юго-запада США;
 ■ – битум марки 85/100 из канадской нефти;
 ▲ - битум марки 85/100 из венесуэльской нефти.
 Температура размягчения всех битумов равна 48 °С

Такие показатели, как пенетрация и растяжимость, оказались также мало пригодными для характеристики поведения ПБВ при отрицательных температурах.

Для характеристики свойств битумных вяжущих в США разрабатывается система «Суперпейв» (Superpave), которая объединяет в себе определение характеристик битумных материалов на основе эксплуатационных параметров и проектных условий окружающей среды. Улучшение эксплуатационных характеристик вяжущих достигается контролем колеобразования, низкотемпературного и усталостного растрескивания.

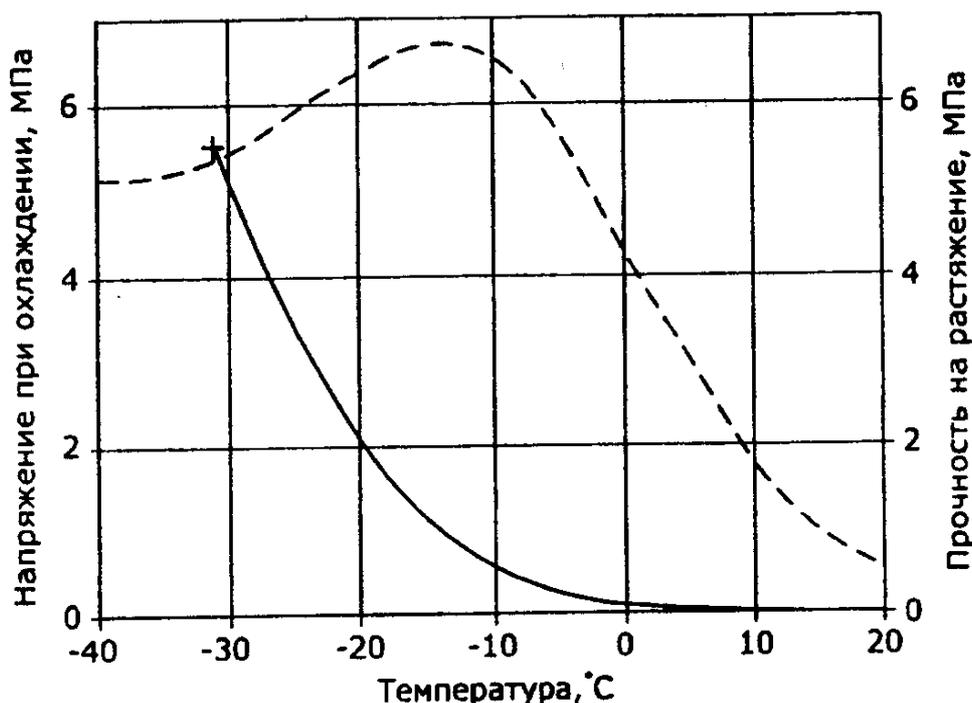


Рис. 3.14. Зависимость напряжения при охлаждении и прочности от температуры для асфальтобетона с ПБВ на основе битума 60/70 + 3 % SBS: (---) – прочность на растяжение со скоростью деформации $0,0001 \text{ с}^{-1}$; (—) – напряжения в образце постоянной длины при охлаждении со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C/ч}$; (+) – момент разрушения образца

Тремя основными компонентами «Суперпейв» являются технические характеристики битумных вяжущих, проектирование и анализ смеси и пакет прикладных программ для компьютера.

Новые стандарты на методы испытания битума и ПБВ разрабатываются в рамках нового подхода, принципиально отличающегося от традиционного [49].

1. Система «Суперпейв» разрабатывается так, чтобы она была применима к различным органическим вяжущим.

2. Система «Суперпейв» непосредственно ориентирована на температурные и транспортные условия работы покрытия. Маркировка вяжущего ведется по эксплуатационным условиям (PG – Performance Grated). Например, вяжущее марки PG 64-28 предназначено для района со средней за семь последовательных наиболее жарких дней с температурой покрытия $64 \text{ }^\circ\text{C}$ и наименьшей за расчетный период зимней температурой минус $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Система «Суперпейв» ориентирована на определение фундаментальных физико-механических характеристик (например, модуль сдвига, функция релаксации) вяжущего, которые позволяют объективно оценить работоспособность ПБВ в дорожном покрытии.

4. Методы, приборы и критерии эксплуатационного состояния не считаются окончательными, а непрерывно совершенствуются. Это относится не только к органическим вяжущим веществам, но и к стандартам на каменные материалы и асфальтобетонные смеси.

Компания Koch Materials (США) использует ПБВ Stylink^R, представляющее собой SBS блоксополимер, химически сшитый с базовым битумом [50]. С 1984 г. производство этого вяжущего возросло и к настоящему времени достигло более 2 млн т в год.

Вяжущее Stylink^R подбирается по методике системы «Суперпейв» с учетом эксплуатационных условий работы дорожного покрытия и может выпускаться таких марок PG 64-22, PG 70-22, PG 76-22, PG 70-28, PG 82-28. Как правило, при диапазоне расчетных температур шире 90 °С (для PG 64-22 этот диапазон равен 64 – (–22) = 86 °С) обычный битум не может удовлетворять требованиям системы «Суперпейв» и вместо него рекомендуется ПБВ. Вяжущее Stylink^R поставляется в готовом виде и используется как обычный битум без дополнительного перемешивания.

Технологические режимы перемешивания, укладки и уплотнения асфальтобетонных смесей на вяжущем Stylink^R практически не отличается от традиционных, но физико-механические свойства асфальтобетона значительно улучшаются.

Полимерно-битумное вяжущее Stylink^R намного снижает опасность образования трещин при охлаждении асфальтобетона в покрытии, повышает усталостную долговечность, уменьшает сдвиговые деформации. В Канаде был проанализирован срок службы покрытий на четырех дорогах, построенных в 1987 – 1992 гг. в различных природных условиях. Оказалось, что покрытие на вяжущем Stylink^R служит на 4 – 6 лет дольше и по суммарным затратам дает экономию в среднем 3800 канадских долларов на 1 км полосы проезжей части.

На основании результатов исследования свойств ПБВ с использованием полимеров типа СБС, выполненных ФГУП «СоюздорНИИ» и другими организациями, установлено [2, 6, 9, 18, 23, 41 – 43, 83]:

1. ПБВ, соответствующие требованиям ГОСТ Р 52056-2003, могут быть получены на битумах любого структурного типа и марки.

2. Существенное влияние на свойства ПБВ оказывает тип дисперсной структуры битума при любом содержании полимера, а также марка исходного битума. Тип дисперсной структуры исходного битума оказывает значительно большее влияние на качество ПБВ, чем марка исходного битума одного типа структуры.

3. Для образования пространственной структурной сетки в ПБВ на основе битумов марок БНД необходимое минимальное количество ДСТ-30Р-01 составляет 2,0 – 2,5 %, в ПБВ на битумах марок БН – 3,5 – 4,0 %.

При получении ПБВ без пластификатора целесообразно использовать битумы пониженной вязкости, а содержание полимера увеличивать до 5 – 6 % по массе.

4. Устойчивость к старению ПБВ с пластификатором практически не отличается от битумов, а устойчивость к расслоению по некоторым показателям выше.

При длительном хранении ПБВ или транспортировании при температуре 160 °С вяжущее следует перемешивать с периодичностью 2 – 3 ч.

5. Сопоставление нормативных требований ПБВ в соответствии с ГОСТ Р 52056 с зарубежными спецификациями на ПБВ показывает, что оно превосходит мировые аналоги по показателям трещиностойкости и деформативности при низких температурах и адгезионным свойствам.

При этом отечественные ПБВ отличаются меньшей стоимостью, чем зарубежные, так как содержат минимально необходимые количества полимера и пластификатора [2, 9].

6. Полимерно-битумные вяжущие на основе СБС по сравнению с битумами обладают высокой эластичностью, трещиностойкостью и деформативностью при низких температурах.

7. Применение ПБВ для приготовления горячих полимерасфальтобетонных смесей позволяет получить полимерасфальтобетоны с более высокими показателями сдвигоустойчивости, трещиностойкости, морозостойкости и долговременной прочности, чем асфальтобетоны на битумах.

3.2. Свойства битумов, модифицированных добавками термопластичных полимеров

В качестве модифицирующих добавок к битумам используют следующие термопластичные полимеры: полиэтилен, атактический полипропилен, этиленвинилацетат, элвалой АМ, Вископласт-S, нефтеполимерные смолы [6, 8, 12, 19 – 23, 44, 55, 57, 58, 60, 84, 89].

Термопласты модифицируют битум, создавая в нем жесткую пространственную сетку, сопротивляющуюся деформированию. Непрерывная пространственная сетка термопласта образуется при его содержании в вяжущем около 6 %.

Термопласты повышают когезию, теплостойкость, эластичность, адгезионные свойства, снижают хрупкость вяжущего при отрицательных температурах. Большинство термопластов хорошо растворяются в битуме при температуре 150 – 170 °С.

Эти полимеры обладают высокой прочностью, однако они недостаточно эластичны и трещиностойки при низких отрицательных температурах, некоторые полимеры имеют повышенную склонность к старению.

3.2.1. Свойства битумов, модифицированных полиэтиленом

Свойства битума, модифицированного вторичным полиэтиленом низкого давления, изучены в работе [19]. Вяжущие получали на лабораторной установке, позволяющей перемешивать смеси объемом 1,0 – 1,5 л при температуре 320 °С и частоте вращения вала мешалки 40 – 350 об./мин.

Вторичный полиэтилен в количестве 10 – 50 % по массе вводился в расплавленный битум марки БНД 60/90 при температуре 150 – 160 °С. Затем осуществлялся дальнейший нагрев смеси со скоростью около 5 °С/мин до температуры 270 – 290 °С.

Автором установлено, что повышение температуры приводит к активизации взаимодействия компонентов и формированию качественно новых структурных образований. Высокотемпературная гомогенизация характеризуется частичным расщеплением макромолекул полиэтилена и битума и образованием радикал-свободных валентностей, в результате чего фрагменты молекул полиэтилена и битума реагируют между собой. Осуществляется химическое взаимодействие нафтеновых компонентов битума с полимерной матрицей. Формиру-

ется новая структура с прочным соединением полярного и аморфного битума с неполярным структурно-вязким полиэтиленом.

Микроскопическими исследованиями установлено, что в структуре вяжущего, полученного при температуре 280 °С, образуется две непрерывные фазы (полиэтилен и битум), переплетенные одна с другой – структура «сетка в сетке». При температуре 220 – 240 °С подобной микроструктуры не наблюдалось.

При повышении температуры гомогенизации смеси свойства модифицированного битума существенно изменяются. Вяжущее, приготовленное при 280 °С и содержащее 10 % полиэтилена, имело следующие свойства: глубина проникания иглы при 25 °С составляла 80·0.1 мм, температура размягчения 70 °С, температура хрупкости минус 25 °С. В работе установлена зависимость продолжительности окисления от соотношения массовой доли полиэтилена и битума, она составляет от 1ч (10:90) до 2 ч (50:50) [19].

3.2.2. Свойства битумов, модифицированных атактическим полипропиленом

Свойства ПБВ на основе битума БНД60/90 и атактического полипропилена Томского нефтехимкомбината изучены в СибАДИ [23, 57]. Вяжущие получали в лабораторном реакторе с пропеллерной мешалкой при температуре 155 – 160 °С и продолжительности перемешивания 1ч. Дозировки АПП составляли от 5 до 15 % от массы битума.

По комплексу стандартных свойств битум соответствовал требованиям ГОСТ 22245-90 к битуму марки БНД 60/90 и относился к III типу структуры (золь-гель). Свойства битума и ПБВ приведены на рис. 3.15.

При добавлении АПП в битум понижается пенетрация при 25 °С, повышается пенетрация при 0 °С. Увеличивается теплостойкость, так как возрастает температура размягчения T_p и повышается индекс пенетрации $ИП$. Температура хрупкости T_{xp} полимерно-битумного вяжущего на 6 – 8 °С ниже, чем у битума, что указывает на повышенную трещиностойкость ПБВ. Способность ПБВ к эластическим деформациям определяет их важнейшие преимущества по сравнению с битумом. При содержании АПП выше 10 % по массе показатель эластичности $Э$ понижается. ПБВ имеют значительно более широкий интервал работоспособности $ИР$, лучшие адгезионные свойства, устойчивы к старению.

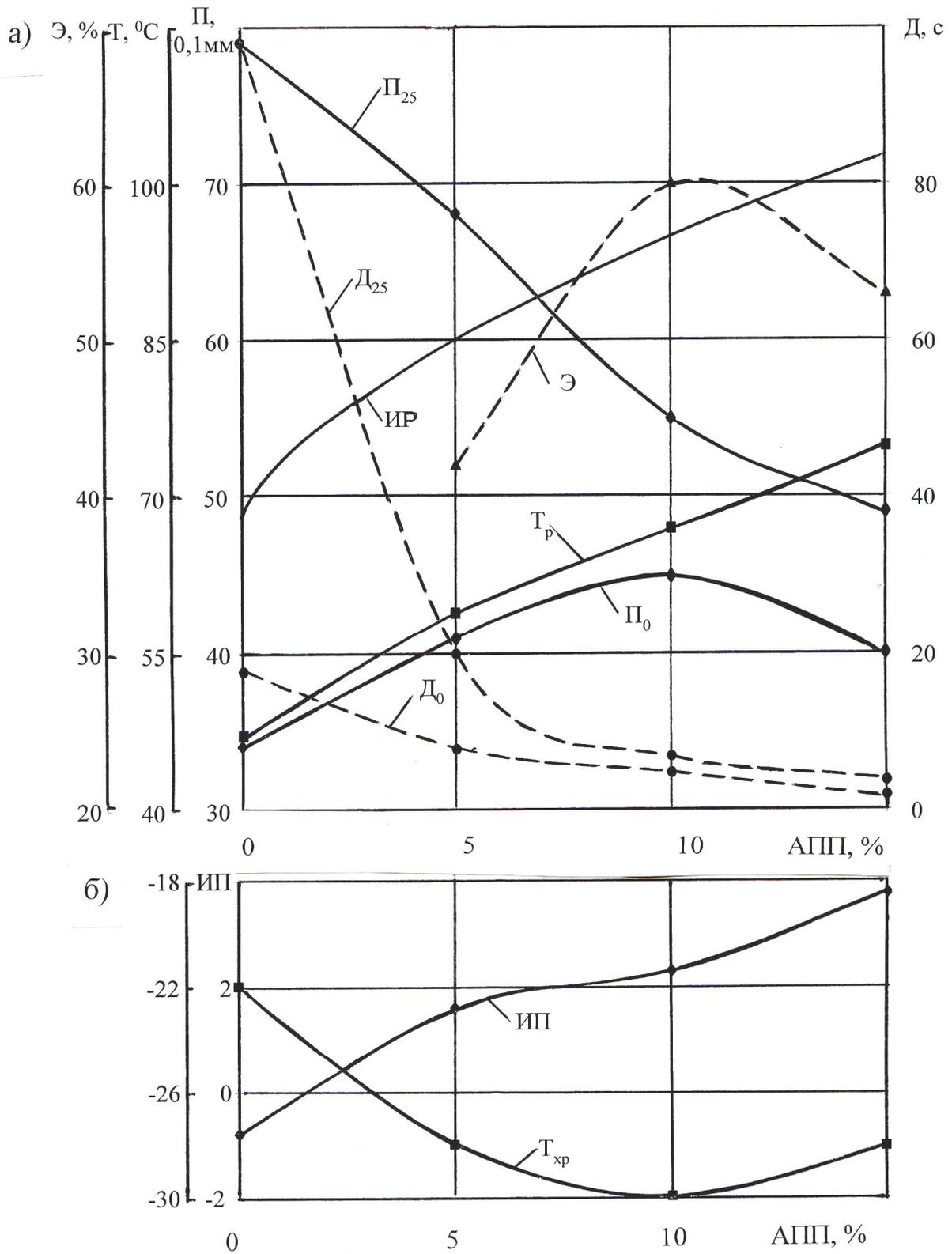


Рис. 3.15. Изменение свойств ПБВ в зависимости от содержания атактического полипропилена

Относительное изменение свойств БПВ в зависимости от содержания АПП показано на рис. 3.16. Результаты испытаний показывают, что по сравнению с битумом у ПБВ температура размягчения в 1,2 – 1,6 раза выше, T_{xp} в 1,3 – 1,35 раза ниже, Π_0 в 1,15 – 1,3 раза выше. Полимерно-битумное вяжущее отличается от битума высокой эластичностью, что обуславливает более широкий диапазон температур, в котором вяжущее сохраняет работоспособность. Переход ПБВ в хрупкое состояние происходит при более низких отрицательных температурах, а размягчение – при более высоких, чем у битума.

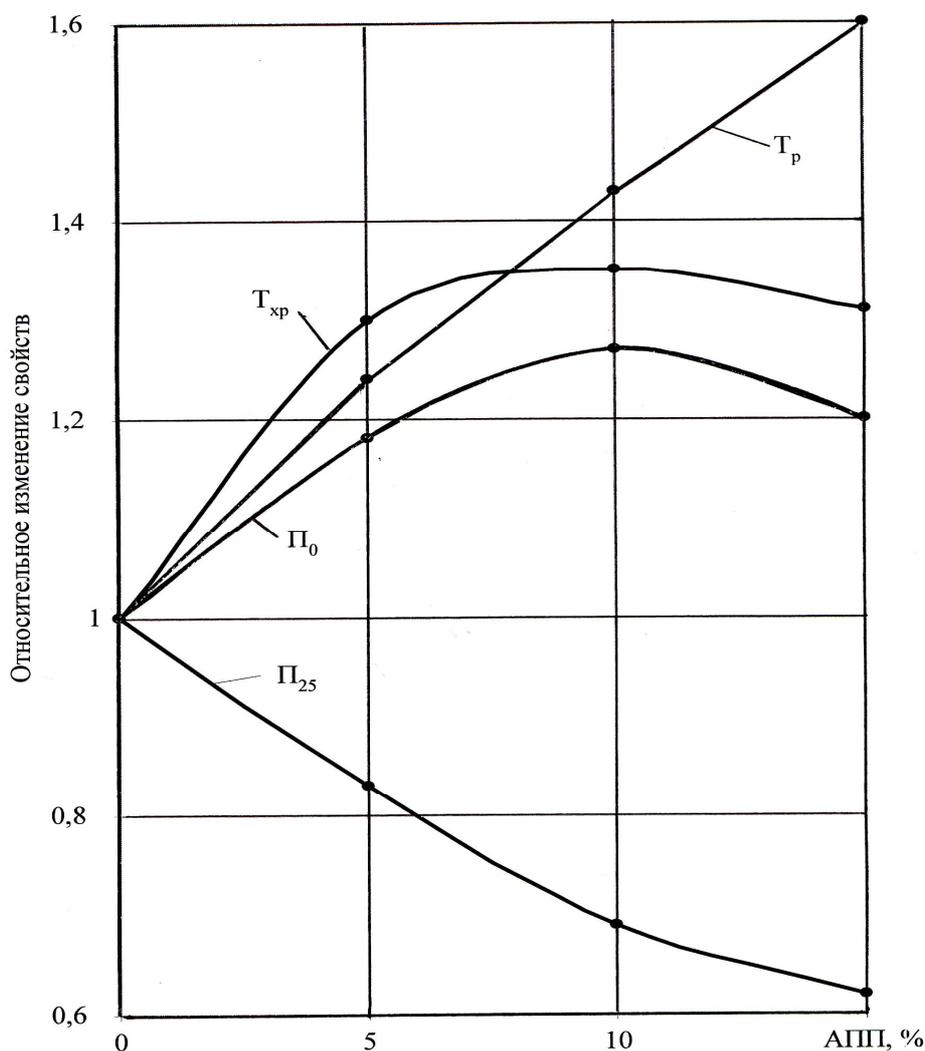


Рис. 3.16. Относительное изменение свойств ПБВ в зависимости от содержания атактического полипропилена

Рассмотрение эксплуатационных и технологических свойств ПБВ показало, что добавка АПП выше 10 % от массы битума нецелесообразна.

При использовании битума III структурного типа марки БНД 60/90 для получения ПБВ рекомендуемая рациональная дозировка АПП составляет 5 % от массы битума. В случае использования битумов меньшей вязкости или битумов II структурного типа количество АПП может быть увеличено до 10 % от массы битума.

Исследования ЭПР-спектров дорожных битумов различных НПЗ показали наличие в них графитоподобных структур, определяемых по линии Дайсона [84]. Такие битумы имеют высокую вязкость при низких температурах, низкую T_P , высокую T_{xp} (от минус 6 до минус 9 °С), индекс пенетрации менее –1,8, склонность к ускоренному старению.

Улучшение свойств таких битумов возможно путем модифицирования атактическим полипропиленом в количестве 2 – 3 % по массе.

Как видно из представленных в табл. 3.6 свойств модифицированного битума, введение АПП значительно улучшает физико-механические показатели: повышается T_P , понижается T_{xp} , увеличиваются P_{25} , P_0 и $ИП$, улучшаются адгезионные свойства, возрастает устойчивость к старению и образованию графитоподобных пачечных структур.

Таблица 3.6

Изменение свойств битума при модифицировании АПП

Показатель	Содержание АПП, % по массе			
	0	1,50	2	3
Пенетрация, 0,1 мм, при температуре: 25 °С	67	74	72	72
0 °С	15	20	22	27
Температура размягчения, °С	44	45	46	47,5
Индекс пенетрации	–2,2	–1,63	–1,4	–1
Температура хрупкости, °С	–9	–18	–19	–28
Сцепление, % площади, покрытой битумом	21	51	49	55
Ассиметрия ЭПР-сигнала	0,65	0,74	0,76	0,78
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	6	2	1	1

Атактический полипропилен может рассматриваться как добавка, улучшающая структуру и адгезионные свойства окисленных битумов. Модифицирование битумов марок БН атактическим полипропиленом позволяет улучшить их физико-механические свойства и получать вязкие, соответствующие по свойствам битумам марок БНД.

3.2.3. Влияние полимера элвалой на свойства битума и асфальтобетона

В.А.Золотарев выполнил комплекс исследований, связанных с применением полимера элвалой АМ. Определено влияние полимера на нормативные свойства битума с учетом процесса старения. Было установлено [21], что введение полимера элвалой АМ в количестве до 2,5 % в битумы марок БНД 90/130 и БНД 130/200 приводит к практически линейному повышению T_R , увеличению когезии, понижению P_{25} , P_0 и растяжимости (рис. 3.17).

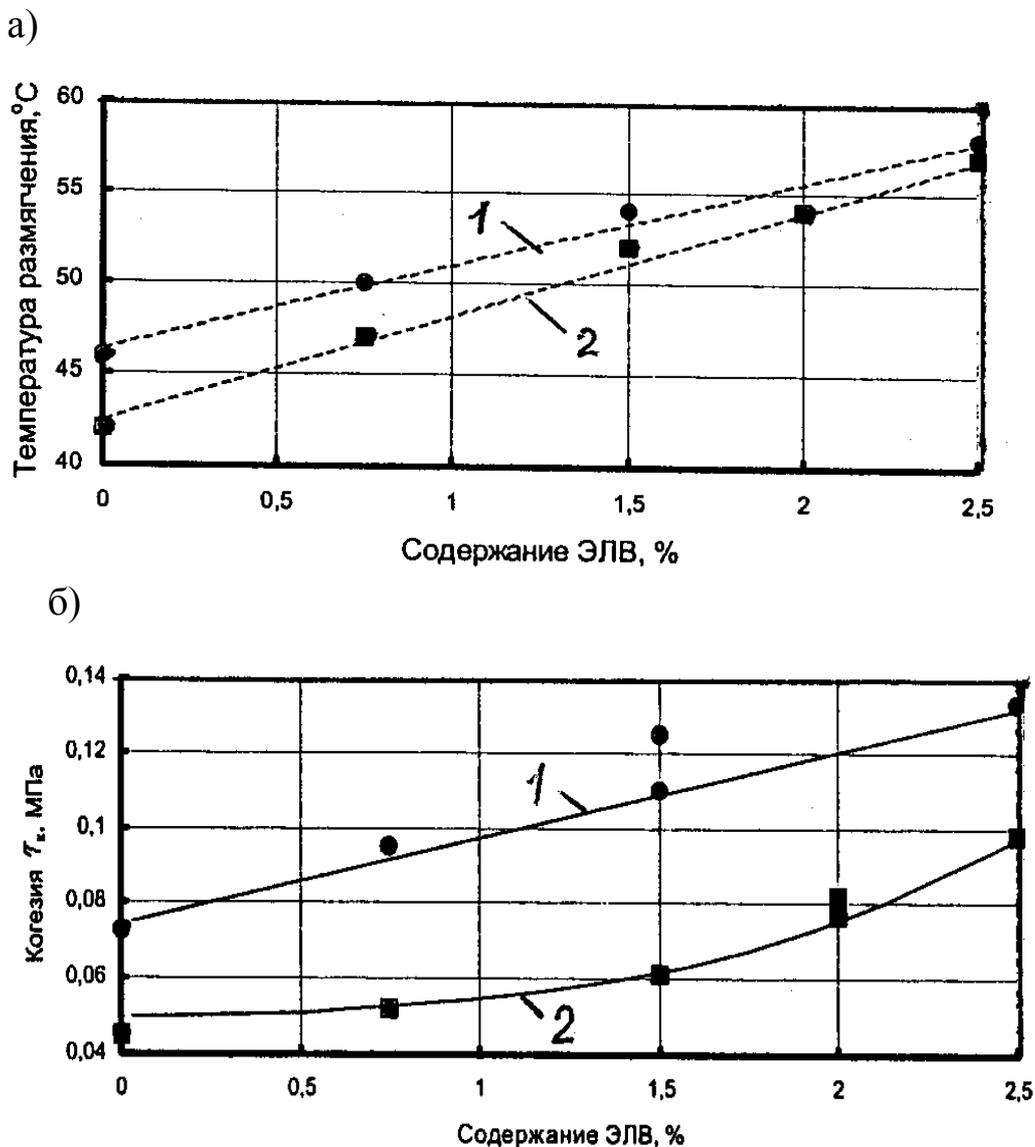


Рис. 3.17. Влияние содержания элвала АМ на температуру размягчения (а) и когезию (б) битумов марок:
1 – БНД 90/130; 2 – БНД 130/200

Отличительной особенностью битумов, модифицированных элвалоем АМ, является практическая неизменность T_{xp} . После введения добавки она остается почти такой же, как у исходного битума. Значительно повышается эластичность ПБВ, улучшаются адгезионные свойства. Введение полимера приводит к переходу исходного битума в более вязкую марку с гораздо лучшими показателями свойств и сохранением T_{xp} на уровне менее вязкого исходного битума.

Песчаные асфальтобетоны типа Г на ПБВ имеют значительно более высокие показатели прочности, сдвигоустойчивости, водостойкости и времени жизни под нагрузкой (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Рост времени жизни асфальтобетона на основе битума, модифицированного элвалоем АМ

Среда	Напряжение, МПа			
	0,5	0,75	1,0	1,5
Воздух	3,2	3,5	4,3	4,3
Вода	2,5	2,6	3,4	-
Керосин	4,17	5,0	-	5,3

Применение элвалоа АМ ускоряло процесс получения ПБВ по сравнению с применением других полимеров. Такое явление имеет особое технологическое значение для получения ПБВ и асфальтобетона с добавкой полимера. При получении асфальтобетонных смесей элвалой АМ может подаваться в смеситель асфальтобетонного завода на разогретый каменный материал [44].

3.2.4. Влияние добавки термопласта Вископласт-S на свойства битума и асфальтобетона

Свойства битумов, модифицированных полимером Вископласт-S, и асфальтобетонов на их основе, исследованы в КаздорНИИ [44].

При введении в битум 4 – 8 % по массе Вископласта-S он распределяется в виде мелкой дисперсии, не нарушая структуры битума. Битум, модифицированный 7 % Вископласта-S, имеет значительно более высокие показатели тепло-и трещиностойкости по сравнению с исходным битумом (табл. 3.8).

Добавка Вископласта-S повышает прочностные свойства асфальтобетона, водостойкость, деформативную устойчивость при высоких

и низких эксплуатационных температурах, повышает износоустойчивость асфальтобетонного покрытия, уменьшает волно-и колееобразование на покрытии, повышает межремонтные сроки и соответственно снижает эксплуатационные затраты.

Таблица 3.8

Свойства исходного и модифицированного битумов

Показатель	Исходный битум	Модифицированный битум
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	38	58
Температура размягчения, °С	47	55
Температура хрупкости, °С	-10	-25
Растяжимость при 25 °С, см	100	100

При изготовлении асфальтобетонной смеси Вископласт-S подается непосредственно в асфальтосмеситель на разогретый до 150 – 170 °С каменный материал и перемешивается в течение 15 с. Затем в смеситель подается нагретый до рабочей температуры битум. Расход Вископласта-S составляет 7 % от массы битума. Вископласт-S, попадая на нагретый каменный материал, образует на нем тонкую сильно клеящую пленку, увеличивая адгезию битума. Вископласт-S с токсикологической и экологической точки зрения безопасен. Полностью окисленный Вископласт-S остается мягким, очень клейким и может частично компенсировать жесткость битума.

Асфальтобетон с Вископластом-S рекомендуется для устройства автомобильных дорог, работающих при экстремальных условиях.

3.2.5. Свойства битумов, модифицированных этиленвинилацетатом

В странах Западной Европы (Италия, Франция, Бельгия и др.) в качестве модифицирующей добавки в дорожный битум достаточно широко применяют этилен-винилацетат EVA [50, 89, 91]. Полимерно-битумные вяжущие с добавкой EVA используют в дорожном строительстве для устройства поверхностных обработок, при приготовлении асфальтобетонных смесей, используемых для устройства слоев износа, дренажных покрытий, покрытий усиления, для асфальтобетонных смесей, укладываемых в холодном состоянии, для гидроизоляционных работ.

Битум, модифицированный EVA, можно подвергать многократному нагреванию и охлаждению, продолжительному перемешиванию и хранению, централизованно готовить в больших объемах и перевозить на большие расстояния.

Преимуществом EVA по сравнению с другими термопластами является наличие в нем полярных молекул, активно взаимодействующих с компонентами битума (асфальтенами, парафиновыми и ароматическими соединениями) и минеральными материалами в асфальтобетоне. Взаимодействие осуществляется за счет раскрытия двойных связей углеводородной цепи полимера и использования потенциала полярных ацетатных групп, заключенного в свободных электронных парах кислорода. В итоге образуются интерполимерные соединения с взаимопроникающими решетками.

За счет активного вовлечения компонентов битума (например, асфальтенов) в создание структуры модифицированного битума снижается расход полимерной добавки. Полимеры типа СБС формируют самостоятельную структуру в объеме битума, что, естественно, требует их большого содержания. Для достижения эффективной работы добавки EVA в составе битума требуется обеспечить ее интенсивное измельчение с одновременной активацией указанных компонентов битума при мощном механическом воздействии в специальных диспергаторах.

Добавка EVA обеспечивает более низкую вязкость модифицированных битумов при технологических температурах укладки и уплотнения асфальтобетонных смесей по сравнению с добавкой СБС. Это позволяет, уменьшить возможную термическую сегрегацию асфальтобетона и улучшить качество уплотнения дорожного покрытия.

В Белорусской государственной политехнической академии [20] была проведена работа по изучению возможности использования добавок EVA для модифицирования битумов местного производства. В качестве добавок EVA были выбраны продукты фирм «ALF ATOCHEM» и «EXXON SEMICAL» – EVA 33,45 и Polybilt-103 соответственно. Результаты введения добавок EVA при обычном перемешивании (без диспергирования) в количестве 5 % от массы в битум БНД 90/130 Новополоцкого НПЗ при температуре 180 °С представлены в табл. 3.9. Время полного растворения Polybilt-103 составило 2 ч; EVA 33,45 – 1,5 ч.

Из данных табл. 3.9 видно, что введение добавок EVA позволяет повысить качество битума. Так, по сравнению с исходным битумом

температура размягчения по кольцу и шару повысилась от 45,5 до 61,5 °С, эластичность при температуре плюс 13 °С увеличилась от 12,5 до 50,0 %. Примерно такие же значения этих показателей имеет вяжущее, модифицированное добавкой Polybilt-103. Однако при длительном прогреве при температуре 163 °С в течение 5 ч вяжущее с Polybilt-103 недопустимо изменяет температуру размягчения, причем в меньшую сторону, что можно оценить как деструкцию полимерной сетки. В связи с этим предпочтение отдается добавке EVA.

Модифицирование битума БНД 90/130 добавкой EVA в установке с диспергатором позволило снизить расход добавки в 3,5 раза с достижением требуемых показателей свойств модифицированного битума.

Таблица 3.9

Свойства вяжущих, модифицированных добавками Polybilt-103 и EVA 33,45

Показатель	Битум, модифицированный		
	Битум БНД 90/130	Polybit-103	EVA 33,45
Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм	100	57	63
Температура размягчения, °С	45,5	61,0	61,5
Температура хрупкости, °С	-21	-17	-18
Растяжимость при 0 °С, см	8,0	5,7	5,6
Эластичность при 13 °С, %	12,5	45,2	50,0
Показатели физико-механических свойств после прогрева:			
а) потеря в массе, %	0,3	0,16	0,14
б) изменение глубины проникания иглы, %	28	62	21
в) изменение температуры размягчения, °С	3,5	7,5	0,8
г) эластичность при 13 °С, %	-	57,3	42,1
Коэффициент сцепления с гранитным щебнем при 20 °С	1,0	1,0	1,0

А. В. Бусел установил, что применение EVA в асфальтобетоне приводит к обеспечению его трещиностойкости. На основании положительных результатов лабораторных исследований были выполнены опытно-технологические работы в производственных условиях. Было показано, что асфальтобетон, модифицированный добавкой EVA 33,45, подвергаемый интенсивному воздействию большегрузного транспорта, при избыточном увлажнении надежно соответствует

сложным условиям эксплуатации [20]. На основании лабораторных и производственных исследований было также установлено, что добавка EVA к битуму местного производства более эффективна, чем полимер типа СБС.

3.2.6. Свойства битумов, модифицированных нефтеполимерной смолой

Наиболее распространенными видами НПС являются продукты пиропласт и пиропласт-2, имеющие соответственно темную и светлую окраску. По внешнему виду это хрупкие и твердые вещества, блестящие в изломе. Запаха не имеют. Результатами токсикологических исследований пиропласт и пиропласт-2 отнесены к 4 классу малоопасных веществ. НПС выпускается ОАО «Омскхимпром», Уфимским НПЗ, сланцеперерабатывающим комбинатом (г. Сланцы Ленинградской обл.). Наиболее характерные физико-химические показатели этих видов смол приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Физико-химические показатели НПС

Наименование смолы	Температура размягчения, °С	Молекулярная масса	Йодное число, г йода на 100 мл	Плотность г/см ³
Смола нефтеполимерная лакокрасочная	85 – 95	1200 – 1300	20 – 100	1,18 – 1,2
Смола стирольно-инденевая	80 – 100	450 – 475	20 – 35	1,2 – 1,4

Высокое йодное число НПС свидетельствует о большом содержании непредельных углеводородов, что, как правило, характеризует реакционную способность материала. Нефтеполимерная смола имеет довольно невысокую температуру размягчения 80 – 95 °С, а также сродство с нефтяным дорожным битумом по химическому и углеводородному составам.

Первые исследования битумов и асфальтобетонов с добавкой НПС были проведены СоюздорНИИ [55]. В качестве модификатора битумов марок БНД 130/200 и Б-5 использовали пиропласт, выпускавшийся в то время Уфимским НПЗ. На основании проведенных исследований было установлено, что при введении смолы от 10 до 20 %

в вязкий битум БНД 130/200 и от 30 до 40 % по массе в жидкий битум Б-5, приготовленный на основе этих вяжущих, асфальтобетон отличался повышенной тепло-, водо- и морозостойкостью по сравнению со стандартными асфальтобетонами, приготовленными на исходных битумах. Эти исследования были подтверждены при проведении работ на объектах Главдорстроя.

Исследованиями, проведенными ГП «РосдорНИИ», было установлено, что НПС, легко совмещаясь с битумами, придает им высокую термостабильность, улучшает адгезию к каменным материалам, увеличивает когезионную прочность, повышает пластичность. Результаты исследований показали, что улучшение качества битумов путем введения нефтеполимерной смолы было отмечено при применении вязких дорожных битумов. Улучшение таких физико-механических свойств битума, как растяжимость, пластичность, эластичность, адгезионная и когезионная прочность, наблюдались при введении 1 – 3 % НПС. При введении 8 – 10 % НПС улучшение свойств битумов наблюдается в несколько меньшей степени [58].

По современным представлениям битум является сложной коллоидно-дисперсной системой. Модифицированные битумы – это коллоид в коллоиде. В смеси битум-модификатор образуются две фазы – смолисто-асфальтеновые вещества и высокомолекулярные соединения полимера, которые распределяются в среде смолисто-масляных компонентов битума. В зависимости от концентрации полимера, т.е. соотношения фаза-среда, выше некоторой критической концентрации, образуется пространственная сетка из асфальтенов и набухших молекул полимера.

Совмещение нефтеполимерной смолы с нефтяными битумами можно рассматривать и с другой позиции – позиции пластикации нефтеполимерной смолы битумом. Сущность пластификации состоит в изменении вязкости системы, увеличении гибкости молекул и подвижности надмолекулярных структур.

Таким образом, можно считать, что при совмещении НПС и битума происходят два параллельных процесса – образование структуры модифицированного битума, состоящей из пространственной сетки смолисто-асфальтеновых веществ битума и высокомолекулярных соединений смолы, и пластификация надмолекулярных структур смолы масляно-смолистой средой битума. При этом надо отметить, что, с одной стороны, происходит пластификация смолы и ее полное со-

вмещение с битумом за счет их сродства, а с другой – структурирование битума нефтеполимерной смолой.

В результате взаимодействия битума и НПС создается новая структура модифицированного битума, которая придает битуму более высокую вязкость, повышенную когезию, эластичность и пластичность (табл. 3.11). При введении в битум 1 – 3 % НПС улучшаются технологические свойства асфальтобетонных смесей и эксплуатационные свойства асфальтобетонов.

Таблица 3.11

Физико- механические свойства битумов, модифицированных НПС (от 1,5 до 2,5 %)

Показатель	Дорожное хозяйство		
	Можайска	Домодедово	Звенигорода
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре:			
25 °С	82/62	77/65	75/69
0 °С	28/20	21/21	26/25
Температура размягчения, °С	48/50	51/54	50/51
Температура хрупкости, °С	-19/-25	-17/-21	-21/-26
Растяжимость при температуре 25 °С, см	66/98	40/87	44/88
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	0,5/1,5	3,0/1,0	0,5/1,0
Глубина проникания иглы в вяжущее после прогрева, % от первоначальной величины	88/92	92/97	96/98
Индекс пенетрации	-0,62/-0,6	+0,2/-0,5	0/-0,7
Эластичность при 25 °С, %	10,1/15	9,0/14	6,4/13,2
Сцепление с гранитом	Выдерживает по образцу: № 2/№ 1		

Примечание. В числителе приведены свойства исходного битума.

Показатели свойств асфальтобетонов на основе модифицированных битумов представлены в табл. 3.12. Исследования реологических характеристик асфальтобетонов таких, как вязкость и пластичность, также подтвердили выводы о том, что НПС, увеличивая вязкость битума, придает ему пластичность даже при низких температурах.

При устройстве асфальтобетонного покрытия с использованием модифицированного битума отмечалось улучшение удобоукладываемости смеси, даже при температурах воздуха ниже +5 °С [58].

Таблица 3.12

Физико-механические свойства асфальтобетонов типа Б на основе

модифицированных битумов

Показатель	Дорожное хозяйство		
	Можайска	Домодедово	Звенигорода
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:			
20 °С	3,2	3,7	3,0
50° С	1,3	2,0	1,1
0 °С	6,5	6,4	6,1
Коэффициент водостойкости	0,98	1,0	1,0
Коэффициент длительной водостойкости	0,8	0,87	0,9
Водонасыщение, % по объему	1,7	1,7	1,6
Коэффициент усталости	0,23	0,215	0,195

Битумы, модифицированные НПС, рекомендуется применять для устройства поверхностной обработки. Установлено, что приживаемость щебня при устройстве поверхностной обработки составляет не менее 70 % после 3-х лет эксплуатации. ГП «РосдорНИИ» рекомендует применять для модификации битумов светлую НПС марок А или Б, выпускаемую сланцеперерабатывающим комбинатом.

Приготовление модифицированного битума можно осуществлять как в специальных установках для модификации битумов, так и в рабочих битумных емкостях, оборудованных системой двойной циркуляции и обогрева.

Удорожание модифицированных битумов с учетом стоимости НПС, процесса приготовления битума и дооборудования емкостей составляет не более 20 % от стоимости нефтяных дорожных битумов.

Проведенные исследования и производственный опыт показали, что нефтеполимерная смола является эффективной и доступной модифицирующей добавкой к битуму. Модифицированный битум обладает пластичностью при низких температурах, отличной адгезией к каменным материалам и высокой когезией. Эти свойства модифицированного битума, повышая эксплуатационные характеристики асфальтобетонных покрытий, способны увеличивать срок их службы.

3.3. Свойства битумно-каучуковых вяжущих

Улучшению свойств битумов добавками каучуков посвящено значительное количество работ [6, 12, 38, 45 – 48, 51, 53, 56, 63, 86 – 91]. В качестве модифицирующих добавок в битум используют бутадиен-стирольные, этиленпропиленовые, полихлоропреновые синтетические каучуки, полиизобутилен, «Каудест-Д». Добавки каучуков вводят в битум в количестве 2 – 7 % преимущественно в виде расплавов в углеводородных растворителях или маслах.

Добавки каучука в битум значительно улучшают его растяжимость и эластичность при низких температурах, повышают тепло- и трещиностойкость, усталостную долговечность и устойчивость к старению. Битумно-каучуковые вяжущие (БКВ) получают тремя способами: 1) смешением битума с небольшим количеством каучука (2 – 5 %) при температуре 150 °С; 2) предварительным растворением каучука (в индустриальном или сланцевом масле, керосине, сольвенте, дизельном топливе и др.) и объединением этого раствора с битумом; 3) введением латекса каучука в битум.

Во всех случаях одним из главных параметров режима смешения компонентов является температура. При повышенных температурах (140 – 180 °С) происходит разрыв молекул каучука, его деструкция и вследствие этого снижение воздействия на свойства битума. Поэтому длительность и температура перемешивания компонентов должны быть ограничены. При температуре 130 °С БКВ можно выдерживать не более 72 ч, при 160 °С – не более 12 ч, при 200 °С – не более 8 ч [6, 12].

Ю.И. Калгин [46] исследовал свойства вязких и жидких БКВ на битумах различных марок с добавками бутадиен-стирольного каучука СКС. Показатели физико-механических свойств БКВ на битуме БНД 90/130 с различным содержанием каучука марки СКС 30 АРКМ-15 приведены в табл. 3.13. Каучук вводился в битум в виде раствора в сланцевом масле. Содержание каучука составляло 2,0, 2,5 и 3,0 % в пересчете на сухое вещество.

Применение модифицирующей добавки привело к увеличению интервала пластичности, улучшению показателей деформативных свойств битума: пенетрации и растяжимости при 0 °С, понижению температуры хрупкости. Установлено, что оптимальная добавка каучука СКС составляет 2,5 % от массы битума. Оценка реологических характеристик и усталостных свойств исходных и модифицирован-

ных битумов, содержащих 2,5 % каучука марки СКС, показала, что введение каучука в исходный битум увеличивает примерно в 3 раза истинную вязкость и усталостную долговечность вяжущего.

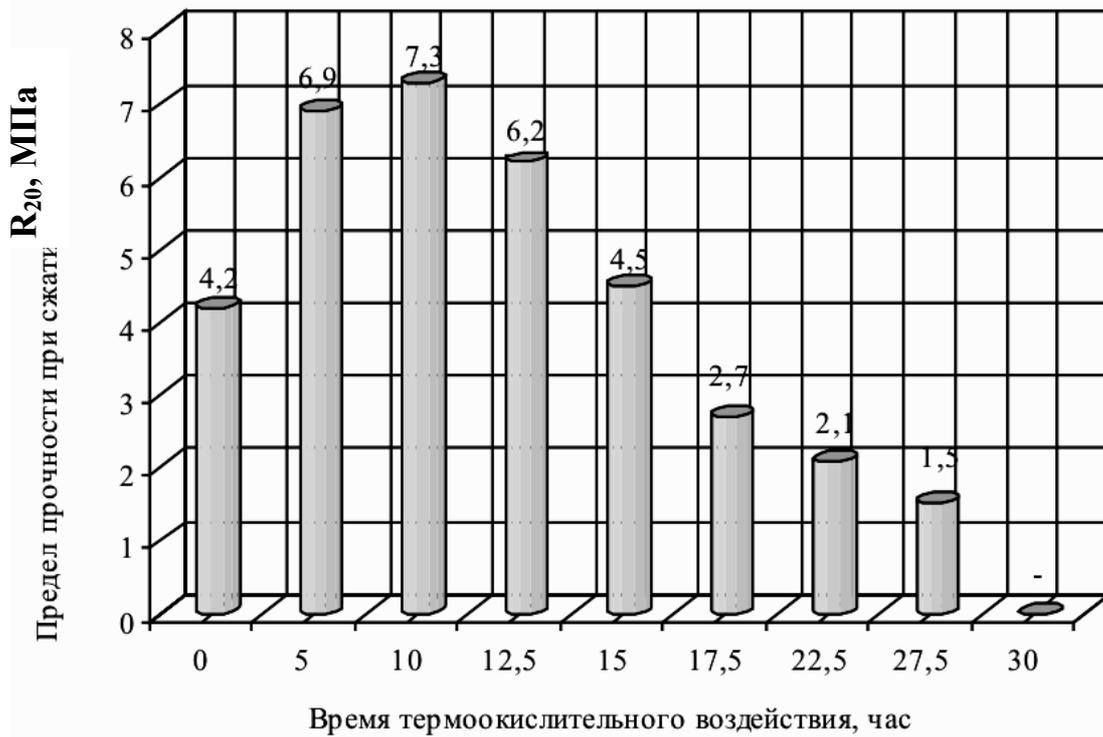
Таблица 3.13

Физико-механические свойства битумно-каучуковых вяжущих

Показатель	БНД 90/130	Содержание СКС, %		
		2,0	2,5	3,0
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре:				
25 °С	100	111	106	117
0 °С	30	41	59	46
Растяжимость, см, при температуре:				
25 °С	70	> 70	> 70	> 70
0 °С	5,5	> 70	> 70	> 70
Температура размягчения, °С	45	45,5	45	45,5
Температура хрупкости, °С	-18	-25	-27	-27
Эластичность, %, при температуре:				
25 °С	-	59	67	72
0 °С	-	31	38	34
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	3,0	4,0	4,5	6,0
Изменение массы после прогрева, %	0,30	0,23	0,45	0,61
Интервал пластичности, °С	63	70,5	72	72,5
Истинная вязкость при 50 °С, Па·с	85	-	250	-
Число циклов знакопеременной нагрузки до разрушения битумной пленки	800	-	2500	-

Асфальтобетон на БКВ обладает повышенными показателями водостойкости, теплоустойчивости, усталостной долговечности и сдвигоустойчивости, меньшей жесткостью при отрицательных температурах, большей устойчивостью к термоокислительному старению [46, 53]. Оценка термоокислительной устойчивости к старению асфальтобетонных на битуме и модифицированных битумах с одинаковой пенетрацией при 25 °С показала, что интенсивность старения асфальтобетонных различна (рис. 3.18 и 3.19).

а)



б)

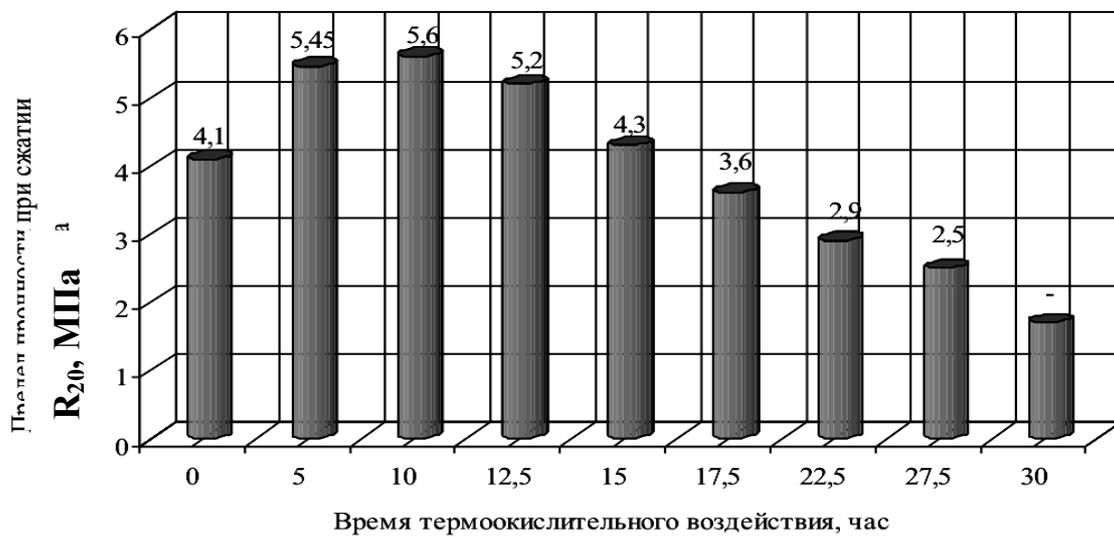
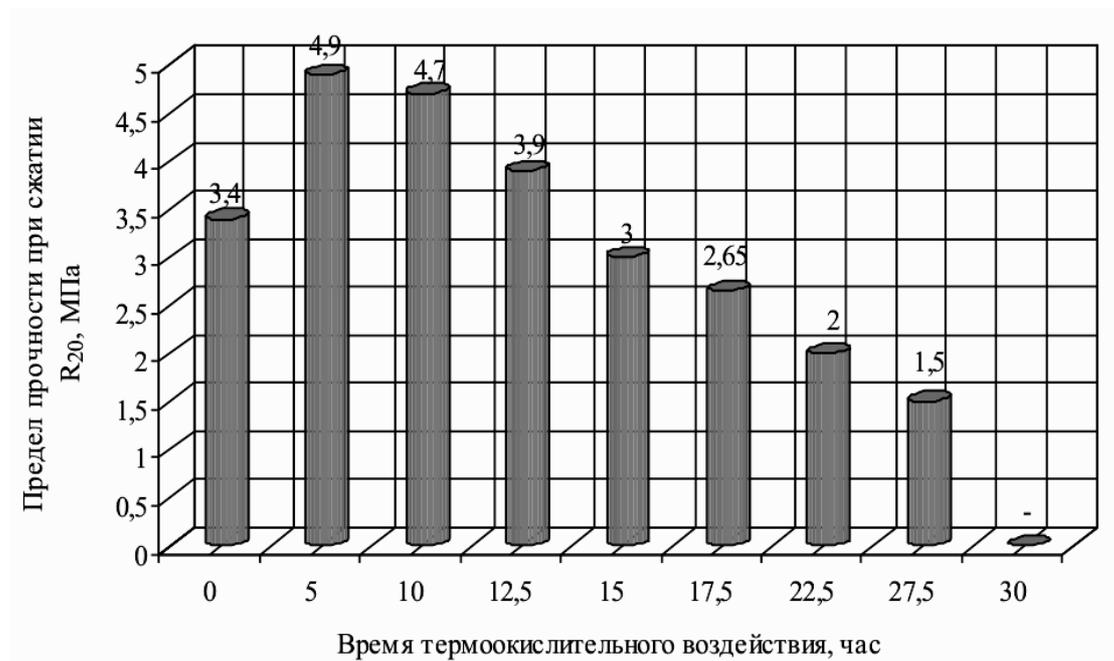


Рис. 3.18. Зависимость прочности асфальтобетонов на битуме БНД 90/130 (а) и БКВ 90/130 (б) от времени термоокислительного воздействия

а)



б)

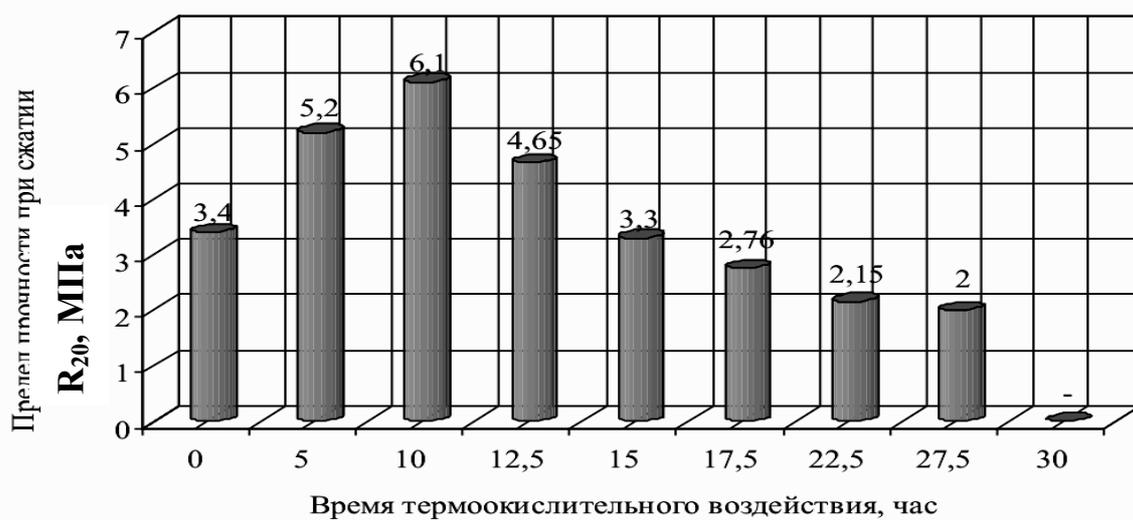


Рис. 3.19. Зависимость прочности асфальтобетонов на ПБВ 130 с ДСТ 30-01 (а) и ПБВ 130 с «Каудест-Д» (б) от времени термоокислительного воздействия

Прочность асфальтобетона на битуме марки БНД 90/130 после 10 часов прогрева при температуре приготовления возросла в 1,7 раза. Прочности асфальтобетонов на модифицированных битумах за тот же период времени в зависимости от вида добавки возросли: с «Каудест-Д» – в 1,79 раза, с ДСТ 30-01 – в 1,38 раза, с каучуком СКС – 1,36.

При дальнейшем прогреве в течение 7,5 ч произошло резкое падение прочности асфальтобетона на БНД 90/130, которое составило 63 %. За указанный отрезок времени падение прочности асфальтобе-

тона с применением различных видов вяжущих проходило с различной интенсивностью. Так, у асфальтобетона на ПБВ с «Каудест – Д» прочность понизилась на 54,8 %; с ДСТ 30-01 – на 43,6 %, на БКВ на – 35,7 %. После 27,5 ч прогрева только асфальтобетон на БКВ сохранял требуемую по ГОСТ 9128 (для I марки асфальтобетона) прочность [46].

Жидкие модифицированные битумы марок СГ 130/200 получали путем введения в вязкий дорожный битум растворов каучуков СКД, СКС, СКИ и ДСТ в керосине 10 и 12 %-ной концентрации. Содержание в вяжущем сухого полимера составляло 3 – 4 % по массе. Жидкие модифицированные битумы по сравнению с битумом марки СГ 130/200 характеризуются повышенной температурой размягчения остатка.

Вид и качество полимерной добавки в вяжущем значительно влияют на количество испарившегося разжижителя. Максимальное количество испарившегося разжижителя было выявлено при введении 3,5 – 4,0 % каучуков типа СКД и СКИ, наименьшее – при использовании каучука СКС. Совместное применение модификаторов каучука типа СКС и полимерной адгезионной добавки «Мобит» повышает вязкость, усталостную долговечность и адгезионные свойства жидких битумов. Это способствует повышению прочности и водостойкости холодного асфальтобетона [46].

В практике дорожного строительства за период 1995 – 2001 гг. использовались битумы, модифицированные растворами каучуков СКС. После 5 лет эксплуатации были обследованы участки автомобильных дорог Воронежской, Калининградской областей и Краснодарского края. Комиссионной оценкой установлен положительный опыт применения каучука СКС в качестве модификатора битумов [45]. Колеобразования, шелушения и выкрашивания покрытий с применением БКВ независимо от срока его службы не установлено. Отобранные вырубki показали, что асфальтобетон с применением БКВ характеризуется повышенной прочностью, теплостойкостью и водостойкостью.

Воронежским научно-производственным центром «РосдорНИИ» [72] разработаны технические условия «Битумно-каучуковые вяжущие для дорожного строительства», которые распространяются на БКВ, содержащие 2,0 – 2,5 % каучука СКС (табл. 3.14). Указанные БКВ отличаются широким интервалом пластичности, высокой теплостойкостью, трещиностойкостью и адгезией.

**Технические требования ТУ 5718-004-03443057-98
к битумно-каучуковым вяжущим**

Показатель	Вяжущее						Методы испытаний
	200/300	130/200	90/130	60/90	40/60	30/40	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре: 25 °С 0 °С, не менее	201-300 70	131-200 50	91-130 40	61-90 30	41-60 26	31-40 25	ГОСТ 11501
Растяжимость, см, при температуре: 25 °С, не менее 0 °С, не менее	70 70	70 70	70 70	70 55	70 50	50 45	ГОСТ 11505
Температура размягчения, °С, не ниже	40	43	45	49	53	56	ГОСТ 11506
Температура хрупкости, °С, не выше	-42	-32	-27	-22	-18	-15	ГОСТ 11507
Эластичность, %, при температуре: 25 °С, не менее 0 °С, не менее	40 30	40 30	40 30	40 30	40 32	40 32	ТУ 35-1669-88
Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	220	220	230	230	ГОСТ 4333
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	7	7	6	6	5	5	ГОСТ 18180, ГОСТ 11506
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 1 (метод А)						ГОСТ 11508
Однородность	Однородно						ГОСТ Р 52056

Основными недостатками дорожных битумов являются невысокая растяжимость при низких температурах, повышенная температура хрупкости и склонность к старению.

С целью повышения эксплуатационных свойств битумов в ДортрансНИИ РГСУ был разработан и использован в дорожном строительстве полимерный модификатор – масляный раствор синтетического высокомолекулярного полибутадиенового каучука (СВБ-М) [6]. Указанный модификатор представляет собой раствор полибутадиена в индустриальном масле марок И-20А, И-30А, И-50А. Содержание полимера в масле составляло 15 – 20 % масс. В табл. 3.15 приводятся результаты исследований физико-механических свойств вяжущего, полученного модифицированием битума марки БНД 60/90 полимерной добавкой СВБ-М при различном ее содержании. Введение добавки СВБ-М улучшает растяжимость вяжущего, особенно при 0 °С, понижает температуру хрупкости. Для каждого битума количество добавки подбирается опытным путем в зависимости от требуемых показателей свойств.

Таблица 3.15

Физико-механические показатели модифицированного вяжущего

Содержание СВБ-М, %	Глубина проникания иглы, 0,1мм		Растяжимость, см		Температура, °С	
	25 °С	0 °С	25 °С	0 °С	размягчения	хрупкости
0	75	28	65	3,5	49,5	-18,5
1	79	31	72	30,0	49,0	-21,0
2	84	36	90	56,0	48,5	-25,0
3	92	43	84	70,0	47,0	-27,0

Изучение устойчивости вяжущих к старению при выдерживании их в течение 720 часов при 70 °С в слое толщиной 4 мм показало, что модифицированное вяжущее стареет в значительно меньшей степени, чем исходный битум (табл. 3.16).

Групповой химический состав вяжущих до и после старения приведен в табл. 3. 17. При введении 2 % добавки СВБ-М в битуме наблюдаются структурные изменения: уменьшается содержание асфальтенов, увеличивается количество смол. Модифицированное вяжущее более устойчиво к старению. Полимерная добавка СВБ-М, адсорбируясь на асфальтенах битума, блокирует места возможных контактов в процессах структурообразования, препятствует возникновению коагуляционных структур, приводящих к ухудшению физико-механических свойств битума [6]. Последнее согласуется и объясняет улучшение показателей свойств и структурного типа вяжущего K_{cmp} .

Технические требования к модифицированному вяжущему приведены в табл. 3.18.

Таблица 3.16

Свойства вяжущих до и после старения

Наименование пробы	Пенетрация, 0,1мм, при		Растяжимость, см, при		Температура, °С		Интервал работоспособности, °С	$K_{стр}$
	25 °С	0 °С	25 °С	0 °С	размягчения	хрупкости		
Исходный битум: до старения	75	28	65	3,5	49,5	-18,5	68,0	1,04
после старения	58	18	52	2,7	54,0	-14	68,0	1,31
Битум +2% СВБ-М: до старения	84	36	90	5,67	48,5	-25	73,5	0,821
после старения	83	32	86	47,0	49,5	-23,5	73,0	0,85

Таблица 3.17

Групповой состав исходного и модифицированного вяжущих (2 % СВБ-М) до и после старения

Групповой химический состав	Вяжущее			
	до старения		после старения	
	БНД 60/90	БНД 60/90 + 2 % СВБ-М	БНД 60/90	БНД 60/90 + 2 % СВБ-М
Содержание, % по массе:				
асфальтены <i>A</i>	21,98	21,24	26,95	21,95
смолы <i>C</i>	29,85	31,51	28,0	30,72
углеводороды <i>У</i> :	48,17	47,25	44,05	47,33
парафино-нафтеновые <i>ПНУ</i>	4,65	4,35	4,60	4,24
ароматические <i>AУ</i>	43,52	41,80	38,45	42,08
$A/(A + C)$	0,42	0,40	0,46	0,42
$A/(C + У)$	0,28	0,27	0,37	0,28

Таблица 3.18

Технические требования к полимерно-битумным вяжущим на основе СВБ-М

Показатель	Вязущее					Метод испы- тания
	ПБВ-У 90/130	ПБВ-У 60/90	ПБВ-У 40/60	ПБВ 90/130	ПБВ 60/90	
Глубина проника- ния иглы, 0,1 мм, при температуре: 25 °С 0 °С, не менее	91-130 38	61-90 30	41-60 25	91- 130 28	61-90 30	ГОСТ 11501
Растяжимость, см, при температуре: 25 °С, не менее 0 °С, не менее	80 10	70 7,0	60 5,5	70 6,0	60 5,0	ГОСТ 11505
Температура размягчения, °С, не ниже	43	47	51	41	45	ГОСТ 11506
Температура хрупкости, °С, не выше	-30	-25	-20	-20	-17	ГОСТ 11507
Изменение темпе- ратуры размягче- ния после прогре- ва, °С, не более	5	5	5	5	5	ГОСТ 18180, ГОСТ 11506

ГП «РосдорНИИ» выполнены исследования по разработке составов и технологии получения модифицированных битумов с добавкой этилен-пропилен-диенового каучука (добавка «Модмэл») [63]. Приготовить БКВ с применением «Модмэл» можно двумя способами:

1) предварительным объединением каучука с маслом ПН-6 и получением маслонаполненного каучука, который затем смешивается с битумом;

2) одновременным объединением всех компонентов.

При температуре 150 – 160 °С время объединения битума с «Модмэл» и маслом составляет 4 – 6 ч, при температуре 180 – 200 °С – 2 – 3 ч. Время растворения «Модмэл» в масле при 180 – 200 °С составляет 1 ч, объединение маслонаполненного модификатора с битумом до получения однородного БКВ – 20 – 30 мин.

Рекомендуемое содержание маслонаполненного модификатора в битуме составляет 10 % при соотношении «Модмэл» и масла в пределах от 1:4 до 2:3.

В табл. 3.19 приведены свойства БКВ, приготовленных по одно- и двухстадийной технологии при содержании в битуме 2,5 % «Модмэл»

и 7,5 % масла ПН-6. Как видно из табл. 3.19, технология получения БКВ существенно не влияет на качество вяжущих.

В обоих случаях можно получить однородное БКВ, по свойствам превосходящее исходный битум. Битумно-каучуковые вяжущие пластичны при низких температурах, имеют высокие показатели растяжимости при 0 °С, теплоустойчивости и трещиностойкости, широкий интервал работоспособности и высокую адгезию к поверхности кислого минерального материала.

Таблица 3.19

Свойства битумно-каучукового вяжущего с модификатором «Модмэл»

Показатель	БНД 90/130	Вяжущее	
		БКВ, 1-й способ	БКВ, 2-й способ
Глубина проникания иглы, 0,1мм, при температуре:			
25 °С	94	108	101
0 °С	26	40	42
Температура размягчения, °С	45,5	57	54,5
Растяжимость, см, при температуре,			
25 °С	100	40	31
0 °С	6	29	26
Температура хрупкости, °С	-18	-38	-35
Эластичность, %, при температуре:			
25 °С	-	65	53
0 °С	-	45	45
Индекс пенетрации	-0,8	-	-
Сцепление с гранитом	Выдерживает по контрольному образцу		
	№ 2		№ 1
Однородность	-	Однородно	
Устойчивость к расслоению при 180 °С в течение 24 ч по изменению температуры размягчения, °С, в слое:			
верхнем	-	56,5	54,5
нижнем	-	57,5	56,5
Интервал работоспособности, °С	63,5	95	89,5

Полимерасфальтобетон типа Б, приготовленный на БКВ, характеризуется более высокими показателями прочности на сжатие при 50 и 20 °С и более низкими при 0 °С (табл. 3.20). Повышенные значения прочности при изгибе, модуля упругости и вязкости при температуре 20 °С позволяют предположить повышенную сдвигоустойчивость по-

лимерасфальтобетона по сравнению с асфальтобетоном. Пониженные значения прочности при изгибе при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, модуля упругости и вязкости при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывают на более высокую трещиностойкость полимерасфальтобетона.

Таблица 3.20

Физико-механические свойства асфальтобетона

Показатель	Вяжущее	
	БНД 60/90	БКВ
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:		
$50\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,0	3,0
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	5,1	6,0
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	10,8	8,7
Водонасыщение, % по объему	3,0	3,0
Коэффициент водостойкости	1	1
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении	0,89	1
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре:		
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	2,0	3,5
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	10,0	5,8
Вязкость, МПа, при температуре:		
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1,41 \cdot 10^{10}$	$2,69 \cdot 10^{10}$
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$1,03 \cdot 10^{11}$	$3,89 \cdot 10^{10}$
Пластичность при температуре:		
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,381	0,356
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,333	0,356
Модуль упругости, МПа, при температуре:		
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	2305	2500
$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	2935	2605

Свойства БКВ на основе этиленпропиленового каучука СКЭП изучены в Казанском ГТУ [36]. Производимые на АО «Нижекамскнефтехим» каучуки различных марок СКЭП-40, СКЭП-60 обладают всеми необходимыми для модифицирующих добавок свойствами: высокой химической стойкостью, эластичностью и прочностью. В качестве растворителя для каучука использовали фракцию α -олефинов C_{20} – C_{25} (побочный продукт процесса олигомеризации этилена), выпускаемую также на АО «Нижекамскнефтехим». Температура смешения СКЭП 40 с растворителем составляла $90 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация раствора $10 - 15\%$. Растворы каучука имели температуру вспышки $160 - 164\text{ }^{\circ}\text{C}$, температуру застывания минус $25 - 27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Введение в битум растворов СКЭП-40 значительно улучшает его качественные

характеристики: понижается температура хрупкости, улучшаются эластические и адгезионные свойства (табл. 3.21). Асфальтобетоны на основе указанных вяжущих обладают высокими показателями прочности при 50 °С (от 4,7 до 5,0 МПа) и водостойкости.

Таблица 3.21

Свойства битумно-каучуковых вяжущих

Показатель	БНД 60/90	Вяжущее	
		БНД 60/90 - 86 %, СКЭП – 5 %, растворитель – 9 %	БНД 60/90 - 69 %, СКЭП – 9 %, растворитель – 22 %
Глубина проникания иглы, 0,1мм, при температуре:			
25 °С	85	95	120
0 °С	26	30	35
Температура размягчения, °С	46	50	35
Температура хрупкости, °С	-17	-26	-33,5
Растяжимость, см, при температуре:			
25 °С	69	50	35
0 °С	9	28	16
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	4	3	2
Температура вспышки, °С	230	220	210
Эластичность, %, при температуре:			
25 °С	-	80	84
0 °С	-	70	74

Показатели тепло- и трещиностойкости битумов значительно улучшаются при использовании в составе вяжущих этиленпропиленовых каучуков [38, 51]. Свойства дорожных битумов и асфальтобетонов с добавкой модифицированного этиленпропиленового каучука марок 1А и 1В были изучены в Северокавказском ГТУ [38].

Вяжущие готовились в процессе перемешивания при температуре 175 °С в течение 2,5 ч. Свойства полученных БКВ представлены в табл. 3.22.

Как следует из табл. 3.22, БКВ имеют повышенные показатели теплостойкости и трещиностойкости. Более эффективным является введение в битум полимера марки 1В. Снижение пенетрации и растя-

жимости БКВ с введением полимера свидетельствует об образовании пространственной полимерной сетки. Полученное БКВ имеет структуру, отличающуюся от битума. Поэтому такие показатели, как пенетрация и растяжимость, не могут служить характеристикой БКВ [38].

Таблица 3.22

**Свойства битумно-каучуковых вяжущих
с добавкой модифицированного этиленпропиленового каучука**

Показатель	Вяжущее				
	Битум марки БНД 60/90	Битум +2 % полимера 1А	Битум +4 % полимера 1А	Битум +2 % полимера 1В	Битум +4 % полимера 1В
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	86	38	31	31	29
Пенетрация при 0 °С, 0,1 мм	25	18	11	11	10
Температура размягчения, °С	51	62	67	67	73
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-17	-25	-31	-29	-38
Температура растрескивания по методу БашНИИ НП, °С	-31	-37	-41	-39	-50
Растяжимость, при 25 °С, см	69	40	32	36	30
Растяжимость, при 0 °С, см	3,4	3,5	4,7	3,7	5,7
Индекс пенетрации	+0,4	+0,7	+0,9	+1,0	+1,1

Асфальтобетоны типа Г на БКВ отличаются весьма высокими показателями тепло-, трещино- и водостойкости, лучшими, чем у асфальтобетонов на битуме и ПБВ с добавками ДСТ (табл. 3.23).

Таблица 3.23

Свойства асфальтобетонов на битумно-каучуковых вяжущих

Показатель	Вяжущее					Требования ГОСТ 9128-97 к асфальтобетону I
	БНД 60/90					

		+2% 1A	+4% 1A	+2% 1B	+4% 1B	марки для IV дорожно-климатической зоны
Прочность при сжатии, МПа, при температуре: 50 °С	1,8	2,4	2,6	2,6	3,1	Не менее 1,6
20 °С	6,7	5,8	6,9	5,7	5,8	Не менее 2,5
0 °С	12,1	17,4	12,4	11,5	12,0	Не выше 13,0
Водонасыщение, % по объему	5,8	4,1	4,0	3,8	3,5	1,5 –4,0
Коэффициент водостойкости	0,83	1,05	1,1	1,1	1,1	Не менее 0,85
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении	0,72	1,1	1,1	1,1	1,1	Не менее 0,75
Температура растрескивания асфальтобетона, °С	–29	–36	–42	–38	–47	Не норм.

Рассмотрение свойств БКВ и асфальтобетонов на их основе показывает [6, 12, 38, 45 – 48, 53, 56, 63, 89]:

1. При получении БКВ добавки каучуков вводят в битум в виде раствора в углеводородных растворителях или маслах. Введение каучука в виде раствора позволяет снизить расход каучука до 2,0 – 2,5 % по массе.

2. Добавки каучука в битум значительно улучшают его растяжимость и эластичность при низких температурах, и адгезионные свойства, повышают тепло- и трещиностойкость, устойчивость к старению и усталостную долговечность.

Битумно-каучуковые вяжущие, приготовленные с добавкой каучука без пластификатора, имеют повышенную теплоустойчивость. Вяжущие с добавками каучука и пластификатора характеризуются повышенными показателями деформативности при низких температурах и трещиностойкости.

3. Применение добавок каучуков позволяет улучшить весь комплекс физико-механических свойств асфальтобетона – повысить прочность, деформационную устойчивость, трещиностойкость, водостойкость, морозостойкость и усталостную долговечность.

4. Добавки каучуков в битуме в количестве 2 – 3 % по массе рекомендуются для устройства покрытий дорог с умеренным движением, добавки каучука 5 – 7 % – для дорог с тяжелым и интенсивным движением.

В США, Канаде, Австралии БКВ применяют для устройства тонких слоев износа на асфальтобетонных дорожных и аэродромных покрытиях. Стоимость БКВ примерно на 50 % выше стоимости битума, срок службы покрытий возрастает примерно в два раза [1, 12, 86].

3.4. Свойства полимерно-битумных вяжущих на основе «Каудест-Д»

ФГДУП «Омский СоюздорНИИ» выполнены исследования и разработана нормативно-техническая и технологическая документация на производство ПБВ с использованием полимерной композиции «Каудест-Д» (улучшенный) [15, 17, 71, 73, 74].

Полимерно-битумные вяжущие получают введением добавки в нагретый до рабочей температуры битум с последующим принудительным перемешиванием. «Каудест-Д» при нормальной температуре представляет собой желеобразную массу и дозируется в битум при температуре окружающей среды. «Каудест-Д» хорошо совмещается с битумами разной природы и способен обеспечить ПБВ необходимый комплекс свойств.

По сравнению с дорожными битумами ПБВ имеют ряд преимуществ: более низкую температуру хрупкости, более высокую растяжимость, особенно при температуре 0 °С, и эластичность. Технические требования к ПБВ приведены в табл. 3.24 [74].

Таблица 3.24

Технические требования ТУ 5718-011-01393728-96 к ПБВ на основе «Каудест-Д»

Показатель	Вяжущее					Метод испытания
	ПБВ 200/300	ПБВ 130/200	ПБВ 90/130	ПБВ 60/90	ПБВ 40/60	
Глубина проникания иглы, 0.1мм,						По ГОСТ

при температуре: 25 °С	201-300	131-200	91-130	61-90	41-60	11501
0 °С, не менее	60	40	35	28	22	
Температура раз- мягчения, °С, не ниже	40	44	47	50	54	По ГОСТ 11506
Температура хруп- кости, °С, не выше	-30	-28	-25	-20	-15	По ГОСТ 11507
Растяжимость, см, при температуре: 25 °С, не менее 0 °С, не менее	85 45	85 45	85 25	75 20	65 15	По ГОСТ 11505
Эластичность, %, при температуре: 25 °С, не менее 0 °С, не менее	80 40	80 40	80 40	75 35	75 35	По ГОСТ Р 52056
Изменение темпе- ратуры размягчения после прогрева, °С, не более	7	6	6	5	5	По ГОСТ 18180, ГОСТ 11506
Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	220	230	230	По ГОСТ 4333
Однородность	Однородно					По ГОСТ Р 52056
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу №2					По ГОСТ 11508 (метод А)

Полимерасфальтобетон на ПБВ имеет повышенную трещиностойкость по сравнению с асфальтобетоном на битуме. В г. Омске построены опытные участки дорожных покрытий из полимерасфальтобетона (ПАБ). Участок покрытия проезжей части моста через реку Омь построен из полимерасфальтобетонной смеси типа Б, включающей в качестве вяжущего битум БНД 60/90 с 6 % «Каудест-Д».

Для сравнения заложен контрольный участок из асфальтобетонной смеси типа Б на битуме БНД 60/90. Анализ данных табл. 3.25 показывает, что после окончания строительства показатель трещиностойкости R/E для ПАБ примерно в 1,6 раза, а через год эксплуатации в 2,5 раза больше, чем для асфальтобетона (АБ), что является важным преимуществом ПАБ [15].

Таблица 3.25

**Физико-механические свойства полимерасфальтобетона
и асфальтобетона**

Показатель	По окончании строительства		Через год эксплуатации	
	ПАБ	АБ	ПАБ	АБ
Средняя плотность т/м ³	2,43	2,40	2,42	2,37
Водонасыщение, %, по объему	2,5	1,5	2,4	2,7
Предел прочности при сжатии, МПа: при 20 °С	3,3	3,4	3,9	4,6
	50 °С	1,3	1,3	1,5
Показатель трещи- нотойкости (R/E)·10 ⁴	1,41	0,9	1,4	0,6
Коэффициент водо- стойкости	0,98	0,95	0,90	0,85

Свойства ПБВ на основе битумов различных марок и типа структуры с добавкой «Каудест-Д» изучены в СибАДИ [57]. Вяжущие получали в лабораторном реакторе при температуре 130 – 150 °С (в зависимости от марки битума) и продолжительности перемешивания 1 ч. Количество добавки в ПБВ составляло от 2 до 6 % от массы битума.

В табл. 3.26 приведены свойства ПБВ, содержащих 3 % добавки «Каудест-Д». Полимерная добавка оказывает значительный пластифицирующий эффект на битум. Повышаются P_{25} и P_0 , несколько снижается T_p , значительно понижается T_{xp} , увеличивается растяжимость и эластичность. Индекс пенетрации $ИП$ и коэффициент структуры несколько понижаются.

Таблица 3.26

Свойства ПБВ с добавками «Каудест-Д» и комплексной

Показатель	Вяжущее				
	БНД 60/90	БНД 60/90 + 3 % Каудест	БНД 90/130	БНД 90/130 + 3 % Каудест	БНД 90/130 + 3 % Каудест

+ 3 % АПП

Глубина проникания иглы, 0,1мм, при температуре:					
25 °С	69	90	102	120	108
0 °С	30	42	26	48	44
Растяжимость, см, при температуре:					
25 °С	40	100	70	100	60
0 °С	10	26	6	25	17
Температура размягчения, °С	49	46	45	42	50
Температура хрупкости, °С	-17	-28	-18	-32	-30
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	5	5	5	6	3
Индекс пенетрации	-0,6	-0,8	-0,8	-0,9	+0,7
Интервал работоспособности, °С	66	74	63	74	80
Эластичность, %, при температуре:					
25 °С	-	75	-	81	80
0 °С	-	40	-	43	65
Коэффициент структуры	1,65	0,74	0,90	0,74	1,33
Сцепление с песком	№ 3	№ 3	№ 3	№ 3	№ 2
Однородность		Выдерживает по контрольному образцу: Однородно			

Полимерно-битумные вяжущие по сравнению с битумами имеют более высокие деформативные свойства при низких температурах, более широкий интервал работоспособности за счет понижения температуры хрупкости. Однако адгезионные свойства битумов добавка «Каудест-Д» не улучшает. Рассмотрение эксплуатационных свойств ПБВ показало, что рекомендуемая рациональная дозировка «Каудест-Д» составляет 3 – 4 % от массы битума.

С целью повышения теплоустойчивости и адгезионных свойств ПБВ на основе «Каудест-Д» определены свойства битума марки БНД 90/130, модифицированного комплексной добавкой, включающей «Каудест-Д» и АПП. Содержание «Каудест-Д» составляло 3 %, АПП – от 1 до 4 % по массе.

Полимерно-битумное вяжущее, содержащее 3 % «Каудест-Д» и

3 % АПП, характеризуется лучшим комплексом свойств по сравнению со свойствами ПБВ на основе «Каудест-Д» (см. табл. 3.26). Сочетание двух полимерных добавок в вяжущем усиливает процессы структурообразования и улучшает его физико-механические свойства – теплоустойчивость, устойчивость к старению, адгезию к каменным материалам.

Полимерасфальтобетон на ПБВ с комплексной добавкой имеет более высокую морозостойкость по сравнению с полимерасфальтобетоном с добавкой «Каудест-Д» и асфальтобетоном на битуме БНД 90/130 (рис. 3.20).

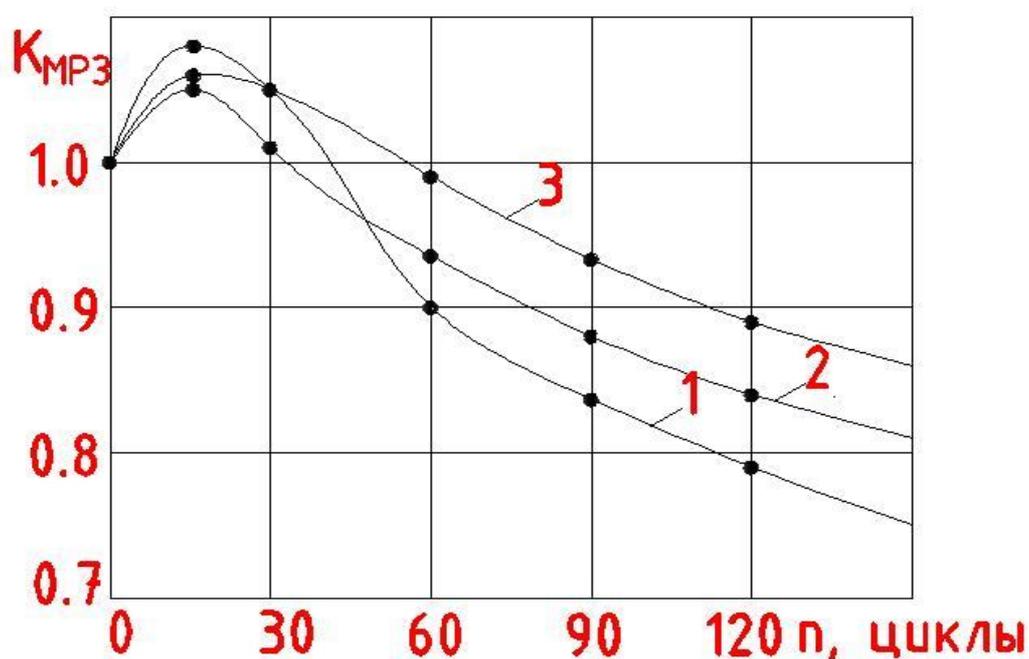


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента морозостойкости от количества циклов замораживания-оттаивания асфальтобетона типа Б на битуме марки БНД 90/130 (1) и полимерасфальтобетонов с добавками «Каудест-Д» (2) и комплексной (3)

Полимерасфальтобетон на ПБВ с комплексной добавкой имеет более высокие показатели прочности при 20 и 50 °С, сцепления при сдвиге, меньшие значения модулей упругости и прочностей на сжатие при 0 °С и отрицательных температурах (табл. 3.27, рис. 3.21). Низкие значения коэффициентов теплоустойчивости указывают на повышенную термостабильность такого асфальтобетона.

Таблица 3.27

**Физико-механические свойства асфальтобетона типа Б
и полимерасфальтобетонов**

Показатель	БНД 90/130	Вяжущее БНД 90/130 +3% “Каудест- Д”	БНД 90/130 +3% «Кау- дест-Д» +3% АПП	Требование ГОСТ 9128-97 к асфальтобе- тону типа Б марки I для II и III дорожно- климатических зон
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:				
50 °С	1,6	1,35	2,55	Не менее 1,2
20 °С	3,7	2,8	5,7	Не менее 2,5
0 °С	10,8	6,25	8,45	Не более 11,0
Предел прочности на растяжение при расколе при 0 °С, МПа	5,92	4,25	4,9	3,5 – 6,0
Сцепление при сдвиге при 50 °С, МПа	0,39	0,43	0,47	Не менее 0,37
Остаточная пористость, % по объему	2,86	2,69	2,65	2,5 – 5,0
Водонасыщение, % по объему	2,15	1,97	1,76	1,5 – 4,0
Коэффициент водостойкости	0,92	0,95	1,0	Не ниже 0,90
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении	0,76	0,82	0,93	Не ниже 0,85
Коэффициент теплоустойчивости:				
R_{20}/R_{50}	2,31	2,07	2,23	Не норм.
R_0/R_{50}	6,75	4,57	3,31	То же

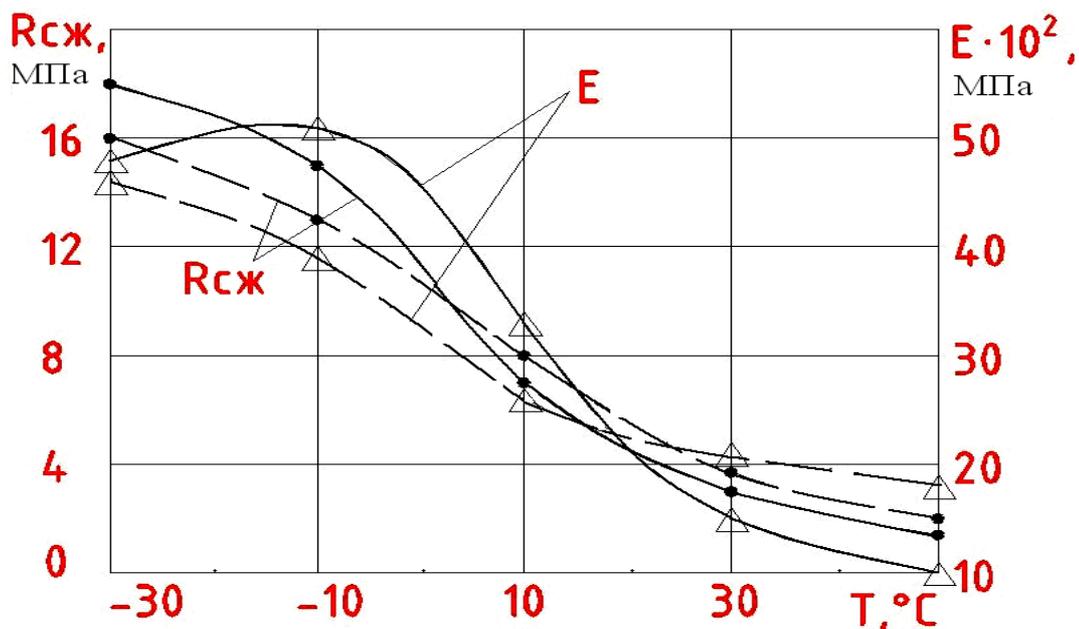


Рис. 3.21. Зависимость прочности и модуля упругости от температуры асфальтобетона типа Б на битуме БНД 90/130 (—) и полимерасфальтобетона с комплексной добавкой (---)

Асфальтобетонные покрытия с применением модификатора «Каудест-Д» были обследованы в Омской области на федеральной автомобильной дороге Омск-Челябинск, а также на автодороге Троицкое-Чукреевка [45].

На основании результатов визуального осмотра участков покрытий с применением «Каудест-Д» и смежных на традиционном битуме, а также лабораторных испытаний вырубок из покрытий установлено: применение «Каудест-Д» не позволило уменьшить процесс образования трещин на новых и отремонтированных покрытиях. Отобранные вырубki показали, что асфальтобетон на ПБВ характеризуется более высокой прочностью и теплостойкостью, чем традиционный асфальтобетон. Однако установлена недостаточная водостойкость асфальтобетонов при длительном водонасыщении, как с применением «Каудест-Д», так и битума.

Результаты обследования покрытий на ПБВ с применением «Каудест-Д» позволили сделать вывод, что применение указанного модификатора целесообразно с обязательным применением добавок поверхностно-активных веществ.

3.5. Применение резиновой крошки для улучшения качества битумов и асфальтобетонов

Проблема повышения качества битумов и асфальтобетонов является одной из приоритетных в дорожной отрасли России и зарубежных стран. Качество битума в значительной степени определяет качество и сроки службы дорожных асфальтобетонных покрытий, поскольку все характерные особенности свойств асфальтобетона как термопластичного материала определяются свойствами битума [1, 2, 4, 7, 12, 65 – 68].

Сопоставительные исследования эффективности разных способов модификации битумов показали, что перспективным направлением модификации битумов является использование добавок резиновой крошки. Преимуществами применения резины в качестве модификатора битумов являются [65 – 68, 82]:

- низкая стоимость модификатора, т.к. стоимость резиновой крошки (РК) в среднем в 5 – 10 раз ниже стоимости каучуков и полимерных добавок типа СБС, «Каудест – Д» и др.;

- высокое качество получаемых модифицированных битумов, не уступающее качеству битумов, модифицированных синтетическим каучуком;

- экологическая целесообразность организации широкомасштабной утилизации изношенных автомобильных шин и других отходов резинотехнических изделий (РТИ).

Резиновую крошку получают переработкой изношенных автомобильных шин и других отходов РТИ. Наиболее многотоннажным ресурсом изношенной резины являются автомобильные шины. Их утилизация представляет серьезную экологическую проблему во многих странах [67, 68]. В России ежегодно выходит из строя более 1,2 млн т шин. Перерабатывается около 250 тыс. т в год, 220 – 230 тыс. т используется на получение регенерата и около 30 тыс. т – для целей гидроизоляции. Ежегодный объем изношенных шин в США составляет более 4 млн т, в Бразилии – около 45 млн штук. Использование изношенных шин представляет интерес не только для стран с большим количеством автомобилей на единицу площади территории (США, Великобритания, Германия, Япония) – это проблема мирового масштаба.

Возможность использования РК для модификации битумов и асфальтобетонов известна давно и развивается двумя способами [1, 7, 12, 68, 82]:

1. «Сухая» технология предусматривает введение РК в минеральный материал до его объединения с битумом. Количество РК (частицы мельче 1 мм) должно составлять 1,5 – 3 % от массы минеральных материалов. РК не подвергается деструкции, создает в асфальтобетоне развитую систему «центров эластичности», способствует улучшению его свойств [1, 7]. Однако при использовании РК в виде наполнителя асфальтобетона не утилизируются ценные свойства самого каучука, входящего в состав резин.

2. Более эффективна «мокрая» технология – перевод резины в растворимое состояние в среде битума или гудрона. По такой технологии получают резинобитумные вяжущие (РБВ), а также битумы, химически модифицированные резиновой крошкой (БХМРК) [1, 7, 11, 12, 67, 68, 82].

Традиционная технология получения гомогенного РБВ предусматривает механическое перемешивание РК (от 5 до 30 % масс.) с битумом (гудроном, асфальтом деасфальтизации или их смесями) при температурах 150 – 250 °С в течение определенного времени (от 30 мин до 24 ч) в присутствии ПАВ или пластификаторов. В качестве пластификаторов используют нефтяные гудроны, тяжелые экстракты селективной очистки масляных фракций, сланцевое масло, каменноугольные тяжелые масла и др. Процесс набухания резиновой крошки в битуме показан на рис. 1.3 [82].

Важнейшими факторами, определяющими качество РБВ, являются: температура и продолжительность получения РБВ; химический, фракционный состав РК; марка, групповой химический состав и содержание битума в вяжущем; вид пластификатора; пребывание РБВ при технологических температурах после приготовления; состояние поверхности РК [7, 12, 68, 82]. Резину измельчают валковым, упругодеформационными методами и методом измельчения при температурах жидкого азота.

Технологические параметры процесса получения РБВ зависят от типа каучука, входящего в состав РК, вида пластификатора. При получении РБВ одновременно протекают процессы набухания и пластификации резины, а также деструкции пространственной сетки резин, при этом разрушаются связи с сажевым наполнителем и в самих каучуках.

Температура деструкции различных резин неодинакова. Например, у камерных резин температура деструкции равна 93 °С, у протекторных – 208 °С, а у диафрагменных – 230 °С [7]. Улучшение качества РБВ будет достигнуто в том случае, если РК будет пластифицирована при минимальной степени деструкции. Если пластификация РК осуществляется за счет смол и высокомолекулярных ароматических углеводородов битума, заметного улучшения низкотемпературных свойств РБВ не наблюдается, так как эти углеводороды стеклуются при высоких температурах. При пластификации РК парафинонафтеновыми углеводородами возможно улучшение низкотемпературных свойств РБВ. Однако протекторные и диафрагменные резины имеют большее химическое сродство к ароматическим углеводородам. Поэтому процесс набухания, пластификации и деструкции таких резин проходит быстрее в битумах и нефтяных остатках с более высоким содержанием ароматических компонентов (масел, смол, асфальтенов) [7].

При температурах выше 230 °С в РК, введенной в битум, преобладают деструктивные процессы, которые в зависимости от продолжительности и температуры могут привести к полной деструкции резины. При этом образуются низкокипящие углеводороды с температурой кипения 150 – 350 °С. В этом случае сажа и неорганические компоненты резин играют роль наполнителя, а низкомолекулярные продукты деструкции резин являются разжижителями битума. Поскольку деструкция резин протекает по свободно-радикальному механизму, это вызывает также деструкцию компонентов битума, приводящую к изменению качества битума в сторону ухудшения его свойств.

Свойства РБВ зависят также от состояния поверхности РК. При измельчении резины при температурах жидкого азота частицы резины имеют совершенно гладкую поверхность, что отражается на скорости ее набухания и пластификации в компонентах битума. Резиновая крошка, измельченная упругодеформационным методом, имеет более рыхлую структуру поверхности частиц, что способствует более быстрому ее набуханию в компонентах битума. Механоактивационный способ получения РК высокой дисперсности и пористой структуры разработан в СибАДИ [61].

Новая технология получения БХМРК разработана в США [68], а в России запатентована химическая технология получения вяжущих БИТРЭК [11, 67]. Технология основана на добавлении в смесь битума

с РК (5 – 10 % по массе) специальных реагентов-катализаторов, определенным образом регулирующих радикальные процессы деструкции и сшивки каучуковых цепей резины и высокомолекулярных компонентов битума. В результате специфической ступенчатой полимеризации частицы резины объединяются как между собой, так и с высокомолекулярными компонентами битума в гетерогенную, армирующую, полимерную пространственную структуру с помощью химических связей. Стабильность всей дисперсной системы, высокую и долговременную адгезию вяжущего обеспечивают полярные молекулярные группы, введенные в большом количестве в структуру материала при его приготовлении. Вяжущее устойчиво к сегрегации РК и воздействию высоких (до 250 °С) технологических температур.

Многочисленные отечественные и зарубежные исследования и опыт применения РБВ и БХМРК показывают, что модифицированные вяжущие имеют более высокие эксплуатационные свойства по сравнению с традиционными битумами. Асфальтобетоны на РБВ и БХМРК характеризуются повышенной износо- и теплостойкостью, устойчивостью к старению, меньшей жесткостью, хорошей звукопоглощающей и фрикционной способностью, устойчивы к действию воды, замораживанию – оттаиванию.

3.5.1. Свойства резинобитумных вяжущих, полученных термомеханической пластификацией резиновой крошки

В настоящее время существует целый ряд технологий получения РБВ: на основе битумов, гудронов, асфальтов деасфальтизации и РК из обработанных автомобильных шин, отходов РТИ.

Опытная партия РБВ была получена в окислительном кубе Ново-Уфимского НПЗ [7]. Окислительный куб был дооборудован центробежным насосом, с помощью которого происходило циркуляционное перемешивание композиции с продувкой ее воздухом. Соотношение компонентов (РК: асфальт деасфальтизации) по массе составляло 1:9. Продувка воздухом осуществлялась в течение 4 – 5 ч при 230 °С, перемешивание центробежным насосом – 2 ч. Резинобитумное вяжущее имело $P_{25} = 106 \cdot 0,1$ мм, $T_p = 44$ °С, $T_{xp} = -10$ °С.

Вторая опытная партия РБВ была получена в битумоплавильном резервуаре из смеси гудрона и асфальта деасфальтизации. Содержание РК составляло 10 % масс. Продолжительность приготовления при циркуляционном перемешивании составляла 21 ч при температуре 230 °С. Вяжущее имело следующие свойства: $\Pi_{25} = 132 \cdot 0,1$ мм, $T_p = 42$ °С, $T_{xp} = -22$ °С.

Полученные РБВ имели более высокие показатели тепло- и трещиностойкости, чем у битумов, полученных из того же сырья, но без добавок РК.

В работе [12] отмечается, что технологические параметры растворения РК зависят от типа каучука, входящего в состав резины, и вида пластификатора. Рекомендовано при термомеханической пластификации резины использовать поверхностно-активные вещества, например, смачиватель ОП-7 или сульфитно-дрожжевую бражку (СДБ). Процесс термомеханической пластификации изношенной резины протекает следующим образом. При совместной термомеханической обработке измельченная резина набухает в масляных фракциях битума (гудрона), что ослабляет межмолекулярные связи в резине. Далее, в условиях продолжающихся подводе тепла и механических воздействий происходит разрыв по этим ослабленным связям, т.е. девулканизация резины с образованием каучукового вещества, которое структурирует битум (гудрон).

По мере увеличения содержания резиновой крошки резинобитумные смеси всё больше приближаются по физико-механическим свойствам к каучуковым материалам.

Данные о свойствах вяжущих, полученных при совмещении резиновой крошки (20 %) с нефтяным гудроном при температуре 220 – 230 °С (длительность термомеханической обработки 4 ч), приведены в табл. 3.28 [12].

Скорости растворения и девулканизации зависят от влажности резиновой крошки и способа ее введения. Влажная крошка в нагретом гудроне растворяется быстрее, чем сухая, по-видимому, вследствие разрыва структурных связей резины под давлением паров воды. Рекомендуется проводить обработку гудронов, содержащих растворенную (девулканизированную) резиновую крошку, введением серы при повышенной температуре и в присутствии ускорителей вулканизации, как мочевины и ее производные, окиси: Mg, Zn, Pb или гидрат окиси

кальция (известь). При этом получают резинобитумные вяжущие с широким интервалом работоспособности (70 – 80 °С), улучшенными показателями температуры хрупкости, глубины проникания иглы при 0 °С и растяжимости при 0 °С.

Таблица 3.28

Свойства резинобитумного вяжущего

Вяжущее	Температура размягчения, °С	Глубина проникания иглы при		Температура хрупкости, °С	Интервал работоспособности, °С	Растяжимость при 0 °С, см
		25 °С	0 °С			
Исходный гудрон	33,3	300	99	-23	56,3	100,0
Гудрон с 20 % резиновой крошки	36,3	167	69	-20	66,0	15,8
Исходный гудон	28,0	300	250	-21	49,0	100,0
Гудрон с 20 % резиновой крошки	32,5	215	107	-22	55,5	29,4

В СибАДИ изучены свойства РБВ на основе вязких дорожных битумов Омского и Ачинского НПЗ, вулканизированной РК из отходов РТИ и эбонитовой РК [23].

Резинобитумные вяжущие получали в реакторе с лопастной мешалкой при температуре 190 – 200 °С и длительности термомеханической обработки до 5 ч следующими способами: 1) термомеханической пластификацией РК; 2) предварительным набуханием РК в пластификаторе – минеральном масле; 3) термомеханической пластификацией РК в присутствии водяного пара; 4) термомеханической пластификацией РК в присутствии водяного пара и пластификатора С – 3. Содержание РК составляло 6, 5 % от массы битума.

Данные рис. 3.22 показывают, что при увеличении продолжительности термомеханической пластификации (способ 1) повышаются вязкость, пластичность при низких температурах, теплоустойчивость, трещиностойкость и эластичность вяжущего.

Термомеханическая пластификация РК в битуме с предварительным набуханием РК в масле в присутствии водяного пара и суперпластификатора С-3 позволила получить РБВ с еще более высокими эксплуатационными свойствами (табл. 3.29).

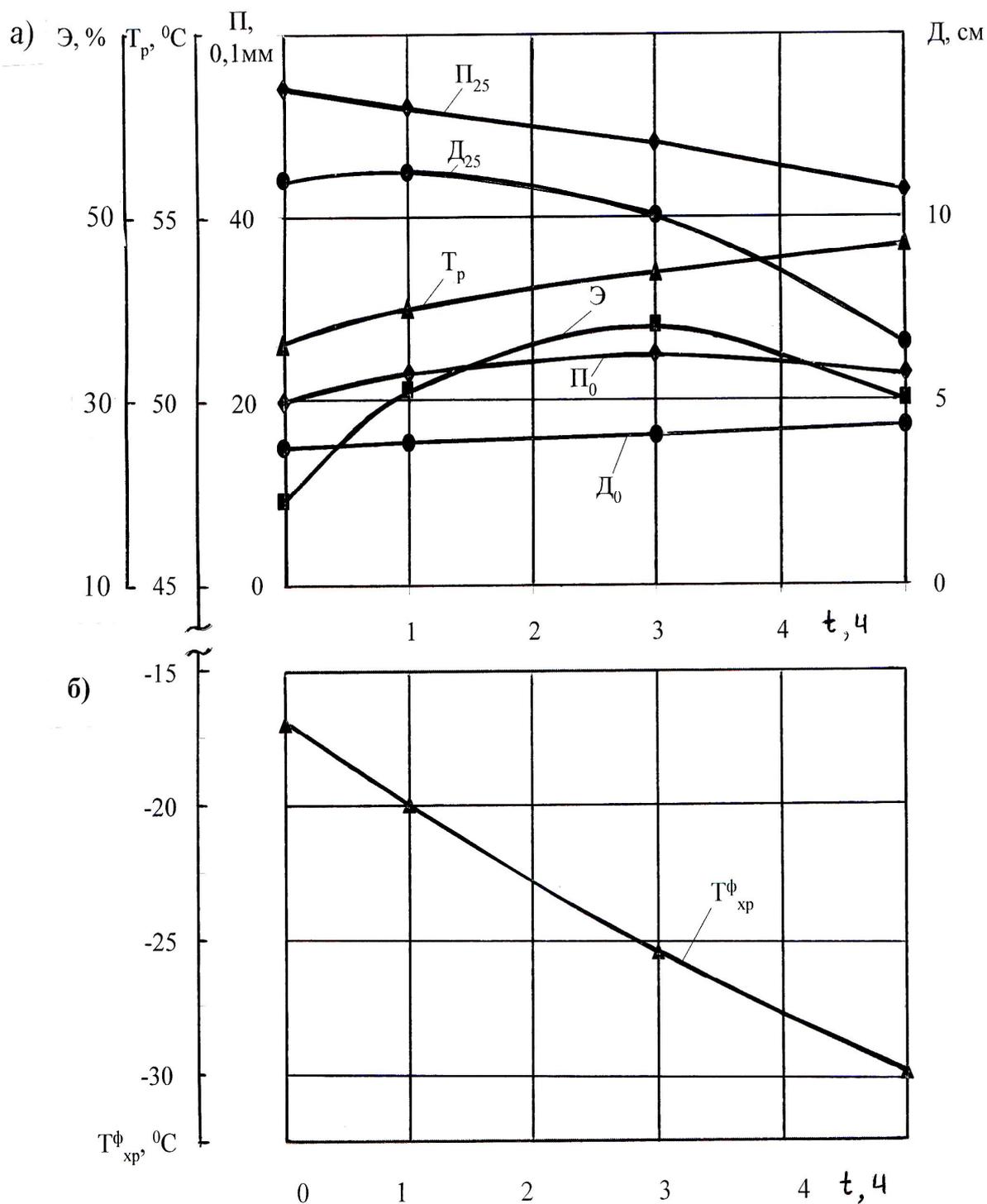


Рис. 3.22. Изменение свойств битума марки БН 60/90 Ачинского НПЗ, модифицированного РК в зависимости от продолжительности растворения (способ I)

Таблица 3.29

Свойства РБВ и битума

Показатель	БН 60/90	Способ получения РБВ			
		1	2	3	4
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре:					
25 °С	72	48	158	45	57
0 °С	18	25	78	23	28
Температура размягчения, °С	45	54	45	59	59
Температура хрупкости, °С	-15	-23	-28	-24	-26
Эластичность, %, при 25 °С	-	34	38	36	45

Получение относительно однородного РБВ на основе вулканизированной РК требует применения специальных пластификаторов и длительного принудительного перемешивания компонентов. Резиновая крошка эбонитового производства достаточно эффективно совмещается с битумом при температуре 160 – 180 °С без существенных технологических трудностей. Свойства РБВ на основе битума марки БНД 60/90, резиновой крошки из отходов РТИ и эбонитовой показаны на рис. 3.23.

Испытания асфальтобетонов различных типов структуры на РБВ показали, что для них характерны повышенные деформативные свойства при отрицательных температурах, достаточно высокие (по сравнению с асфальтобетонами на битумах) показатели водо- и морозостойкости, теплостойкости и устойчивости к старению [23]. Физико-механические свойства песчаного асфальтобетона типа Д приведены в табл. 3.30 и 3.31.

Асфальтобетоны на РБВ при отрицательных температурах характеризуются меньшими модулями упругости, большими величинами

относительного удлинения, предельной и удельной деформацией. Такие асфальтобетоны имеют большую деформативную способность, а следовательно, повышенную трещиностойкость по сравнению с асфальтобетоном на битуме. Асфальтобетоны на РБВ характеризуются более высокими показателями теплоустойчивости, водо- и морозостойкости (табл. 3.30).

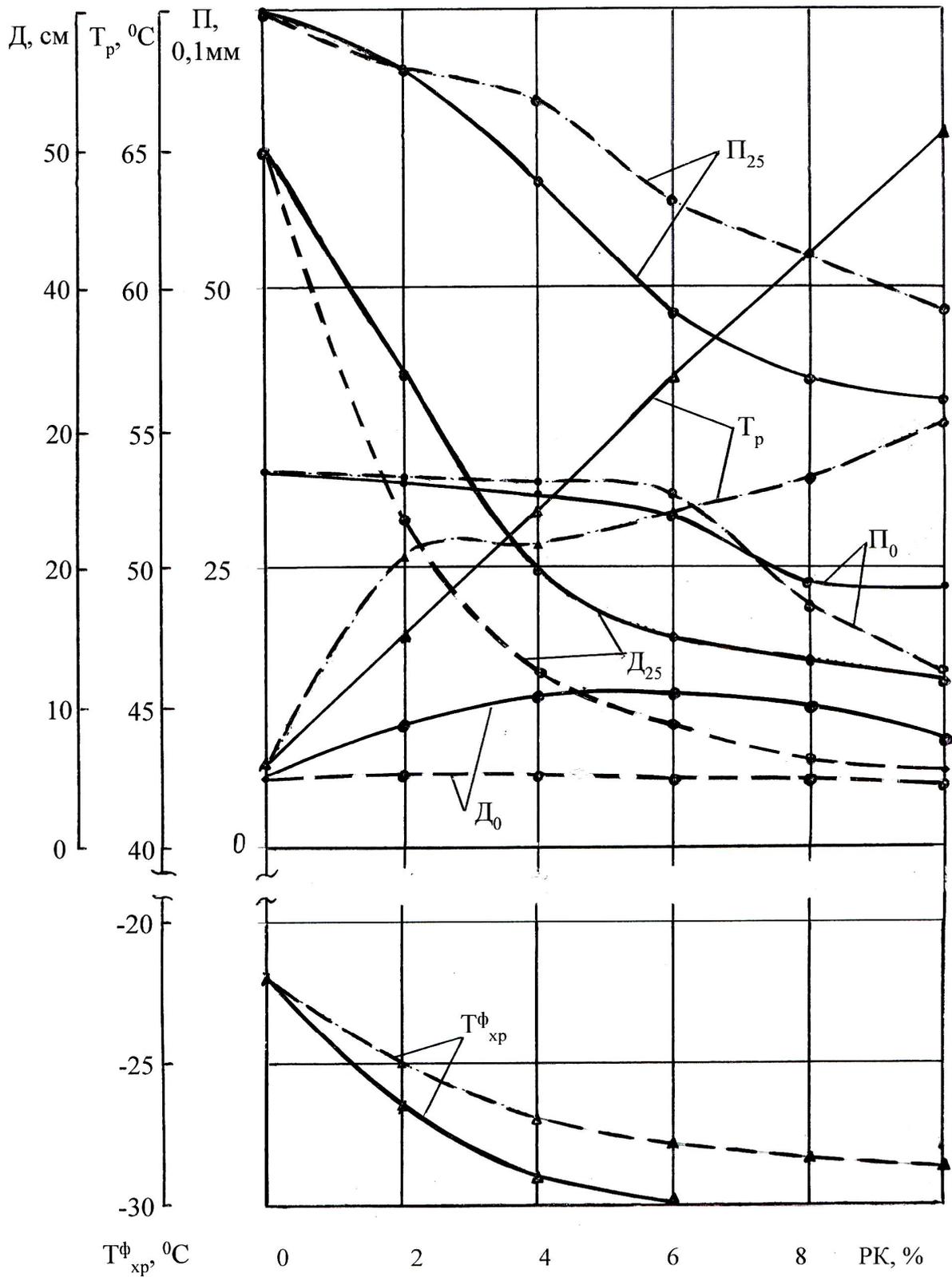


Рис. 3.23. Изменение свойств битума марки БНД 60/90 Омского НПЗ в зависимости от содержания резиновой крошки эбонитовой (—), из отходов РТИ (---)

**Физико-механические свойства песчаного асфальтобетона
типа Д на битуме БНД 60/90 и РБВ**

Показатель	БНД 60/90	Вяжущее РБВ с РК эбонитовой	РБВ с РК из отходов РТИ
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:			
20 °С	2,45	3,0	2,9
50 °С	0,7	1,2	1,3
0 °С	6,5	7,6	7,4
-15 °С	10,8	9,9	9,5
-30 °С	19,7	18,0	16,5
Коэффициент водостойкости	0,98	1,0	1,0
Коэффициент длительной водостой- кости	0,70	0,78	0,77
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре:			
20°С	0,46	0,53	0,54
0 °С	2,70	3,40	3,15
-20°С	4,76	4,25	3,70
Водонасыщение, % по объему	2,01	2,13	2,32
Коэффициент морозостойкости после 100 циклов замораживания- оттаивания	0,70	0,84	0,81

В асфальтобетонах на РБВ циклические напряжения, возникающие в стенках пор при периодически повторяющихся замораживаниях и оттаиваниях, носят в связи с повышенной эластичностью структурных связей преимущественно упругий характер и вызывают обратимые деформации. В обычном асфальтобетоне связи между структурными элементами при отрицательных температурах становятся жесткими, а иногда и хрупкими. Часто чередующиеся замораживания и оттаивания могут приводить к хрупким разрушениям и появлению микротрещин. Поэтому асфальтобетон повышенной пластичности при отрицательных температурах имеет более высокую морозостойкость.

Опытные работы по изготовлению асфальтобетонной смеси с эбонитовой РК были проведены в Кемеровской области. РБВ получали в рабочем битумном котле, оборудованном механической мешалкой, при температуре 160 – 170 °С и продолжительности перемеши-

вания в течение 1 ч. Асфальтобетонная смесь типа Б хорошо укладывалась и уплотнялась. Показатели прочности асфальтобетона с РК при 20 и 50 °С были в 1,5 – 2 раза выше, а прочность при 0 °С – в два раза ниже, чем у обычного асфальтобетона.

Таблица 3.31

**Деформативные свойства асфальтобетона типа Д
на битуме БНД 60/90 и РБВ**

Показатель	Вяжущее	
	БНД 60/90	РБВ с РК из отхо- дов РТИ
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре:		
0 °С	7,9	7,4
–10 °С	10,2	9,7
–20 °С	12,9	12,2
Модуль упругости статический, МПа, при температуре:		
0 °С	1380	1050
–10 °С	2780	1840
–20 °С	4800	4000
Относительное удлинение при температуре:		
0 °С	0,0057	0,0076
–10 °С	0,0035	0,0055
–20 °С	0,0025	0,0032
Предельная деформация при изгибе, мм, при температуре:		
0 °С	2,15	2,46
–10 °С	1,64	1,98
–20 °С	0,63	0,99
Удельная деформация, мм/Н, при температуре:		
0 °С	0,0012	0,0015
–10 °С	0,00044	0,00068
–20 °С	0,00036	0,00049

В лаборатории университета Сан Пауло (Бразилия) было изучено эксплуатационное поведение трех видов горячих асфальтобетонов: в двух использовались различные содержания РК и сланцевого масла. Состав М 2 содержал: битум АС 40 + 12 % резины + 10 % сланцевого масла. Состав М3 содержал: битум АС 40 + 20 % резины + 15 % сланцевого масла. Свойства асфальтобетонов сравнивались традиционным горячим асфальтобетоном М 1 на битуме АС 40. Модифицированные

асфальтобетоны имели прочность при расколе при 25 °С на 50 % выше, а модули упругости ниже, чем у асфальтобетона М1. Это указывает, что добавление РК и пластификатора делает материал более эластичным [68].

В работе [82] приведены свойства РБВ, полученных на основе битумов с глубиной проникания иглы (пенетрацией при 25 °С), равной 80 и 120·0,1 мм, РК из отработанных автомобильных покрышек и специальных добавок. Резиновая крошка имела определенный гранулометрический состав, ее содержание в вяжущем составляло 18 – 20 % по массе. Основные эффекты использования РК для модификации битумов заключаются в увеличении вязкости и улучшении термической чувствительности РБВ. В интервале температур от плюс 10 до минус 10 °С модули упругости битума и РБВ имеют близкие значения. При низких отрицательных температурах модуль упругости РБВ на несколько порядков ниже, а при положительных температурах – значительно выше, чем у битума (рис. 3.24).

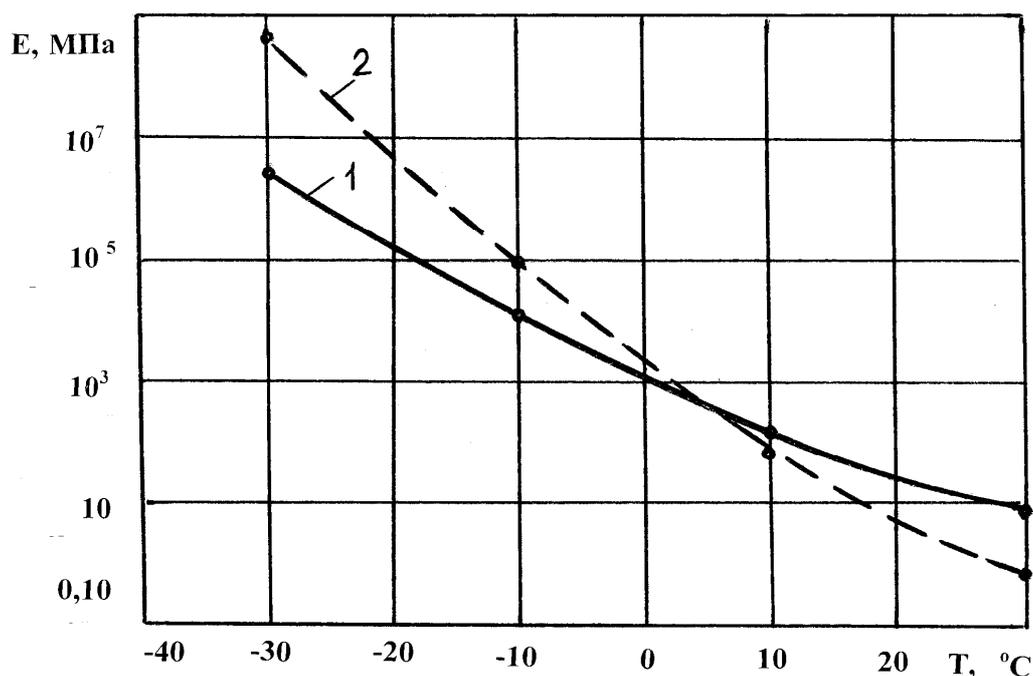


Рис. 3.24. Зависимость модуля упругости РБВ (1) и битума (2) от температуры

Резинобитумные вяжущие менее хрупки при отрицательных температурах, более теплоустойчивы при высоких положительных температурах и более устойчивы к старению (рис. 3.25 и 3.26).

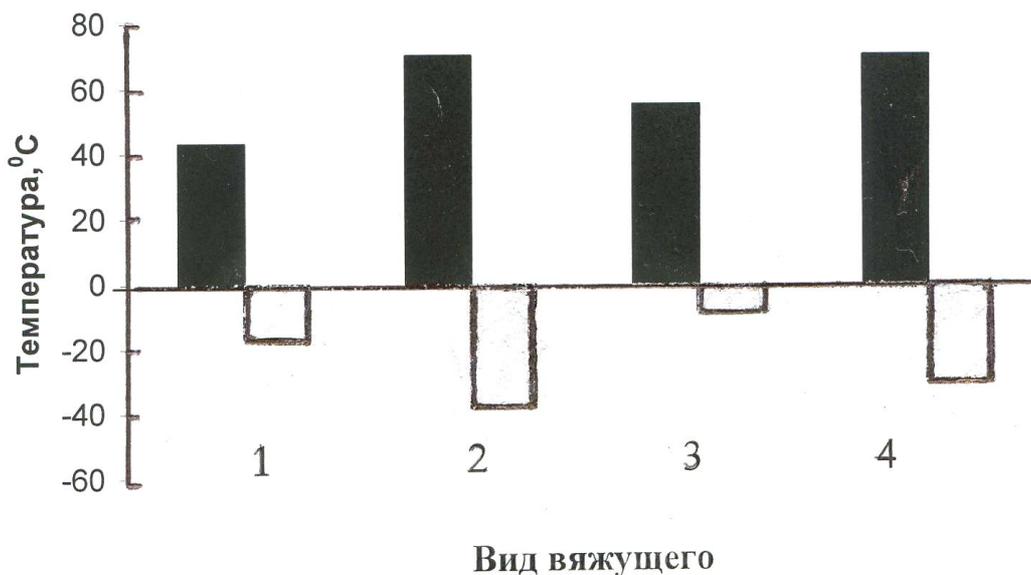
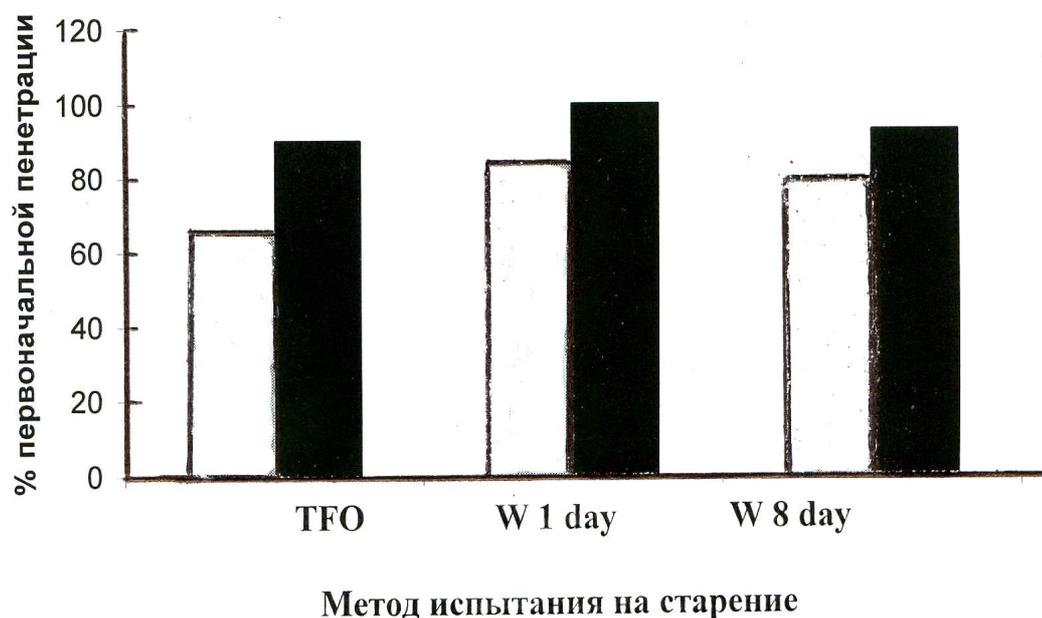


Рис. 3.25. Температура размягчения и хрупкости битумов и РБВ:
 1 – битум с пенетрацией 120·0,1 мм; 2 – РБВ на основе битума с пенетрацией 120·0,1 мм;
 3 – битум с пенетрацией 80·0,1 мм; 4 – РБВ на основе битума с пенетрацией 80·0,1 мм



□ Битум с $P_{25} = 80 \cdot 0,1$ мм ■ Резинобитумное вяжущее

Рис. 3.26. Изменение пенетрации битума и РБВ в процессе старения
 (в печи TFO, в стимуляторе погодных условий W)

В асфальтобетонные смеси (особенно с прерывистым и открытым гранулометрическим составом) рекомендуется добавлять на 1 – 2 % больше РБВ. Повышенный расход РБВ с высокой вязкостью способствует образованию более толстых пленок вяжущего на минеральных зернах, что приводит к повышению усталостной прочности, устойчивости к старению, устойчивости к образованию колеи и трещиностойкости асфальтобетонов (табл. 3.32) [82].

Таблица 3.32

Усталостная прочность и трещиностойкость асфальтобетона

Показатель	Вяжущее			
	Битум с пенетрацией 80·0,1 мм	Битум с пенетрацией 120·0,1 мм	РБВ	ПБВ на основе полимера СБС
Число циклов до разрушения	0,25·10 ⁶	0,33·10 ⁶	9,5·10 ⁶	8,7·10 ⁶
Температура хрупкого разрушения, °С	–10	–18	–30	–33
Количество повторной нагрузки при давлении 540 кПа и температуре 60 °С до образования колеи глубиной 3 мм	200	-	1750	1300

Для повышения работоспособности и сроков службы поверхностных обработок (в том числе на цементобетонных покрытиях) применяют резинобитумное вяжущее (РБВ), получаемое смешением битума с эластомером дорожным.

Для приготовления РБВ используют вязкие битумы марок БНД 60/90, БН 60/90, БНД 90/130, БН 90/130 и эластомер дорожный. Составы РБВ приведены в табл.3.33.

Эластомер дорожный получают девулканизацией резиновой крошки в сланцевом масле термомеханическим способом при температуре 180 – 210 °С и смешением полученного регенерата с 10 – 20 % отвердителя при температуре 160 – 190 °С.

В качестве отвердителя применяют отходы производства полиэтиленового воска и других полимеров. Отвердитель придает регенерату физическое состояние, обеспечивающее транспортирование и складирование материала в упакованном виде. Допускается изготавливать эластомер дорожный и без добавления отвердителя.

Таблица 3.33

Составы резинобитумных вяжущих

Марка РБВ	Битум, % по массе		Эластомер дорожный, % по массе	
	БНД 60/90 или БН 60/90	БНД 90/130 или БН 90/130	ЭД-1	ЭД-2
РБВ-60/90	75 – 90	-	-	10 – 25
РБВ-90/130	-	80 – 90	10 – 20	-

Эластомер дорожный в зависимости от состава приготавливают марок: ЭД-1 (соотношение по массе резиновой крошки и сланцевого масла 50:50) и ЭД-2 (соотношение по массе резиновой крошки и сланцевого масла 40:60). Показатели физико-механических свойств эластомера дорожного должны соответствовать требованиям, приведенным в табл. 3.34.

Таблица 3.34

Свойства эластомера дорожного

Показатель	ЭД-1	ЭД-2
Вязкость регенерата при температуре 60 °С и нагрузке 0,0002 – 0,0003 ГПа, Пз	$1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^3$
Содержание в регенерате частиц крупнее 1,25 мм, %, не более	12	10
Массовая доля золы в регенерате, %, не более	25	22

Показатели физико-механических свойств РБВ, полученных на основе эластомера дорожного, должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 3.35.

Резинобитумные вяжущие применяют во многих странах и регионах (США, Канада, Польша, Швеция, Португалия, Австралия и др.). Температура приготовления, укладки и уплотнения горячих асфальтобетонных смесей должна быть на 10 – 15 °С выше, чем на битуме.

**Технические требования к резинобитумным вяжущим
на основе эластомера дорожного**

Показатель	РБВ 60/90	РБВ 90/130
Глубина проникания иглы, 0,1 мм при температуре:		
25 °С (100 г, 5 с)	60 – 90	90 – 130
0 °С (200 г, 60 с)	20	25
Температура размягчения, °С, не ниже	50	48
Растяжимость, см, не менее, при температуре:		
25 °С	15	20
0 °С	5	6
Температура хрупкости, °С, не выше	–24	–27
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2	
Изменение температуры размягчения после прогрева, 0 °С, не выше	8	8
Температура вспышки, 0 °С, не ниже	220	220

Резинобитумные вяжущие используют при строительстве, ремонте и содержании дорожных покрытий: для приготовления горячих асфальтобетонных смесей; при устройстве стрессопрерывающих мембран по растрескавшемуся покрытию; для устройства слоя износа Микросюрфейсинг совместно с применением стрессопрерывающей мембраны; для устройства покрытия «Скраб Сил» совместно с Микросюрфейсингом; для приготовления горячих асфальтобетонных смесей с прерывистым и открытым зерновым составом при устройстве покрытий с применением промежуточной стрессопрерывающей мембраны [82].

*3.5.2. Свойства битумов, химически модифицированных
резиновой крошкой*

В работе [68] приводятся сравнительные данные по свойствам РБВ и БХМРК, полученным в США. Технология БХМРК позволяет применять для модификации битумы пониженной вязкости. БХМРК по сравнению с РБВ имеют высокую однородность (растворимость 98 %) и стабильность свойств при хранении, характеризуются широким интервалом работоспособности (76 °С) вследствие улучшения низкотемпературных и высокотемпературных реологических свойств.

Вяжущие БХМРК были успешно использованы в различных штатах США с разными погодными условиями для устройства поверхностной обработки дорожных покрытий.

Технология химического совмещения нефтяных битумов с мелкодисперсной РК разработана специалистами ГП «РосдорНИИ» и НПФ «Инфотех». Химическая технология основана на добавлении в смесь битума с РК специальных реагентов-катализаторов, которые регулируют радикальные процессы деструкции и сшивки каучуковых цепей резины и высокомолекулярных компонентов битума. В результате получается однородное и стабильное вяжущее. По такой технологии получают битумно-резиновые экологически чистые композиционные вяжущие (БИТРЭК) [11].

Содержание РК в вяжущих БИТРЭК составляет 5 – 10 % от массы вяжущего. Для приготовления вяжущих используют вязкие дорожные битумы марок БНД и БН по ГОСТ 22245-90 или жидкие дорожные битумы марок МГ и МГО по ГОСТ 11955-82 и мелкодисперсную РК.

Крошку получают из резин общего назначения, в том числе из изношенных автомобильных шин или других РТИ. Крошка должна иметь размеры частиц 0,3 – 0,5 мм и отвечать требованиям ТУ 38.108035-97 «Резина дробленая марок РД 0,5; РД 0,8; РД 1,0; РД 1,2; РД 1,6; РД 2,0; РД 5,0; РД 8,0; РД 10,0».

Выпускаются следующие виды БИТРЭК:

- БИТРЭК (40/ 60 – 200/ 300) – вяжущий материал для приготовления асфальтобетонных смесей, выполнения поверхностных обработок и приготовления эмульсий;

- БИТРЭК-Д – мастичный материал для заделки деформационных швов и трещин бетонных и асфальтобетонных покрытий;

- БИТРЭК-И – мастичный материал для гидроизоляции строительных конструкций; изоляции стальных трубопроводов, изготовления кровельных покрытий.

БИТРЭК выпускаются в соответствии с требованиями ТУ 5718-004-05204776-01 «Резинобитумный композиционный материал. Технические условия». Требования к БИТРЭК даны в табл. 3.36.

Область применения асфальтобетонов на вяжущем БИТРЭК при устройстве верхних слоев покрытий автомобильных дорог для различных дорожно-климатических зон приведена в табл. 3.37.

Таблица 3.36

Технические требования к вяжущим БИТРЭК

Показатель	Вяжущее				
	БИТРЭК 200/300	БИТРЭК 130/200	БИТРЭК 90/130	БИТРЭК 60/90	БИТРЭК 40/60
Глубина проникания иглы ,0,1 мм, при температуре: 25 °С	201-300	131-200	91-130	61-90	41-60
0 °С, не менее	30	25	20	15	10
Температура размягчения, °С, не ниже	40	44	48	52	56
Температура хрупкости, °С, не выше	-32	-28	-24	-20	-16
Растяжимость, см, не менее, при температуре: 25 °С	22	18	14	12	10
0 °С	15	10	8	6	4
Эластичность при 0 °С, %, не менее	30	30	30	30	30
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	6	6	5	5	5
Сцепление с песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2				
Размер неоднородностей, мм, не выше	2	2	2	2	2

Таблица 3.37

Область применения асфальтобетонов на вяжущем БИТРЭК

Дорожно-климатические зоны	Вид асфальтобетона	Марка смеси	Марка вяжущего БИТРЭК
I	Плотный и высокоплотный	I, II	90/130, 130/200, 200/300
II, III	Плотный и высокоплотный	I, II	40/60, 60/90, 90/130
IV, V	Плотный и высокоплотный	I, II	40/60, 60/90

Вязущие БИТРЭК были использованы при производстве асфальтобетонных смесей. Асфальтобетонные смеси на вязущих БИТРЭК применялись при строительстве верхних слоев дорожных покрытий на объектах «Мосавтодора», ТДК Псковской области, ГУ «Дирекция ТДФ Тверской области», ГУ Упрдор «Россия» и др.

Обследование опытных участков асфальтобетонных покрытий показало их значительно лучшее состояние по сравнению с соседними участками, построенными с применением дорожных битумов и полимерно-битумных вязущих на основе термоэластопласта СБС.

Установлено, что применение вязущего БИТРЭК для приготовления асфальтобетонной смеси повышает трещиностойкость, сдвигоустойчивость, модуль упругости и водостойкость асфальтобетона. Асфальтобетон на вязущем БИТРЭК позволяет увеличить межремонтные сроки службы асфальтобетонных покрытий в 2 – 3 раза.

3.5.3. Свойства резиногудроновых вязущих с механоактивированной резиновой крошкой

Резинобитумные вязущие несложно получить на существующих битумных, битумоплавильных установках с незначительной их модернизацией. В настоящее время российские и зарубежные фирмы предлагают высокопроизводительные смесительные установки для получения модифицированных битумов.

Однако широкое применение этой технологии сдерживается технологическими факторами: длительное время приготовления вязущего при высокой температуре с использованием РК из отработанных шин; применение специальных пластификаторов; неоднородность вязущего вызывает технологические трудности при перекачивании его и хранении. Кроме того, РБВ дороже битума. Использование вязущих БИТРЭК для большинства российских дорожников недоступно вследствие их еще более высокой стоимости.

Технологические вопросы получения резинобитумных вязущих достаточно разработаны. Однако производство РК, особенно из изношенных шин, является весьма энергоемким процессом. При этом установлено, что чем мельче фракция РК, тем качество РБВ выше [1, 7, 11, 12, 61, 68, 82].

Для получения высококачественного органического вязущего на основе резиносодержащих отходов необходимо добиваться получения РК как можно более высокой тонкости помола в измельчающих

устройствах, осуществляющих упругодеформационный способ измельчения, т.е. механоактивационный.

Активация процесса деструкции (разрушения) состоит в генерировании свободных радикалов при механическом обрыве макромолекул. Энергия, необходимая для этого, равна энергии образования свободных радикалов, затраченной при разрыве цепей, которая, как известно, может быть существенно меньше полной энергии связи [61]. В этом случае таким источником может быть механическое воздействие. Для резин это имеет практическое значение главным образом в случае механической активации химической деструкции.

Технология получения РБВ смешением битума (гудрона) с механоактивированной резиновой крошкой разработана в СибАДИ [61]. Механоактивация РК производится в дезинтеграторе. Разработана конструкция роторов для дезинтегратора с ножевыми рассекателями. Механоактивация РК в таком дезинтеграторе позволяет:

- при относительно низких энергозатратах получить резиновый порошок пористой структуры с высокой дисперсностью (размер зерен 0,1 – 0,2 мм);

- повысить растворимость резинового порошка в битуме или гудроне за счет образования на поверхности порошка свободных реакционноспособных связей;

- понизить температуру приготовления РБВ.

Технологический процесс приготовления РБВ включает следующие операции: 1) выдерживание РК в растворе полиглицеринового гудрона в течение 6 – 7 ч; 2) измельчение РК в дезинтеграторе при скорости вращения размольных дисков 60 – 80 м/с; 3) смешение в термосмесительной камере нефтяного гудрона или вязкого битума с механоактивированным резиновым порошком и полиглицериновым гудроном в течение 0,5 – 1 ч при температуре 150 – 160 °С.

Содержание резинового порошка составляет 20 – 25 % от массы гудрона или 5 – 10 % от массы битума, полиглицеринового гудрона – 0,5 – 0,7 % от массы гудрона (битума).

При получении РБВ использовали: РК по ТУ 38.108035-97, нефтяной гудрон по СТП 401107-96 «Сырье для битумного производства. Технические условия», полиглицериновый гудрон по ТУ 18-2/49-83, вязкие дорожные битумы по ГОСТ 22245-90.

Технические требования к резиногудроновому вяжущему марки РГВ 130/200 приведены в табл. 3.38.

Требования к резиногудроновому вяжущему

Показатель	Норма для РГВ 130/200
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре:	
25 °С	131 – 200
0 °С, не менее	35
Растяжимость, см, не менее, при температуре:	
25 °С	70
0 °С	6,0
Температура размягчения, °С, не ниже	40
Температура хрупкости, °С, не выше	-12
Температура вспышки, °С, не ниже	220

Резиногудроновое вяжущее марки РГВ 130/200 рекомендуется использовать для укрепления грунтов [61].

Выполненные исследования показали:

1. Применение РК для модификации битумов позволяет получить РБВ с высокими эксплуатационными свойствами.

2. Асфальтобетоны на РБВ обладают меньшей жесткостью, повышенной эластичностью в широком интервале температур, хорошей звукопоглощающей и фрикционной способностью.

3. Качество РБВ зависит от технологических параметров приготовления, химического и фракционного состава РК, свойств битума, содержания РК в вяжущем и состояния поверхности РК. Состояние поверхности РК зависит от способа измельчения резины.

4. Для получения высококачественного РБВ необходимо измельчать резину до высокой степени дисперсности в аппаратах, осуществляющих механоактивационный способ помола.

5. Роторы с ножевыми билами для дезинтегратора, разработанные в СибАДИ, позволяют получить при измельчении механоактивированную РК с высокой тонкостью помола и практически полной растворимостью в гудроне.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие компоненты и в каком количестве входят в состав ПБВ на основе полимеров СБС?

2. Назовите марки ПБВ на основе блоксополимеров типа СБС.

3. Перечислите технические требования ГОСТ Р 52056-2003 к ПБВ на основе полимеров СБС.

4. Как влияет содержание и качество полимера СБС и пластификатора на свойства ПБВ?

5. Укажите отличия в свойствах ПБВ на основе полимеров СБС с пластификатором и без него.

6. Как влияет тип дисперсной структуры битума на свойства ПБВ с полимером СБС?

7. Назовите преимущества ПБВ на основе полимеров СБС по сравнению с битумами.

8. Чем отличаются нормативные требования к битумам и ПБВ для дорожного строительства?

9. Какое влияние оказывают добавки термопластов (полиэтилена, атактического полипропилена, нефтеполимерной смолы) на свойства битумов?

10. Как влияют добавки термопластов (элвалоя, Вископласта-S, этиленвинилацетата) на свойства битумов?

11. Как влияют добавки каучуков на свойства битумов?

12. Укажите преимущества БКВ по сравнению с битумами.

13. Укажите достоинства и недостатки ПБВ на основе «Каудест-Д» по сравнению с битумами.

14. Назовите преимущества резинобитумных вяжущих по сравнению с битумами.

15. Какие виды модифицированных битумов получают с применением резиновой крошки?

16. Назовите преимущества полимерасфальтобетона по сравнению с асфальтобетоном.

17. Каковы достоинства асфальтобетона на БКВ по сравнению с асфальтобетоном на битуме?

18. Назовите преимущества асфальтобетона на резинобитумном вяжущем по сравнению с асфальтобетоном, изготовленным на битуме.

4. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

4.1. Общие сведения о структуре и свойствах ПАВ, их классификация

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, способные концентрироваться на поверхности раздела фаз и снижать поверхностное (межфазное) натяжение [5, 16]. ПАВ адсорбируются на поверхности раздела фаз и изменяют их физические и химические свойства. ПАВ обладают смачивающими, эмульгирующими, адгезионными, гидрофобизирующими, моющими и другими ценными свойствами. Поверхностно-активные вещества широко применяются в строительстве, металлообработке, нефтедобыче и нефтепереработке, химической промышленности, транспорте, легкой и пищевой промышленности, сельском хозяйстве и др. В дорожном строительстве ПАВ применяют для улучшения сцепления битумов с поверхностью минеральных материалов, в качестве эмульгаторов при производстве битумных эмульсий, для активации минеральных материалов.

4.1.1. Строение ПАВ

Поверхностно-активные вещества представляют собой органические вещества ассиметрично-полярного строения, состоящие из органического длинноцепочного радикала и полярной группы. Молекулы ПАВ состоят из двух частей, противоположных по своей природе:

- на одном конце – полярная гидрофильная функциональная группа, которая является источником сильных межмолекулярных взаимодействий, растворима в воде. К гидрофильным группам могут относиться: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ и др.;

- на другом конце – неполярная гидрофобная группа – углеводородный радикал R , содержащий 10 – 18 углеродных атомов, чаще всего линейного строения, практически не растворимый в воде.

От полярности функциональной группы и структуры радикала зависит растворимость ПАВ в различных растворителях, их способность диссоциировать на ионы. Благодаря функциональным группам, ПАВ вступают в химическое взаимодействие друг с другом, образуя новые классы ПАВ.

Молекулу ПАВ принято схематически изображать в виде «голо-вастиков»: головкой служит полярная группа, с которой химически связан достаточно длинный хвостик – углеводородный радикал (рис. 4.1). Источником поверхностной активности является углеводородная цепь.

Если какая-либо поверхность полярна или имеет собственные активные (полярные) группы, то она будет притягивать (адсорбировать) противоположно заряженные группы молекул ПАВ, которые при этом присоединяются к поверхности углеводородными радикалами наружу (рис. 4.2).

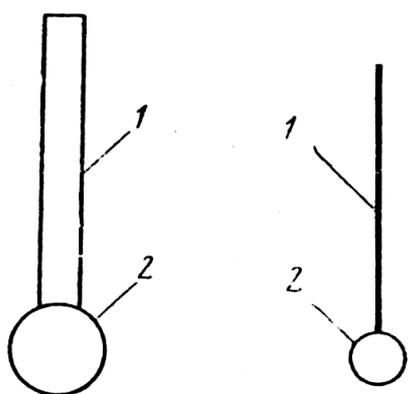


Рис. 4.1. Условное обозначение молекулы поверхностно-активного вещества:
1 – углеводородный радикал;
2 – функциональная полярная группа

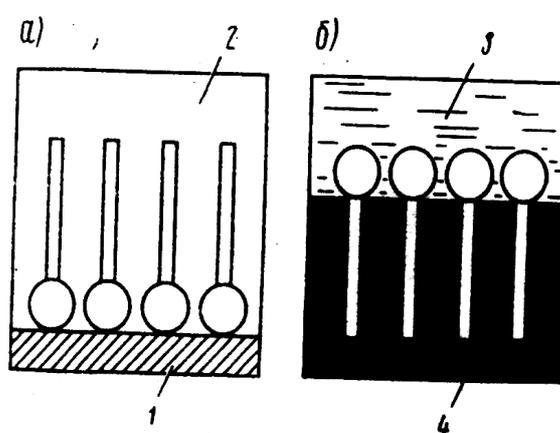


Рис. 4.2. Ориентация поверхностно-активных молекул в адсорбционном слое: 1 – твердое тело; 2 – воздух или жидкость; 3 – полярная жидкость; 4 – неполярная жидкость

Покрытая слоем в одну молекулу такая поверхность со стороны окружающей среды приобретает свойства, характерные для углеводов (см. рис. 4.2, а). Она не будет смачиваться водой и поэтому будет гидрофобной. Первоначально же поверхность, будучи полярной, хорошо смачивалась водой, что указывало на ее гидрофильность.

Если поверхность первоначально была углеводородной, например, поверхность битума, то небольшая примесь ПАВ – жирной кислоты ($R - COOH$) или жирного амина ($R - NH_2$) может самопроизвольно изменить ее на полярную с находящимися сверху полярными группами $-COOH$ или $-NH_2$ (рис. 4.2, б).

Адсорбционный слой ПАВ образует мостик между двумя граничащими фазами, противоположными по молекулярной природе. Благодаря этому слою обеспечивается тесная связь между соприкасающимися телами (адгезия).

4.1.2. Классификация ПАВ

По химическому строению ПАВ делят на две группы:

1) ионогенные соединения, при растворении в воде диссоциирующие на ионы;

2) неионогенные (молекулярные) соединения, при растворении в воде на ионы не диссоциирующие.

Ионогенные ПАВ в зависимости от вида образующихся при диссоциации ионов подразделяются на анионактивные (активные в щелочных средах), катионактивные (активные в кислых средах) и активные в тех и других средах – амфолитные (амфотерные).

Механизм действия анионактивных ПАВ объясняется диссоциацией их в щелочных растворах (средах, на подложке) с образованием отрицательно заряженных поверхностно-активных ионов (анионов):



В анионактивных ПАВ углеводородный радикал остается в составе аниона. К ним относятся, например, карбоновые кислоты и их соли, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты.

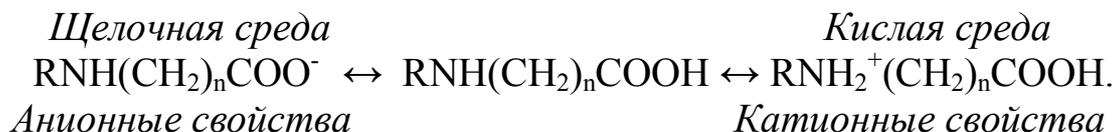
Катионактивные вещества при диссоциации в кислых растворах (средах, на подложке) образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы (катионы):



В катионактивных ПАВ углеводородный радикал остается в составе катиона. Катионактивные ПАВ делятся на следующие группы: амины различной степени замещения, четвертичные аммониевые основания, имидазолины, азотсодержащие соединения.

Амфолитные ПАВ содержат в молекуле две активные функциональные группы – анион и катион, например – карбоксильную и аминную группы. В зависимости от среды эти соединения будут

иметь либо анионные, либо катионные свойства. Примеры амфолитов: белки, содержащие группы $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$.



Молекулярные вещества содержат неионогенные гидрофильные группы, из которых наиболее известными являются кислородная (эфирная) связь и гидроксил, амидогруппа ($-\text{CONH}$) и др. К группе неионогенных ПАВ относятся продукты оксиэтилирования жирных кислот, аминов, спиртов, алкилфенолов, лигносульфоновые кислоты, производные целлюлозы. Растворяясь в воде, эти ПАВ не образуют ионы.

По механизму действия ПАВ делят на четыре группы (классификация предложена академиком П.А. Ребиндером) с учетом различного действия ПАВ в дисперсных системах:

1 группа. ПАВ-1 – вещества, поверхностно-активные на границе жидкость – газ, полностью растворимые в воде, низкомолекулярные (например, спирты). Эти ПАВ понижают поверхностное натяжение и поэтому являются слабыми смачивателями и пеногасителями.

2 группа. ПАВ-2 – диспергаторы и эмульгаторы. Они обладают высокой поверхностной активностью, но не образуют сложных структур ни в объеме растворов, ни в поверхностных слоях. Адсорбируясь, эти ПАВ эффективно понижают свободную поверхностную энергию жидкости или твердого тела и тем самым облегчают процесс образования новых поверхностей, т.е. диспергирования в данной среде. ПАВ-2 обладают и некоторым стабилизирующим действием. В результате ориентированной адсорбции ПАВ-2 гидрофобизируют гидрофильные твердые поверхности и, наоборот, гидрофилизуют гидрофобные поверхности. Эффект гидрофобизации усиливается химической связью – фиксацией полярных групп ПАВ на соответствующих участках твердой поверхности.

Достаточно длинные углеводородные цепи, ориентированные наружу, вызывают несмачивание поверхности водой или избирательное вытеснение воды с поверхности неполярной жидкостью. К таким веществам относятся жирные кислоты, их водорастворимые соли, тиофосфаты, алкил- и арилксантогенаты, катионактивные органические основания и соли, кремнийорганические соединения, гидрофо-

бизирующие свойства которым придают не только углеводородные радикалы, но и атомы кремния.

Для карбонатов, сульфатов, основных минеральных материалов гидрофобизаторами являются анионоактивные ПАВ. Для кислых минеральных материалов – кварца, ряда силикатов, алюмосиликатов гидрофобизаторами являются катионоактивные ПАВ.

3 группа. ПАВ-3 – хорошие стабилизаторы. Поверхностная активность этих веществ сравнительно мала вследствие довольно симметричного распределения полярных и неполярных групп в молекулах. Но такие ПАВ могут образовывать структурные гелеобразные защитные оболочки с гидрофильной поверхностью. Гелеобразные оболочки препятствуют агрегированию – коагуляции и коалесценции частиц эмульсий и суспензий при любой их концентрации, предотвращая развитие структур и адсорбционно блокируя места сцепления частиц. Эти ПАВ являются также хорошими адсорбционными пластификаторами. При малых дозировках они «разжижают» – пластифицируют структуры, понижая их прочность и структурную вязкость.

Пластифицируя дисперсную систему, ПАВ-3 снижают водопотребность или маслосъемкость дисперсной фазы.

ПАВ-3 повышают прочность сцепления битума с поверхностью минеральных материалов для асфальтобетонов (щебнем, песком, минеральным порошком). Улучшение сцепления достигается гидрофобизацией минеральных поверхностей в результате химической адсорбции ПАВ.

Кремнеземистые поверхности и поверхности кислых минеральных материалов (граниты, песчаники) гидрофобизируются катионоактивными ПАВ, поверхности основных и карбонатных материалов (известняки, доломиты) – анионоактивными ПАВ (рис. 4.3).

При использовании ПАВ-3 в асфальтобетоне активизируется поверхность минеральных зерен, улучшается подвижность и уплотняемость, снижается битумосъемкость, с меньшими энергетическими затратами обеспечивается равномерное перемешивание смеси, повышаются водо- и морозостойкость асфальтобетона.

4 группа. ПАВ-4 – это моющие вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, смачивающим и гидрофилизующим действием. Они являются также эффективными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий. В эту группу входят мыла жирных кислот и аминов.

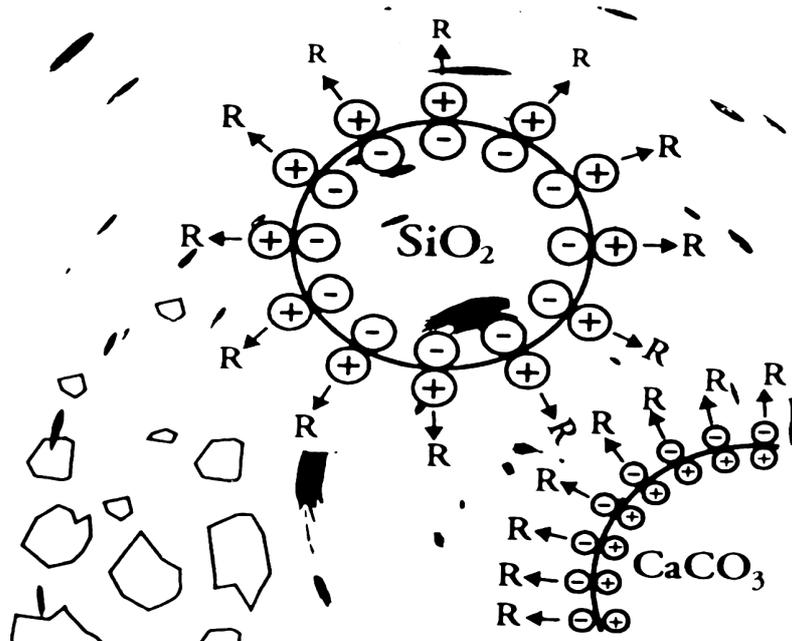


Рис. 4.3. Адсорбция катионактивного ПАВ на поверхности кислого (SiO_2) и анионактивного ПАВ на поверхности карбонатного (CaCO_3) минерального материала

По растворимости в воде и маслах ПАВ делятся на водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые. Растворимость ПАВ в той или иной среде обусловлена молекулярным строением, то есть количеством и активностью полярных групп и длиной углеводородного радикала.

Многочисленными исследованиями установлено, что ПАВ в асфальтобетонные смеси целесообразно вводить [1, 3 – 5, 13]:

- в случае использования каменных материалов, имеющих плохое сцепление с битумом;
- при использовании неактивных битумов или ПБВ;
- при производстве работ по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований осенью и ранней весной, когда минеральные материалы увлажнены;
- для улучшения технологических свойств асфальтобетонных смесей на стадии их приготовления и укладки (понижение температуры приготовления и уплотнения смесей, сокращение времени перемешивания, уменьшение числа проходов дорожных катков при уплотнении);
- для ускорения формирования конструктивных слоев дорожной одежды из холодного асфальтобетона при использовании жидких битумов и при производстве работ при температуре воздуха до $+10\text{ }^\circ\text{C}$;

- для активации поверхности каменных материалов – минерального порошка, песка, щебня;

- для уменьшения старения вязких дорожных битумов.

Для улучшения прилипания битума и ПБВ к сухой и особенно влажной поверхности каменных материалов из кислых горных пород рекомендуются катионактивные добавки или анионактивные ПАВ с предварительной обработкой поверхности минеральных частиц активаторами. С минеральными материалами, полученными из основных и карбонатных пород, назначаются анионактивные ПАВ. При использовании в асфальтобетоне жидких дорожных битумов как с основными, так и с кислыми минеральными материалами используют добавки типа железных солей (мыл) высших карбоновых кислот.

Катионактивные добавки эффективно улучшают прилипание битума к щебню из кислых горных пород, образуя при этом хемосорбционные соединения типа силикатаминов и карбонатаминов (например, при использовании в качестве ПАВ жирных аминов).

Для замедления процессов старения вязких битумов рекомендуются добавки катионных веществ типа высших алифатических аминов.

Поверхностно-активные добавки вводят:

- в битум при его получении на нефтеперерабатывающих заводах:

- в битум на битумных базах или асфальтобетонных заводах непосредственно перед его применением для приготовления асфальтобетонной смеси;

- на поверхность минерального материала в процессе его дробления и сортировки как на предприятиях по производству нерудных строительных материалов, так и на асфальтобетонных заводах, имеющих дробильно-сортировочные установки;

- на поверхность минерального материала непосредственно в асфальтосмесительной установке (в основном на щебень и песок);

- при получении минерального порошка в процессе его помола.

Положительный эффект от использования ПАВ достигается лишь при их оптимальной концентрации, которую уточняют в каждом конкретном случае с учетом природы и свойств применяемых материалов. Критерием назначения оптимального содержания ПАВ служат показатели свойств асфальтобетона: коэффициент водостойкости после длительного водонасыщения, а для горячего асфальтобетона – также прочность при 50 °С.

Ориентировочный расход ПАВ приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Расход поверхностно-активных веществ

Технологический процесс	Тип ПАВ	Расход, % от массы	
		битума	минерального материала
Приготовление асфальтобетонной смеси и подготовка каменных материалов на предварительном технологическом этапе	Катионактивные	0,5 – 3	0,15 – 0,50
	Анионактивные	3,0 – 5,0	0,20 – 0,50
Активация минеральных порошков	То же	-	0,75 – 1,25
Ускорение формирования холодных асфальтобетонных смесей	Железные соли (мыла) высших карбоновых кислот	5,0 – 7,0	-
Замедление процесса старения битумов	Амины	0,2 – 0,5	-

Для изменения поверхностно-молекулярных свойств органических вяжущих и минеральных материалов используют:

- смешение нефтяных битумов с органическими вяжущими веществами, имеющими более высокие поверхностно-активные свойства, например, с природными, сланцевыми битумами и дегтями;
- гидрофобизацию поверхности каменных материалов ПАВ или малыми дозами нефти, битума, дегтя, пека и т.п.;
- активацию поверхности каменных материалов активаторами (растворами электролитов, известью, портландцементом). При совместном использовании активаторов и ПАВ предусматривается введение активатора на минеральный материал, а ПАВ – в битум.

4.2. Катионактивные адгезионные ПАВ, выпускаемые в России

Наибольшее применение в дорожном строительстве получили катионактивные и неионогенные ПАВ. Катионактивные ПАВ улучшают адгезионные свойства (сцепление) битумов с сухой и влажной поверхностью минеральных материалов из кислых горных пород. Неионогенные ПАВ улучшают адгезионные свойства битума при взаимодействии с поверхностью минеральных материалов из кислых, основных и карбонатных горных пород.

Катионактивные ПАВ относятся к классу органических азотосодержащих соединений. В качестве катионактивных ПАВ используют амины, диамины, полиамины и их производные, четвертичные аммониевые основания и их соли. Некоторые катионактивные ПАВ обладают амфотерными свойствами и являются ПАВ двойного действия. К катионактивным ПАВ относятся:

1. Катионактивная добавка «Дорос-АП» двойного действия, выпускается в соответствии с ТУ 5732-002-33452160-97 (производитель ТОО «Дорос», г. Ярославль) и представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета с температурой вспышки в открытом тигле $T_{всп}$, равной 166 °С. Состоит из смеси алкиламинов, амидоаминов и жирных кислот. Добавка повышает сцепление битумов и полимерно-битумных вяжущих с сухими и влажными каменными материалами из основных и кислых горных пород. Дозировка «Дорос-АП» составляет от 0,5 до 1,5 % от массы битума. Добавка дозируется при температуре 18 – 20 °С в расплавленный битум, сохраняет свои свойства при температуре 160 °С в течение 8 ч. Относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

2. Катионактивная добавка «Амдор» двойного действия, выпускается согласно ТУ 0257-003-35475596-96 (производитель ЗАО «Амдор», г. Санкт-Петербург) и представляет собой в зависимости от модификации однородную твердую аморфную массу с температурой плавления 70 – 75 °С или вязкую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Состоит из смеси алкиламинов, амидоаминов, имидазолинов и жирных кислот. Выпускается четыре модификации: «Амдор-1», «Амдор-2», «Амдор-5» и «Амдор-9». Добавки улучшают сцепление битумов и ПБВ с сухими и влажными минеральными материалами из кислых и основных горных пород. Дозировка добавок составляет 0,5 – 1,0 % от массы битума. Добавки имеют $T_{всп} = 145 – 200$ °С, относятся к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Сохраняют свои свойства при температуре 160 °С в течение 72 ч.

3. Катионактивная добавка БАП-ДС-3 двойного действия, выпускается согласно ТУ 2482-005-33992933-2003 (производитель ЗАО НПП «Алтайспецпродукт», г. Бийск Алтайского края) и представляет собой мезеобразную или вязкую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Состоит из смеси алкиламидополиаминов и алкилимидазолинполиаминов и жирных кислот. БАП-ДС-3 выпускается 2-х марок: А и Б с температурами вспышки 195 и 140 °С соответственно. Добавка улучшает сцепление битума и ПБВ с минеральными

материалами из кислых и основных горных пород. Ее дозировка составляет 0,5 – 1,2 % от массы битума. БАП-ДС-3 сохраняет свои свойства при температуре 140 – 150 °С в течение 24 – 36 ч. Относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

4. Катионактивная добавка «Кодид», выпускается согласно ТУ 38.507-63-0278-91 (производитель МП «Олимп», г.Щебекино) и представляет собой пастообразный продукт темно-коричневого цвета с температурой плавления 40 – 60 °С, $T_{всп} = 165$ °С. Состоит из смеси амидов и эфироамидов. Дозировка «Кодид» составляет 1,5 – 1,7 % от массы битума. Добавка улучшает сцепление битума с минеральными материалами из кислых горных пород, относится к 3-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

5. Катионактивная добавка «КАП», выпускается в соответствии с ТУ 2484-008-22288198-97 (производитель фирма «Грикол-ЛТД», г. Москва) и представляет собой однородную пасту коричневого цвета. Добавка улучшает сцепление битума с минеральными материалами из кислых горных пород, ее дозировка составляет 0,5 – 1,0 % от массы битума. Сохраняет свои свойства при температуре 140 – 160 °С в течение 8 ч, относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

6. Катионактивная добавка БП-3М двойного действия, выпускается в соответствии с ТУ 0257-001-00151822-93 Уфимским опытным заводом и представляет собой однородную вязкую массу от желтого до коричневого цвета с температурой плавления 20 – 30 °С и $T_{всп} = 160$ °С. БП-3М состоит из смеси алкиламинов, амидоаминов и жирных кислот. Добавка улучшает сцепление битума с минеральными материалами из кислых, основных и карбонатных горных пород, ее дозировка составляет 0,75 – 1,0 % от массы битума. Сохраняет свои свойства при температуре 130 – 140 °С в течение 6 – 8 ч. Относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

7. Катионактивная добавка «Реагент-Азол 1001» двойного действия, выпускается по СТБ 1062-97 Котласским химическим заводом, представляет собой смесь солей алкиламиноаминов, алкилимидазолинов и жирных кислот. Дозировка добавки составляет 0,5 – 1,0 % от массы битума. Относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

8. Катионная адгезионная добавка КАДЭМ-ВТ (катионный реагент КАДЭМ-ВТ), изготавливается в соответствии с техническими требованиями ТУ 2482-009-04706205-03 и представляет собой однородную массу от светло-коричневого до темно-коричневого цвета с характерным запахом аммиака. Добавка имеет следующие свойства:

плотность 940 – 960 кг/м³, температуру застывания не выше 30 °С, аминное число 100 – 50 мг НСl/г, потерю массы при выдерживании в течение 5 ч при 170 °С не более 8 %, температуру вспышки в закрытом тигле 185 – 195 °С, кислотное число не более 10 мг КОН/г. Добавка улучшает сцепление битума с минеральными материалами из кислых горных пород. Дозировка КАДЭМ-ВТ составляет 0,3 – 0,4 % от массы битума. Для уменьшения процесса старения вязких битумов количество добавки составляет 0,05 – 0,1 % от массы битума. Время хранения приготовленного с добавкой битума не превышает 30 ч при температуре 120 °С. Добавка относится к 3-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

9. Адгезионная добавка «Техпрогресс- 1» или МНПБ – малеинизированный низкомолекулярный полибутадиен, является продуктом присоединения малеинового ангидрида к низкомолекулярному полибутадиену. Относится к ПАВ двойного действия и характеризуется наличием активных малеиновых групп.

Добавка МНПБ по сравнению с азотсодержащими ПАВ имеет ряд преимуществ: практически не имеет резкого неприятного запаха даже при нагреве, обладает высокой пожарной безопасностью при температуре вспышки не ниже 200 °С. Оптимальное содержание МНПБ несколько ниже, чем для катионных ПАВ, и составляет для битумов 0,4 – 0,7 %, для ПБВ – 0,5 – 0,9 % от массы органического вяжущего.

4.3. Анионактивные ПАВ

Для улучшения сцепления неактивных битумов (кислотное число менее 0,7 мг КОН/ г) с минеральными материалами карбонатных горных пород (известняки, доломиты), а также основных и ультраосновных изверженных горных пород (габбро, диабаз, базальт и др.) используют анионактивные ПАВ.

Если минеральная часть асфальтобетонов полиминеральная, а битум малоактивен, то предпочтение следует отдавать катионактивным ПАВ двойного действия, улучшающих сцепление битумов с разными по природе минеральными материалами.

Перечень некоторых анионактивных ПАВ приведен в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Анионактивные ПАВ

Наименование ПАВ	Нормативный документ	Расход ПАВ при введении в битум, % массы	Температура введения ПАВ, °С
1. Смола госсиполовая (хлопковый гудрон) – продукт, получаемый в виде кубового остатка при дистилляции жирных кислот, выделяемых из хлопкового стока	ТУ 38 УССР 201-170-78	0,5 – 1,5	50 – 70
2. Гудрон жировой – продукт, получаемый при дистилляции жирных кислот, выделенных после расщепления натуральных жиров	ТУ 10.18 УССР 184-89	3 – 7	50 – 70
3. Синтетические жирные кислоты C ₁₇ - C ₂₀	ГОСТ 23239	0,2 – 0,5	50 – 70
4. Кубовый остаток синтетических жирных кислот	ТУ 38-1071231-89	3 – 7	50 – 70
5. Окисленный петролатум	ТУ 38-30196-83	3 – 7	50 – 70
6. Продукты переработки твердых топлив:	ТУ 14-7-104-89	10 – 12	50 – 100
- смола каменноугольная			
- талловый пек	ТУ 13-0281078-84-89	10 – 12	50 – 100

4.4. Влияние ПАВ на взаимодействие битума с минеральными материалами

Битум – органический вязущий материал, состоящий из отличающихся по молекулярной массе и растворимости в селективных растворителях групп углеводородных соединений: асфальтенов, смол и масел.

Кроме основных групповых составляющих – асфальтенов, смол и масел, в битуме присутствуют кислородные, сернистые и азотистые соединения. Химическая природа и строение этих соединений таковы, что они могут выполнять роль поверхностно-активных веществ и улучшать прилипание (сцепление) битума к поверхности минеральных материалов [4, 5, 13].

Кислородные соединения в битумах представлены нафтеновыми и асфальтогеновыми кислотами, а также в небольших количествах фенолами. Их присутствие отражается на кислотных числах битумов, достигающих 1 – 3 мг КОН/г. При окислении нефтяных остатков кислородом воздуха образуется ряд химических соединений, содержащих гидроксильные ($-OH$), карбонильные ($=C=O$), карбоксильные ($-COOH$), сложноэфирные группы ($-COOR$).

Сернистые соединения в битумах представлены меркаптанами, циклическими тиофенами и тиофанами, серой, сероводородом, сульфидами.

Азотистые соединения включают производные пиридина, хинолина и амины.

К поверхностно-активным соединениям, содержащимся в битумах, можно отнести:

- 1) нафтеновые (нефтяные) кислоты;
- 2) тиофаны или циклические сульфиды;
- 3) производные пиридина, изохинолина, бензотиазола и др.

Поверхностная активность битумов зависит также от степени ароматичности их компонентов и ненасыщенности химических связей, что может характеризоваться йодным числом. Для масел этот показатель составляет 12 – 30 %, смол 23 – 30 %, асфальтенов 36 – 57 %. Кислотность и ненасыщенность асфальтенов выше, чем смол и масел. Поэтому асфальтены являются главными носителями активности битума наряду с содержащимися в битуме свободными кислородными, сернистыми и азотистыми соединениями.

Прилипание битума к поверхности минерального материала определяется природой обоих компонентов и условиями их контакта.

4.4.1. Влияние ПАВ на адгезию битума к поверхности минеральных материалов различной природы

В соответствии с адсорбционно-молекулярной теорией адгезии начальной стадией формирования адгезионного контакта является приближение молекул битума к поверхности минерального материала. Этот процесс может ускоряться повышением температуры, введением пластификаторов и растворителей. На последующей стадии между молекулами битума и минерального материала начинают действовать молекулярные силы.

Необходимое условие адгезии – смачивание битумом поверхности минерального материала. ПАВ, содержащееся в битуме или нанесенное на поверхность минерального материала, улучшает смачивание. После смачивания происходит избирательная адсорбция и хемосорбция активных компонентов битума на минеральной поверхности. Если химического взаимодействия не наблюдается, адсорбция будет физической и является обратимой. Смачивание и адсорбция сопровождаются ориентацией молекул ПАВ: полярными группами к гидрофильной поверхности минерального материала, а гидрофобными радикалами – наружу (см. рис. 4.3).

Соединения ароматического ряда адсорбируются лучше, чем алифатические. Асфальтены с повышенной степенью ароматичности обладают более высокой адсорбцией, чем масла и смолы или асфальтены с длинными боковыми цепями.

Прочное сцепление битумов с минеральными материалами достигается в случае, если между активными высокомолекулярными соединениями битума и минеральным материалом происходит химическое взаимодействие с образованием водонерастворимых соединений (хемосорбционных соединений типа мыл). Если же при контакте битума с минеральным материалом отсутствует химическое взаимодействие и имеет место лишь физическая адсорбция, то битум легко вытесняется водой с поверхности щебня.

Принадлежность минерального материала к тому или иному типу горной породы (кислая, основная) однозначно не определяет степень прилипания битума к его поверхности. К кислым горным породам относятся минеральные материалы, в которых содержание кремнезема составляет более 65 %, к среднекислым – 52 – 65 %, к основным – 40 – 52 %, к ультраосновным – с содержанием кремнезема менее 40 %.

Поверхность минеральных материалов, применяемых в дорожном строительстве, мозаична, и каждая активная зона адсорбирует свой определенный вид полярных групп. Но в целом вся поверхность может характеризоваться как сумма специфических активных зон определенного заряда. Учитывая превалирование тех или иных активных зон, поверхность большинства известняков считается заряженной положительно (+), а большинства гранитов – отрицательно (–). Заряд поверхности минеральных материалов обуславливается наличием свободных, ненасыщенных валентностей у поверхностного слоя ио-

нов, участвующих в построении кристаллической решетки минералов, входящих в состав горной породы.

Поскольку в битумах присутствуют ПАВ преимущественно анионного типа, химическое взаимодействие возможно лишь на поверхности минеральных материалов, содержащих окислы щелочно-земельных и тяжелых металлов (известняки, доломиты). На поверхности минеральных материалов кислой природы адсорбция обычно имеет физический характер.

Активность минерального материала зависит от наличия активных адсорбционных центров на поверхности, по которым осуществляется контакт между битумом и минеральным материалом. На адсорбционные процессы влияет химико-минералогический состав поверхностного слоя минерального материала, пористость, морфология твердой поверхности и ее шероховатость.

Молекулы различных соединений делятся на полярные, на концах которых сосредоточены электрические заряды противоположного знака, и неполярные. В связи с симметричным распределением зарядов, полярные молекулы вязущих веществ обладают способностью притягивать или отталкивать другие молекулы и ориентироваться определенным образом в электрическом поле молекул, находящихся в поверхностном слое кристаллической решетки минерального материала.

Битумы содержат молекулы, которые обладают дипольным моментом. При смачивании поверхности минерального материала битумом на границе раздела фаз возникает разность потенциалов и образуется двойной электрический слой (ДЭС). Для его появления одна из фаз должна нести положительный заряд, а другая – отрицательный, подобно обкладке конденсатора.

ДЭС состоит из двух частей – плотной и диффузной [52]. Адсорбция ионов из жидкой фазы происходит как вследствие электростатического взаимодействия с ними твердой поверхности, так и в результате действия сил неэлектрического характера (выход ионов с поверхности коллоидной частицы). По мере удаления от поверхности твердого тела связь с ней ионов или ориентированных полярных молекул вязущего становится все слабее. На некотором расстоянии связь ослабевает настолько, что жидкое связующее (точнее его легкие компоненты) может перемещаться, увлекая за собой заряды оставшейся части «размытого» ДЭС с некоторым электрокинетическим потенциалом. Величина и знак электрокинетического потенциала зави-

сят от строения ДЭС. Следовательно, изменив состав «жидкости» (подобрав определенное органическое вяжущее), можно изменить величину и знак электрокинетического потенциала вследствие направленной адсорбции тех или иных коллоидных частиц вяжущего [52].

В сложном составе битума анионоактивные вещества преобладают над катионоактивными. Дефицит катионоактивных ПАВ в битуме может быть ликвидирован путем введения их в битум либо предварительной обработкой этими веществами минеральных смесей до их перемешивания с битумом. «Вытягивание» из битума катионоактивных групп на поверхность контактируемого с ним кислого минерального материала или создание адсорбционной пленки ПАВ на минеральных поверхностях приводит к повышению прочности адсорбционной связи битума с кислой минеральной поверхностью.

Прочность связи кислой минеральной поверхности и битума через прослойку катионоактивного ПАВ объясняется тем, что молекулы ПАВ с положительным зарядом активно взаимодействуют с отрицательно заряженной поверхностью минерального материала, а гидрофобный радикал имеет определенное химическое сродство с битумом. При полном насыщении адсорбционного слоя минеральная поверхность покрывается пленкой молекул ПАВ с ориентацией гидрофобных радикалов наружу (см. рис. 4.3). Увеличение энергии ДЭС приводит к упрочнению адгезионной связи и росту когезии пленки битума, что обусловлено увеличением числа его молекул, ориентированных нормально к поверхности твердой фазы. То есть когезия пленок битума значительно увеличивается с появлением ориентированной структуры.

Известно, что нефтяные битумы не прилипают к поверхности влажных минеральных материалов, поскольку при этом отсутствует первый этап процесса прилипания – смачивание битумом минерального материала. При введении в битум необходимого количества ПАВ вода вытесняется с поверхности минерального материала в процессе приготовления асфальтобетонной смеси.

Процесс адсорбции и адгезии находится в тесной связи с дисперсностью частиц минерального материала. Наиболее активными участками для хемосорбционных процессов поверхности являются ребра, углы, пики, а для физической адсорбции – ямы, углубления, щели. Поэтому с уменьшением размеров частиц увеличивается число активных участков и повышается их адсорбционная активность.

Чистота поверхности минерального материала неоднозначно влияет на прилипание битума. Необходимо различать, чем загрязнена поверхность минерального материала. Известняковая, базальтовая, порфировая пыль улучшают прилипание битумов, глина – уменьшает.

4.4.2. Взаимодействие битумов и минеральных материалов в присутствии ПАВ

Между поверхностью минерального материала и битумом могут действовать молекулярные, валентные и электростатические силы, обусловленные адсорбционными силами или образованием на границе межфазных контактов ДЭС. Некоторые исследователи считают, что адгезионная связь между различными поверхностями в основном обусловлена адсорбционными силами. Адсорбция происходит под действием нескомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента, что вызывает притяжение молекул адсорбата из приповерхностной области. В некоторых случаях между частицами адсорбата и адсорбента действуют молекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса), которые в конечном итоге также имеют электрическую природу. В других случаях адсорбирующиеся атомы взаимодействуют с атомами поверхности валентными или химическими связями.

Адсорбционные процессы и молекулярно-поверхностные явления, связанные с адсорбцией ПАВ, изменяют структуру пограничных слоев битума и влияют на адгезию битума. Адгезия битума зависит от вида адсорбции (физическая или химическая), химического и минералогического состава и структуры поверхности минерального материала, состава, структуры и свойств исходного битума, а также условий нанесения его на обрабатываемую поверхность. В наибольшей степени структурируют пограничные битумные слои минеральные материалы основных пород, содержащие свыше 50 % окислов тяжелых и щелочно-земельных металлов, с которыми анионные ПАВ обычно вступают в хемосорбционное взаимодействие. Структурирующее действие поверхности кислых пород повышается после активации их известью пушонкой, цементом, хлорным железом. Катионные ПАВ, химически сорбирующиеся на кислой поверхности, тоже структурируют и упрочняют слои битума.

Адсорбция анионоактивных ПАВ на поверхности различных минеральных материалов определяется свойствами полярной функцио-

нальной группы, ее способностью образовывать мыла с металлами. Эти ПАВ обеспечивают хорошую адгезию битума, когда образуются труднорастворимые мыла. Активность ПАВ зависит от длины и ненасыщенности углеводородного радикала. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле действие этих ПАВ улучшается с увеличением числа двойных связей. При числе атомов углерода менее 10 поверхностно-активные свойства вообще не проявляются. Это связано со сравнительно высокой растворимостью в воде соединений, образующихся на поверхности минерала.

Установлено, что карбоксильные соединения закрепляются на поверхности минеральных материалов как в молекулярной, так и в ионной форме. Поэтому существенное значение имеет предварительная активация минеральной поверхности катионами поливалентных металлов.

При активации кварца, например известью, ионы ПАВ ассоциируются ионами кальция, ориентируясь углеводородными радикалами наружу (рис. 4.4).

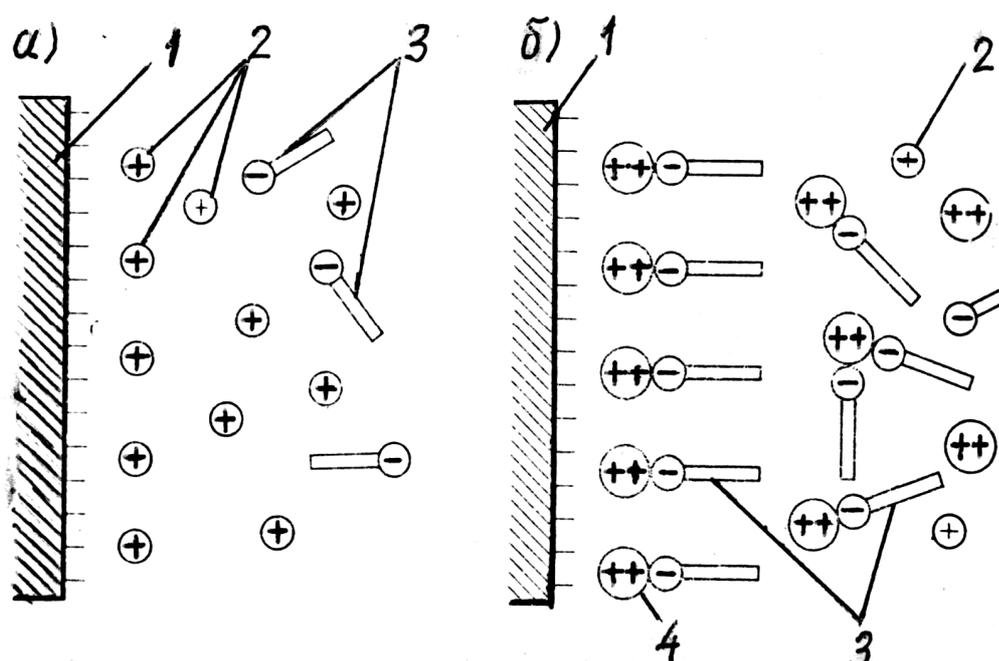


Рис. 4.4. Распределение ионов анионоактивного ПАВ на поверхности минерального материала кислой природы:

- а* – до обработки активатором; *б* – после обработки активатором;
 1 – минеральный материал кислой природы; 2 – ион кальция;
 3 – анионоактивное ПАВ; 4 – ион кальция (активатор)

Аналогичен механизм действия анионоактивных ПАВ на различные минеральные материалы кислой природы. Адсорбция их обычно сопровождается изменением величины электрокинетического потенциала.

Экспериментально установлено, что чем выше степень диссоциации органических кислот, содержащихся в битуме, тем больше возрастает электрокинетический потенциал поверхности минерального материала после их адсорбции. Электрокинетический потенциал известняков, зараженных положительно, уменьшается после адсорбции нефтяных кислот в связи с интенсивным взаимодействием некомпенсированных ионов кальция с адсорбируемыми органическими анионами. Карбоновые кислоты и их мыла активны к поверхности горных пород, содержащих в кристаллической решетке щелочно-земельные металлы – кальций, магний, барий, а также алюминий и железо. С ионами этих металлов кислоты взаимодействуют химически.

Механизм взаимодействия аминов с минеральными материалами сводится к ионному обмену аниона минерала на катион амина. В результате обменной химической реакции на поверхности минерала возникает труднорастворимая пленка, состоящая из аниона минерала и катиона ПАВ. Закрепление аминов на поверхности кислых минеральных материалов обусловлено в значительной степени электростатической адсорбцией ионов ПАВ во внешней обкладке двойного электрического слоя.

Лучший эффект прилипания битумов к минеральным материалам наблюдается в тех случаях, когда ПАВ вступает в химическое взаимодействие с минеральными материалами, образуя нерастворимые в воде хемосорбционные соединения. Катионоактивные ПАВ обычно химически взаимодействуют с минеральными материалами кислой и основной природы, а анионоактивные – с минералами только основной природы.

На прилипание битума к минеральному материалу влияет вязкость битума. При повышении вязкости битума возрастает его сцепление с поверхностью минерального материала. Для улучшения смачиваемости поверхности и обеспечения адгезионного контакта битума с минеральным материалом необходимо понижать вязкость битума. Это достигается повышением температуры, применением пластификаторов, а также механическими (интенсивное перемешивание, вибрация) и ультразвуковыми воздействиями.

4.4.3. Влияние ПАВ на структуру и физико-механические свойства битумов

Поверхностно-активные вещества могут использоваться в качестве средств направленного структурообразования для получения битумов с заданными свойствами.

Адсорбируясь на поверхности структурообразующих элементов битума – асфальтенах, ПАВ вызывают деструктурирование структурной сетки битума. При этом меняются процессы взаимодействия асфальтенов друг с другом и со смолистыми углеводородными компонентами. Катионактивные ПАВ, как правило, уменьшают вязкость, растяжимость при 25 °С и температуру размягчения, почти не изменяют температуру хрупкости битумов. Битумы этого типа с добавками катионактивных ПАВ не обладают эластичными свойствами при отрицательных температурах, при положительных температурах у них исчезают предел текучести и тиксотропные свойства, уменьшается вязкость.

По данным А.С. Колбановской, деструктурирующее воздействие проявляют катионактивные вещества класса высокомолекулярных аминов и диаминов, особенно в отношении битумов I структурного типа. Эти ПАВ, адсорбируясь на полярных (лиофобных) участках поверхности асфальтенов, ослабляют взаимодействие между ними и разрушают коагуляционный каркас битума, что проявляется в изменении структурно-реологических свойств битума в широком интервале температур. На битумы II типа эти добавки заметно не действуют, а на битумы III типа – действуют слабо [4].

Добавки класса железных или кальциевых солей (мыл) высокомолекулярных кислот, наоборот, оказывают сильное структурирующее действие на битумы всех трех типов. Катионы этих добавок (Fe^{3+} , Ca^{2+}) адсорбируются асфальтенами. При этом жирные радикалы ПАВ направлены в дисперсионную среду битума, где они спутываются и переплетаются с надмолекулярными структурами смол. В результате возникает «сшитая» поверхностно-активным веществом дополнительная структурная сетка. Структуры в битумах тиксотропны, обладают высокими упругими свойствами и пределом текучести.

Высокомолекулярные карбоновые кислоты и их соли, растворяясь в углеводородах, понижают вязкость дисперсионной среды и уменьшают количество структурообразующих элементов битума – асфальтенов в единице объема. ПАВ оказывают пластифицирующее

действие, заключающееся в понижении всех значений реологических и прочностных свойств битумов.

ПАВ типа высокомолекулярных аминов оказывают деструктурирующее действие на пространственную структуру из асфальтенов и способствуют сохранению коллоидной стабильности битумов. Такие ПАВ являются антистарителями битумов.

Добавки катионактивных ПАВ к битумам улучшают лиофильность асфальтенов и диспергирующие свойства масел. При этом асфальтены приобретают способность действовать как ПАВ, особенно с минеральными материалами карбонатной природы.

ПАВ, создающие дополнительные коагуляционные каркасы и формирующие новую структуру битумов, способствуют их старению. К таким ПАВ относятся железные соли высокомолекулярных карбоновых кислот.

Процесс старения битумов в асфальтобетоне может быть заторможен специальными ингибиторами старения, подавляющими образование свободных радикалов, например алкилфенолами, гидрохиноном, антракиноновой кислотой и другими веществами. Наиболее широкое применение в химической промышленности получили ингибиторы диафен, сульфенамид, альдоль, неозон и др. В практике дорожного строительства применение ингибиторов окисления не получило должного распространения из-за относительно высокой стоимости и дефицитности.

Вопросы для самоконтроля

1. Какое строение имеют молекулы ПАВ?
2. Приведите классификацию ПАВ по химическому строению и механизму действия.
3. С какой целью вводят ПАВ в битумы?
4. Назовите виды катионактивных ПАВ.
5. Назовите виды анионактивных ПАВ.
6. Как производится выбор ПАВ в зависимости от вида каменного материала?
7. Какое влияние оказывают ПАВ на физико-механические свойства битума?

5. ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ

5.1. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе полимеров типа СБС

Полимерно-битумные вяжущие получают на асфальтобетонных заводах, оснащенных специальными установками.

Полимерно-битумные вяжущие требуемого качества изготавливают перемешиванием вязких дорожных битумов с блоксополимерами типа СБС и ПАВ, а при необходимости с пластификаторами.

Реальное оборудование, его производительность и размещение определяются технико-экономическими показателями, обусловленными требуемым объемом ПБВ.

Универсальная технологическая схема приготовления ПБВ приведена на рис. 5.1 [2, 10]. По такой схеме можно получать ПБВ с любым видом полимерной модифицирующей добавки.

Универсальность заключается в том, что предусмотрена возможность якорного перемешивания как раствора, так и ПБВ. Это мероприятие распространено за рубежом для гарантированного получения однородного ПБВ во всем объеме ёмкости. Якорное перемешивание предполагает полное опорожнение одной ёмкости, например 1, путём перекачки всего раствора в другую ёмкость, например 2, затем наоборот – из 2 в 1 и так до полной однородности. Кроме того, схема предполагает возможности приготовления ПБВ и раствора в любой ёмкости автономно и возможность не останавливать процесс при поломках. Все ёмкости должны быть снабжены механическими мешалками, в том числе ёмкость 7 для побудительного перемешивания, позволяющего избежать расслаивания ПБВ при необходимости длительного сверхнормативного хранения.

Разработаны два способа приготовления ПБВ [2, 10].

По первому способу (одностадийному) все компоненты ПБВ, согласно установленному составу, перемешиваются в одной ёмкости. Если в состав ПБВ входит пластификатор, то его вводят в битум в первую очередь, перемешивают до однородного состояния, а затем при постоянном перемешивании порционно добавляют полимер в виде крошки или порошка. Если блоксополимер типа СБС не содержит ПАВ, то на последней стадии изготовления ПБВ в него вводят ПАВ и доводят смесь до однородного состояния.

По второму способу (двухстадийному) предварительно готовят раствор полимера (РП) в пластификаторе или битумосодержащий раствор полимера (БРП) в смеси пластификатора и битума той концентрации, которая была установлена при подборе состава ПБВ. Затем раствор вводят в обезвоженный и нагретый битум, после чего в конце процесса – ПАВ и перемешивают смесь до однородного состояния.

5.1.1. *Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих одностадийным способом*

Для приготовления ПБВ по одностадийному способу битум, предварительно обезвоженный и нагретый до 110 – 120 °С, подают в ёмкость 3 (см. рис. 5.1). Затем туда загружают необходимое количество пластификатора, нагретого до 90 – 100 °С и перемешивают до однородного состояния, после чего порционно вводят полимер. Сначала смесь перемешивают (желательно медленно) до полного смачивания и равномерного распределения полимера. Затем включают нагрев ёмкости и начинают интенсивное перемешивание смеси с одновременным постепенным нагревом до 155 – 160 °С.

После этого смесь пропускают через диспергатор 6 и перекачивают из ёмкости 3 в ёмкость 4 до полного освобождения ёмкости 3 и обратно для получения однородного ПБВ во всём объёме.

Рабочая температура приготовления ПБВ не должна превышать 160 °С. При применении блоксополимеров марок Enprene 701 и Enprene 611 температура приготовления полимерно-битумного вяжущего может достигать 175 – 180 °С.

Если концентрация РП не превышает 20 % по массе, то для повышения производительности работ в ёмкость сначала закачивают пластификатор, затем порционно вводят полимер, доводя раствор до однородного состояния, и потом подают горячий обезвоженный битум. На последней стадии приготовления ПБВ в ёмкость 4 вводят ПАВ, нагретое до температуры не выше 50 °С. Время перемешивания ПБВ с ПАВ составляет 20 – 30 минут.

Готовое ПБВ перекачивают в рабочий битумный котёл АБЗ, в накопительную (раздаточную) ёмкость 7 либо в автобитумовоз.

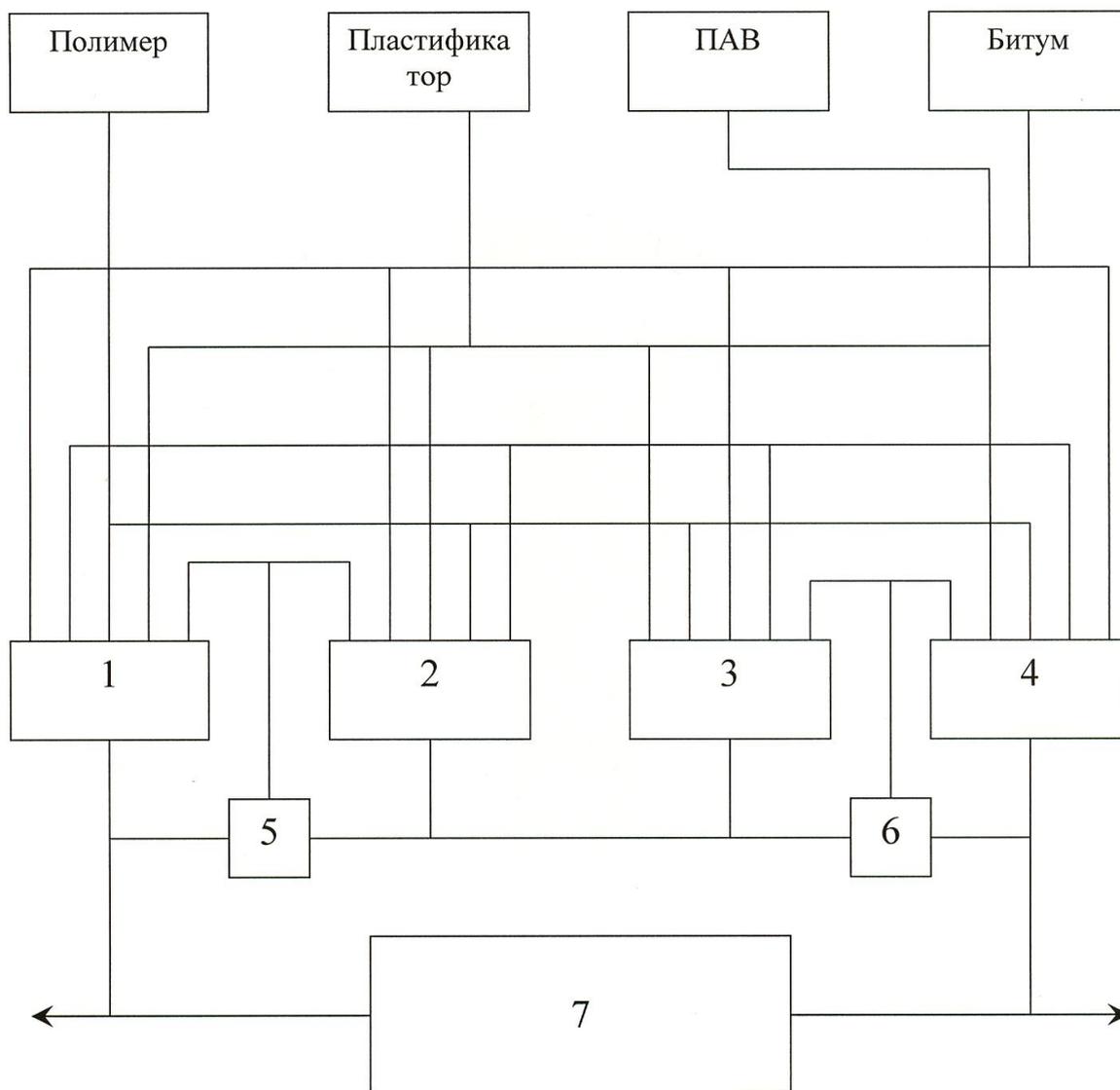


Рис. 5.1. Технологическая схема приготовления полимерно-битумного вяжущего: 1 и 2 – емкости с мешалками для приготовления раствора полимера или битумосодержащего раствора полимера; 3 и 4 – емкости с мешалками для приготовления ПБВ; 5 и 6 – диспергаторы (марки Sifer); 7 – накопительная емкость с механической мешалкой

5.1.2. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих двухстадийным способом

По двухстадийному способу ПБВ готовят в такой последовательности (см. рис. 5.1). Для приготовления РП пластификатор нагревают до 90 – 100 °С и подают в ёмкость 1. Туда же поступает полимер со склада. Во время загрузки компоненты механически перемешивают с малой скоростью для смачивания полимера пластификатором и его

равномерного распределения в нём. Для полного растворения полимера загруженные компоненты подвергают интенсивному механическому перемешиванию. Затем всю массу пропускают через диспергатор 5. При этом осуществляют циркуляцию, забирая смесь с низа ёмкости, пропуская её через диспергатор и возвращая на верх ёмкости до получения однородной смеси (раствора) с температурой 155 – 160 °С.

Если вязкость РП высока и возникают трудности при перемешивании и перекачке в расходные ёмкости (концентрация раствора более 20 % по массе), то в него добавляют битум в количестве, равном содержанию раствора в ёмкости. Получается битумосодержащий раствор полимера (БРП), который вводят в битум и перемешивают до однородного состояния. Состав БРП подбирают предварительно в лаборатории. Количество добавляемого битума в БРП должно учитываться при получении ПБВ.

РП и БРП готовятся в отдельных ёмкостях и могут транспортироваться в горячем или холодном состоянии на другие объекты для приготовления ПБВ.

Для гарантированного получения однородного РП или БРП их перекачивают из ёмкости 1 в ёмкость 2 и обратно, пропуская через диспергатор 5 и систематически контролируя достижение полного слива из соответствующей ёмкости.

Одновременно с приготовлением РП или БРП в ёмкость 3 подают предварительно обезвоженный и нагретый до 155 – 160 °С битум в требуемом для приготовления ПБВ количестве. Затем РП или БРП из ёмкости 1 подают в ёмкость 3, механически перемешивая с битумом и пропуская через диспергатор 6 снизу вверх.

Для гарантированного получения однородного ПБВ и снижения объёма полимеризата на стенках и мешалках ПБВ перекачивают из ёмкости 3 в ёмкость 4 через диспергатор 6 и обратно. В ёмкость 4 на последней стадии приготовления ПБВ вводят ПАВ, нагретое до 50 °С. ПБВ перемешивают с ПАВ в течение 20 – 30 минут. Приготовленное ПБВ подают в накопительную ёмкость 7, битумный рабочий котёл на АБЗ либо в автобитумовоз.

Необходимо обеспечить весовое дозирование всех компонентов РП или БРП. Следует обеспечить нужную мощность тепловой машины для быстрого нагрева компонентов в ёмкостях 1, 2, 3, 4 от 90 до 160 °С.

Дозировочные устройства, битумопроводы, насосы, смесители, используемые для приготовления ПБВ, должны быть обеспечены системой паро-, масло- или электрообогрева. Все системы до начала работы прогревают.

Полимерно-битумные вязущие, РП, БРП считаются однородными, если на стеклянной палочке, извлечённой из горячего материала (при температуре приготовления), не обнаружено комочков, крупинок, сгустков, а материал стекает с неё непрерывной струёй. При этом остаток на сите с металлической сеткой № 07 не должен превышать 0,02% от массы образца. ПБВ, РП и БРП следует отпускать потребителю через съёмное сито с металлической сеткой № 07 (ГОСТ 6613 – 86), вмонтированной в трубопровод накопительной и раздаточной ёмкостей. Допускается применять только однородные материалы.

Для приготовления ПБВ можно использовать любую обогреваемую ёмкость, оборудованную механической мешалкой, в том числе битумные котлы и реакторы бескомпрессорных установок типа Т – 309. Площадь горловины ёмкостей для приготовления и хранения РП, БРП, ПБВ должна быть не менее 0,3 м². Крышка ёмкости должна открываться полностью для обеспечения свободной загрузки материалов и возможности осмотра дна и стенок ёмкости. На крышке необходимо предусмотреть небольшие герметично закрывающиеся клапаны для замера уровня и отбора проб сырья, а также готового ПБВ. Пластификатор, битум или сырьё загружают в ёмкость не более чем на 0,7 её объема.

5.1.3. *Технология приготовления полимерно-битумных вязущих на установке фирмы «Benninghoven»*

На АБЗ ДСУ–3 НФ №3 ГУП «Северавтодор» (г. Нефтеюганск) установлена тригональная смесительная установка фирмы «Benninghoven» для получения ПБВ.

Установка состоит из смесителя объёмом 5 м³ с лопастной мешалкой, тригональной машины (коллоидная мельница «Сифер»), дозирующего, перекачивающего оборудования и трубопроводов. Корпус смесителя, тригональная машина и все битумопроводы снабжены масляным подогревом с температурой до 190 °С.

ПБВ в тригональной смесительной установке получают по технологической схеме, представленной на рис. 5.2.

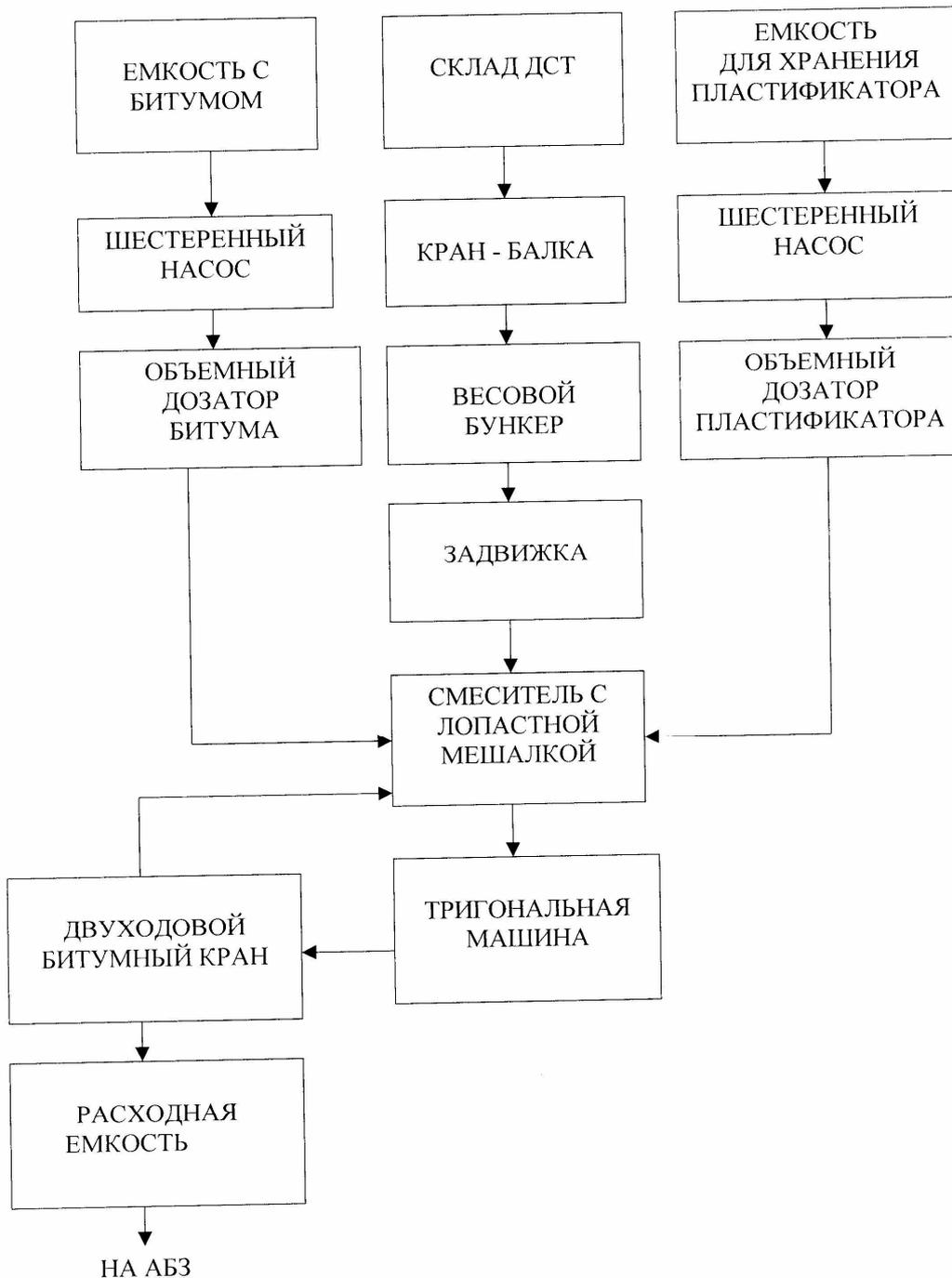


Рис. 5.2. Технологическая схема приготовления полимерно-битумного вяжущего на установке фирмы «Beninghoven»

ПБВ можно получать двумя способами [22].

По первому (одностадийному) способу ПБВ получают в следующей технологической последовательности.

Вязкий дорожный битум нагревают в цистерне битумоплавильного агрегата до температуры 140 – 150 °С. С пульта установки осу-

шестеренчатую подачу масла от масляного нагревателя в масляные рубашки смесителя, тригональной машины, битумопроводов, битумных насосов. После обогрева битумных коммуникаций при помощи шестеренчатого насоса через объемный дозатор в смеситель закачивается требуемое по рецепту ПБВ количество битума, имеющее температуру 140 – 150 °С. Температуру битума в смесителе поднимают до 150 – 160 °С и начинают введение в битум необходимого количества пластификатора. Пластификатор подается в смеситель из емкости для хранения с помощью шестеренчатого насоса через объемный дозатор. Как только пластификатор начинает поступать в смеситель, включается лопастная мешалка. Время перемешивания битума с пластификатором составляет 5 – 7 минут. В процессе перемешивания температуру пластифицированного битума доводят до 150 – 160 °С.

Со склада ДСТ с помощью кран-балки подается в весовой бункер, откуда при открывании задвижки необходимое его количество (3,0 – 4,5 % от массы ПБВ) постепенно в течение 3 – 5 минут дозируется в смеситель при работающей лопастной мешалке. После дозирования ДСТ в пластифицированный битум включается тригональная машина и производится циркуляция смеси вначале при максимальном зазоре (ширина щели) тригональной машины.

В течение 0,5 часа зазор постепенно доводят до минимального значения. Циркуляцию смеси в системе «смеситель – тригональная машина» при температуре 150 – 160 °С и минимальном зазоре в тригональной машине осуществляют еще в течение 0,4 – 0,5 ч, после чего готовое ПБВ при температуре 150 – 160 °С перекачивают в расходную емкость, для чего производится переключение двухходового битумного крана.

По второму (двухстадийному) способу ПБВ получают в следующем порядке.

Производят нагрев битума в битумоплавильном агрегате и обогрев битумных коммуникаций.

Пластификатор с помощью шестеренчатого насоса через объемный дозатор подается в смеситель из емкости для хранения. После перекачивания необходимого количества пластификатора включается лопастная мешалка и производится нагрев пластификатора до температуры 100 – 120 °С. ДСТ со склада при помощи кран-балки подается в весовой бункер, откуда при открывании задвижки необходимое его количество постепенно дозируется в смеситель при работающей мешалке. По окончании дозирования ДСТ включается тригональная

машина и производится циркуляция смеси вначале с максимальным зазором в тригональной машине. При циркуляции смеси в течение 0,5 ч зазор постепенно доводится до минимального значения, а температуру раствора ДСТ повышают до 150 °С.

В смеситель шестеренным насосом через объёмный дозатор закачивается битум, имеющий температуру 140 – 150 °С. Циркуляцию смеси битума с раствором ДСТ осуществляют при температуре 150 – 160 °С в течение 0,4 – 0,5 ч, после чего готовое ПБВ с температурой 150 – 160 °С перекачивают в расходную ёмкость переключением двухходового битумного крана.

5.1.4. Технология получения полимерно-битумных вяжущих в смесителе с лопастной мешалкой

На производственной базе ООО «Агродорспецстрой» (Иркутская область) смонтирована установка по приготовлению ПБВ на основе полимеров типа СБС [18]. При получении ПБВ в качестве пластификаторов могут быть использованы смесь отработанных автомобильных смазочных масел (СОАМ) или индустриальное масло.

Технологическая схема приготовления ПБВ (рис. 5.3) предусматривает получение вяжущих по одно- и двухстадийному способу. В ёмкости 1 битум обезвоживается и нагревается до температуры 150 – 160 °С, затем насосом 2 перекачивается в смеситель 8. Полимер из бункера 3 через дозатор 4 подаётся в смеситель 8 или ёмкость 7 для приготовления раствора с пластификатором.

В процессе приготовления раствора полимера с пластификатором происходит частичное набухание полимерной крошки в масляной среде при температуре окружающего воздуха или получении однородной массы при включенном подогреве (температура 140 – 160 °С). Ёмкость 7 снабжена механической мешалкой, которая включается при подогреве смеси и перед дозированием раствора в смеситель 8. При использовании в качестве пластификатора СОАМ необходимо произвести его обезвоживание и очистку от тяжёлых остатков.

Для этого в технологическую схему включена установка 5 для подготовки СОАМ, в которую пластификатор поступает из автоцистерны или ёмкости для пластификатора 6. Обезвоженная и очищенная СОАМ подаётся в ёмкость 7 для приготовления раствора полимера или в смеситель 8.

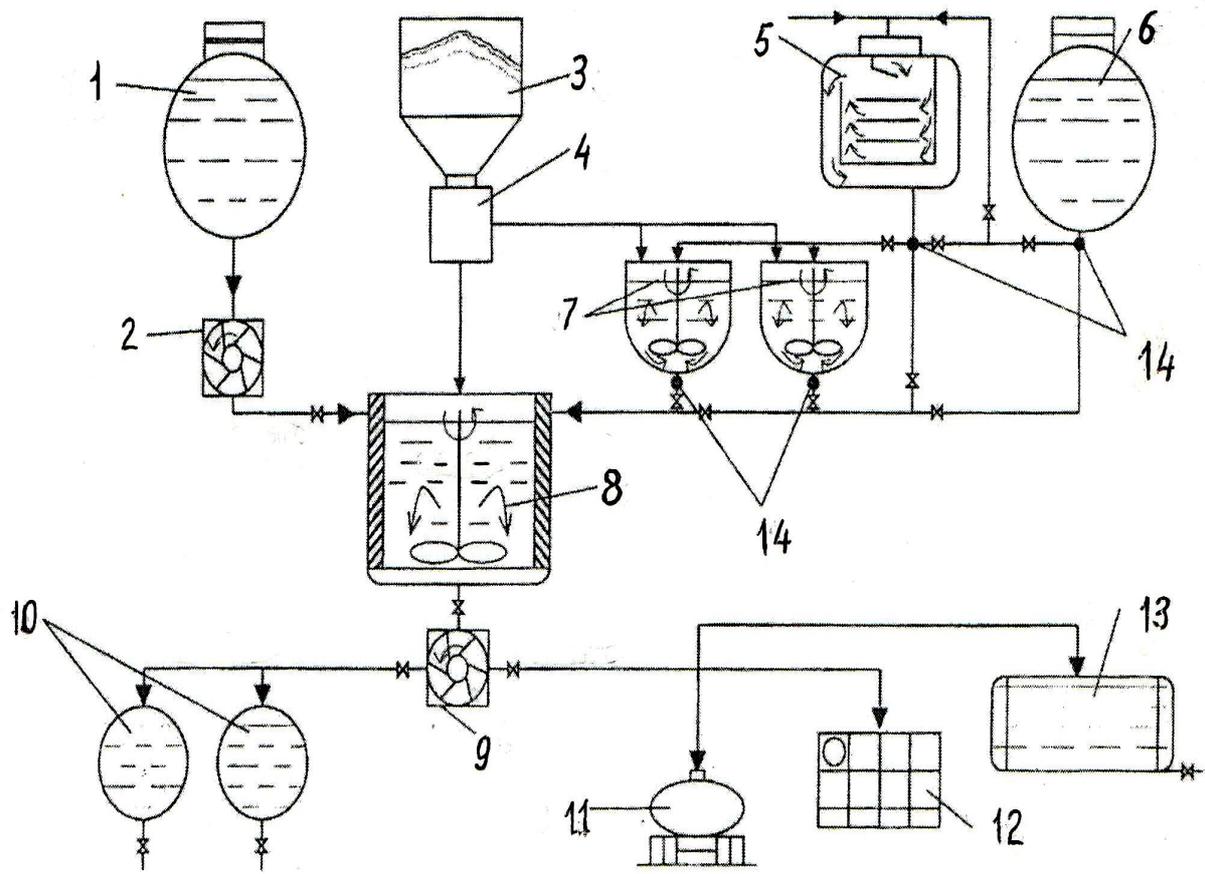


Рис. 5.3. Технологическая схема получения ПБВ в смесителе с лопастной мешалкой: 1 – емкость для битума; 2 – битумная насосная станция; 3 – бункер для полимера; 5 – установка для подготовки СОАМ; 6 – емкость для пластификатора; 7 – емкости для приготовления раствора пластификатора с полимером; 8 – смеситель; 9 – насосная станция для перекачки ПБВ; 10 – емкости для хранения ПБВ; 11 – автобитумовоз; 12 – переносная тара; 13 – расходная емкость для ПБВ асфальтосмесительной установки; 14 – дозаторы

Ёмкость смесителя теплоизолирована и снабжена подогревом, что позволяет сохранить стабильную температуру при перемешивании ПБВ. Циркуляция и перекачивание ПБВ производится насосом 9. Температура приготовления ПБВ составляет 140 – 160 °С, время перемешивания 2 ч. Готовое ПБВ поступает в ёмкости 10, в автобитумовоз 11, в переносную тару 12 или в расходную ёмкость 13 асфальтосмесительной установки.

5.2. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе полимерной композиции «Каудест-Д»

ФГДУП «Омский СоюздорНИИ» разработана технология приготовления ПБВ на основе полимерной композиции «Каудест-Д» (улучшенный) [71].

На рис. 5.4 приведена схема смесителя периодического действия для приготовления ПБВ. В нижней части теплоизолированной рабочей ёмкости 1 установлены электронагревательные регистры 2, позволяющие поддерживать заданную рабочую температуру при получении ПБВ.

Контроль за соблюдением температуры осуществляется с помощью термометра 8. В верхней части ёмкости имеется люк 7 для загрузки полимера. Бочки с полимером поднимают грузоподъемным приспособлением 10. Готовое ПБВ сливается по теплоизолированным трубопроводам битумным насосом 11. Перемешивают ПБВ лопастной мешалкой, состоящей из горизонтального вала 5, на котором расположены горизонтальные лопасти 6. Требуемая скорость вращения вала (50 об./мин) обеспечивается электродвигателем 4 и редуктором 3. Производительность установки – 5 т/ч.

Технологическая схема приготовления полимерно-битумного вяжущего приведена на рис. 5.5. Из автобитумовоза или из рабочей битумной ёмкости выпаренный и нагретый до рабочей температуры 135 – 145 °С вязкий дорожный битум закачивается в смесительную установку. Количество поступившего в смеситель битума контролируется тарировочной рейкой.

Полимерная композиция «Каудест-Д» со склада транспортируется к смесителю. Бочки с модификатором подъёмником подаются к загрузочному люку. После чего происходит подача заданного количества модификатора в битум.

По окончании загрузки включается электроподогрев смесителя и начинается процесс перемешивания. Время перемешивания составляет 60 мин. Критерием готовности ПБВ является его однородность, определяемая методом «стеклянной палочки». Приготовленное ПБВ битумным насосом подаётся в рабочую ёмкость асфальтосмесительной установки или отпускается потребителю.

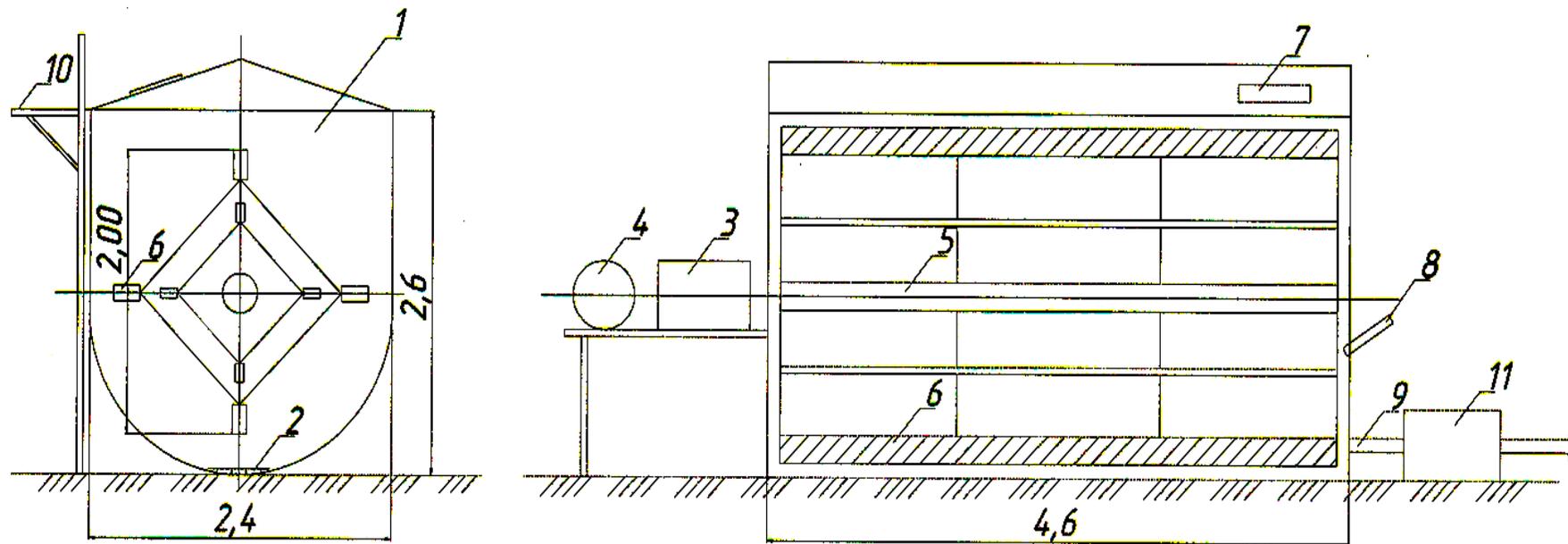


Рис. 5.4. Схема смесительной установки:

- 1 – емкость с мешалкой; 2 – электронагревательные регистры; 3 – редуктор; 4 – электродвигатель;
 5 – вал лопастной мешалки; 6 – лопасти; 7 – люк для загрузки полимера; 8 – термометр;
 9 – трубопровод; 10 – грузоподъемное устройство; 11 – битумный насос

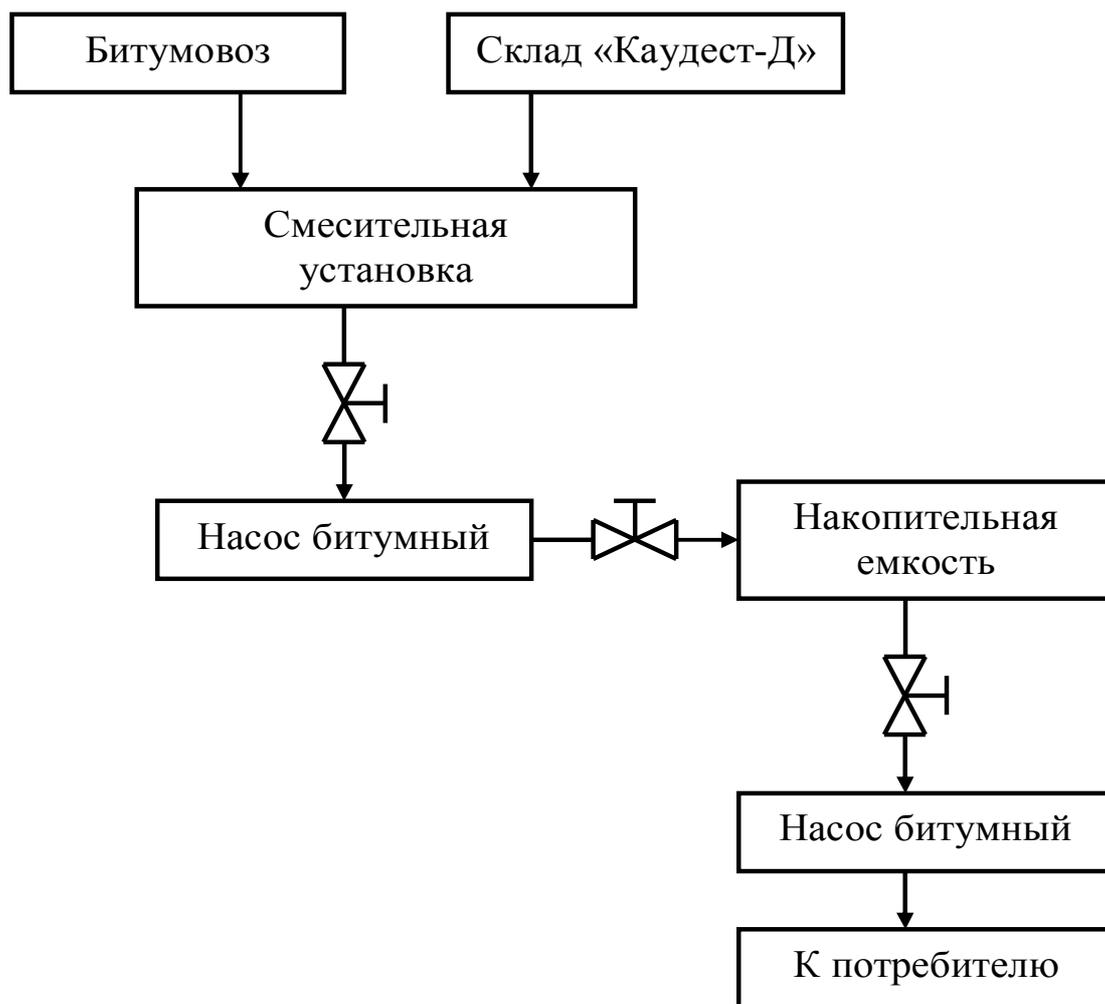


Рис. 5.5. Технологическая схема приготовления полимерно-битумного вяжущего на основе «Каудест-Д»:

1- битумовоз; 2 – смесительная установка; 3 – битумный насос;
4 – накопительная емкость; 5 – склад полимера «Каудест-Д»

5.3. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе атактического полипропилена

Технология приготовления битума, модифицированного атактическим полипропиленом АПП, приведена на рис. 5.6.

АПП со склада наклонным ленточным транспортёром подаётся в расходный бункер, откуда через дозатор в смеситель или битумоплавительный котёл с мешалкой, заполненный горячим и обезвоженным битумом. В смесителе (битумоплавительном котле) при температуре 150 – 160 °С битум с АПП выдерживается в течение 0,5 – 1,0 ч при работающей мешалке.

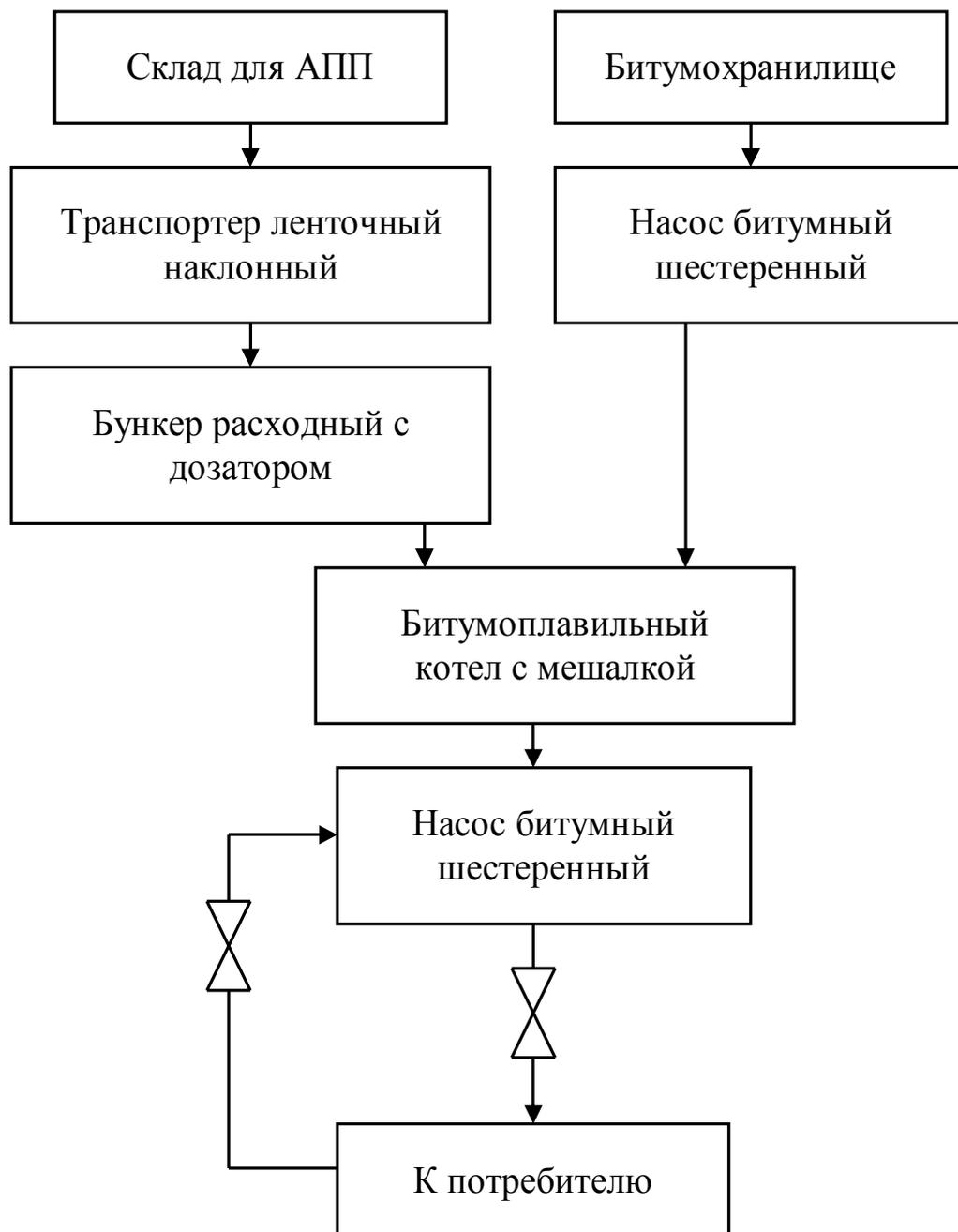


Рис. 5.6. Технологическая схема приготовления битума, модифицированного атактическим полипропиленом

Готовое ПБВ поступает в накопительную ёмкость или в автобитумовоз. При перерывах в работе битумоплавильный котёл и битумный насос работают в режиме циркуляции.

5.4. Технология приготовления резинобитумных вяжущих

5.4.1. Технология приготовления резинобитумных вяжущих на основе эластомера дорожного

Резинобитумное вяжущее (РБВ) приготавливают на стационарной установке, технологическая схема которой показана на рис. 5.7. Эластомер дорожный приготавливают по следующей технологии. Резиновую крошку из приемного бункера 1 по ленточному транспортеру 2 подают через дозатор 3 в реактор-мешалку 5. Одновременно с резиновой крошкой в мешалку из дозатора 4 подают сланцевое масло. Общая масса поданной в реактор-мешалку резиновой крошки и сланцевого масла должна быть не более 4000 кг.

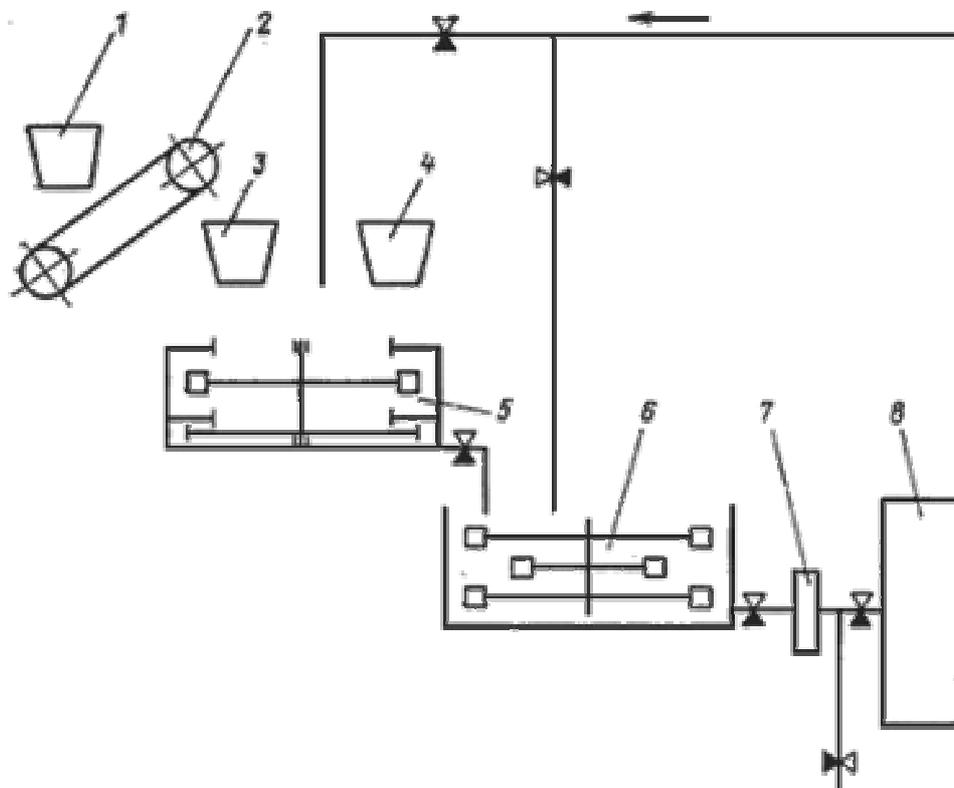


Рис. 5.7. Технологическая схема приготовления резинобитумного вяжущего на основе эластомера дорожного:

- 1 – бункер резиновой крошки; 2 – ленточный транспортер;
- 3 – дозатор резиновой крошки; 4 – дозатор сланцевого масла;
- 5 – реактор-мешалка для девулканизации резиновой крошки;
- 6 – реактор-мешалка для приготовления резинобитумного вяжущего; 7 – битумный насос; 8 – накопительная емкость

Резиновую крошку и сланцевое масло в реакторе-мешалке перемешивают в течение 3 – 4 ч при температуре 180 – 210 °С до получения однородной массы. Во время перемешивания смеси (т.е. процесса

термомеханической девулканизации резиновой крошки) необходимо строго следить за системой обогрева и не допускать перебоев в ее работе, обеспечивая тем самым указанные пределы температурного режима. После завершения процесса девулканизации резиновой крошки в реактор-мешалку 5 через дозатор 3 подают требуемое количество отвердителя. Смешение компонентов производят в течение 1 – 1,5 ч при температуре 170 – 190 °С.

При приготовлении РБВ сначала в реактор-мешалку 6 из битумного котла подают обезвоженный и нагретый до температуры 150 – 160 °С битум. После чего включают мешалку, из реактора 5 в реактор 6 подают требуемое количество эластомера дорожного.

Полученную смесь перемешивают в течение 0,5 – 1 ч при температуре 150 – 170 °С. Количество битума и эластомера дорожного, необходимого для приготовления РБВ соответствующей марки, контролируют посредством датчика, установленного в реакторе-мешалке 6. Приготовленное вязущее из реактора-мешалки 6 перекачивают насосом 7 в накопительную емкость 8. Все элементы коммуникаций установки по производству РБВ (битумопроводы, насосы, краны и т.д.) должны быть обеспечены системой обогрева.

Если при приготовлении резинобитумного вязущего часть эластомера окажется неиспользованной, то ее из реактора-мешалки 5 перекачивают в реактор-мешалку 6, после чего производят промывку реактора 5. Реактор-мешалку 5 промывают битумом при температуре 150 – 170 °С с помощью насоса 7 после завершения каждого цикла приготовления эластомера.

5.4.2. Технология приготовления резинобитумных вязущих с увлажненной резиновой крошкой

Приготовление РБВ при использовании дорожного битума и вулканизированной резиновой крошки осуществляется в следующем порядке (рис. 5.8). Со склада резиновая крошка подается наклонным ленточным транспортером в расходный бункер. Одновременно в емкости, оборудованной лопастной мешалкой и электрообогревом, готовят водный раствор смачивателя ОП-7 или ОП-10 0,5 – 1,0 %-ной концентрации.

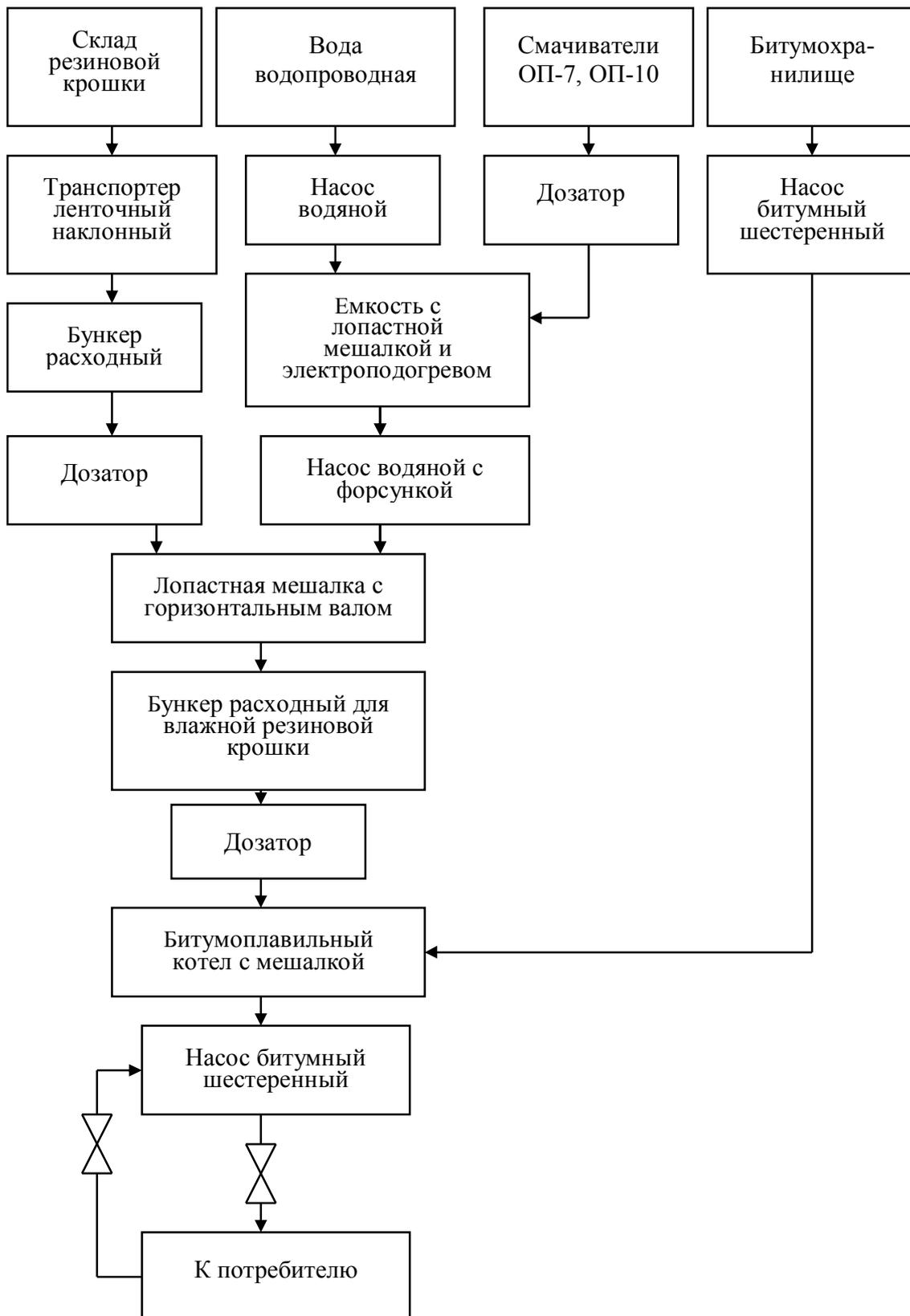


Рис. 5.8. Технологическая схема приготовления РБВ с увлажненной резиновой крошкой

Резиновая крошка из расходного бункера через дозатор поступает в лопастную мешалку с горизонтальным валом. Сюда же через форсунку впрыскивается водный раствор смачивателя в количестве 5 – 10 % от массы резиновой крошки.

Влажная резиновая крошка из мешалки поступает в расходный бункер, а затем в битумоплавильный котел, оборудованный лопастной мешалкой. Предварительно в битумоплавильный котел из битумохранилища битумным насосом закачивается битум и нагревается до температуры 150 – 160 °С. Резиновая крошка перемешивается с битумом при температуре 190 – 210 °С в течение 3 – 4 ч. Готовое резинобитумное вяжущее поступает в асфальтосмесительную установку. При перерывах в работе битумоплавильный котел и битумный насос работают в режиме циркуляции.

5.4.3. Технология приготовления резинобитумных вяжущих с пластификатором и механоактивированной резиновой крошкой

Резинобитумное вяжущее получают в такой последовательности (рис. 5.9). Механоактивированная РК из бункера 1 по ленточному транспортеру 2 поступает в шнеколопастную мешалку 3. Одновременно из емкости 6 насосом 4 в мешалку 3 подают минеральное масло или гудрон, нагретый до 150 – 170 °С. Соотношение резиновой крошки и пластификатора составляет по массе от 40:60 до 50:50. Резиновую крошку перемешивают с пластификатором при температуре 150 – 170 °С в течение 4 – 5 ч.

При получении РБВ сначала в шнеколопастную мешалку 5 насосом 4 подают из битумного котла 7 обезвоженный и нагретый до температуры 150 – 160 °С битум. После чего включают мешалку 5 и из мешалки 3 насосом 4 подают требуемое количество пластифицированной РК.

Смесь перемешивают в течение 0,5 – 1 ч при температуре 150 – 160 °С и дополнительно осуществляют циркуляцию РБВ насосом в течение 0,5 ч. Резинобитумное вяжущее из мешалки 5 перекачивается насосом 4 в накопительную емкость 8.

Технологическая схема приготовления резинобитумного (резиногудронового) вяжущего без пластификатора приведена на рис. 5.10.

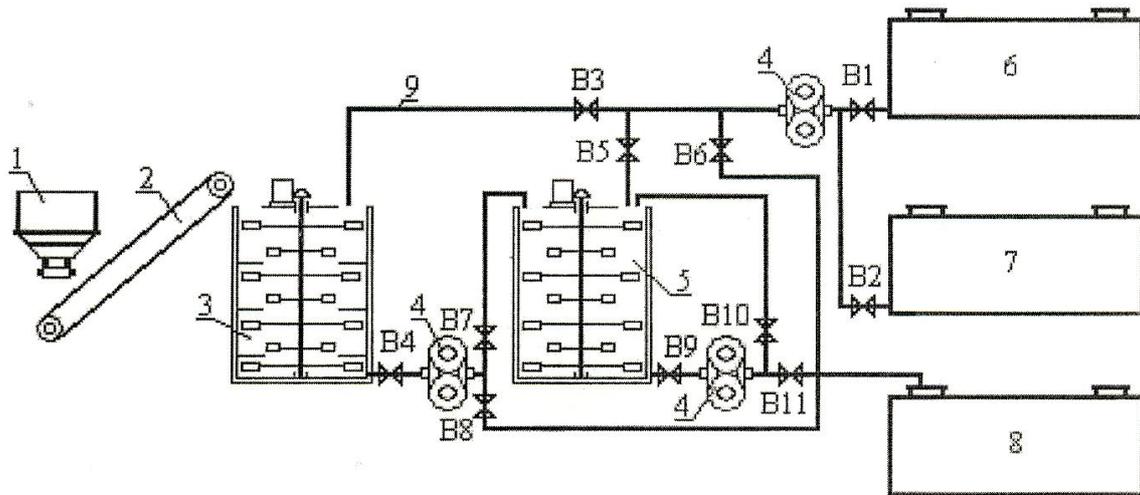


Рис. 5.9. Технологическая схема приготовления резинобитумного вяжущего с пластификатором: 1 – бункер резиновой крошки; 2 – ленточный транспортер; 3 и 5 – шнеколопастные мешалки; 4 – битумный насос; 6 – емкость для пластификатора; 7 – битумный котел; 8 – накопительная емкость для резинобитумного вяжущего; 9 – трубопровод

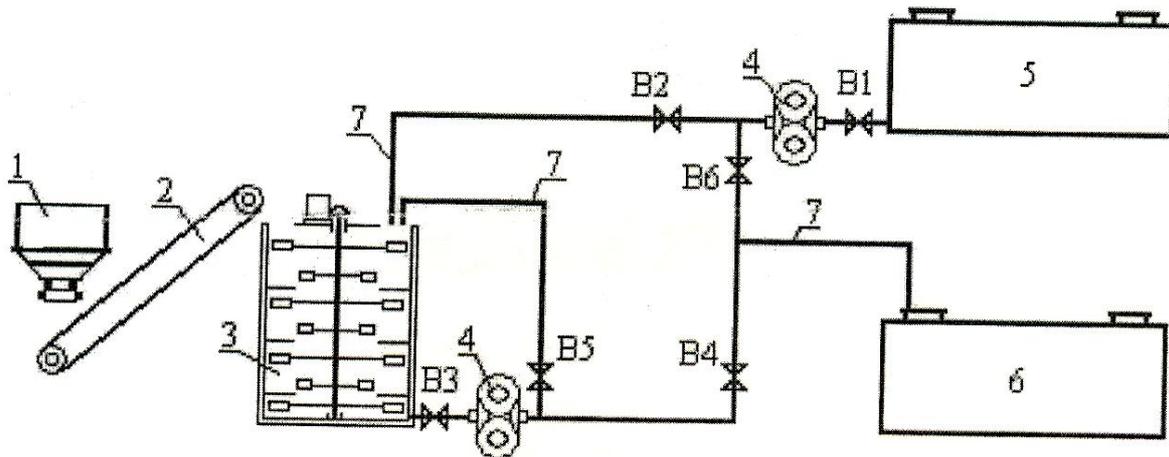


Рис. 5.10. Технологическая схема приготовления резинобитумного вяжущего: 1 – бункер для резиновой крошки; 2 – транспортер ленточный; 3 – шнеколопастная мешалка; 4 – битумный насос; 5 – битумный котел; 6 – накопительная емкость; 7 – трубопровод

Битум (гудрон), нагретый до рабочей температуры в битумном котле 5, подается насосом 4 в шнеколопастную мешалку 3. Резиновая крошка из бункера 1 по ленточному транспортеру поступает в мешалку 3. Механоактивированная резиновая крошка перемешивается с битумом (гудроном) при температуре 150 – 170 °С в течение 4 – 7 ч.

Температура и продолжительность перемешивания зависят от вида и свойств РК и битума (гудрона). Дополнительное перемешивание РБВ (РГВ) осуществляют за счет циркуляции вяжущего насосом 4. Готовое РБВ (РГВ) поступает в накопительную емкость 6.

5.5. Технология приготовления битумов с добавками поверхностно-активных веществ

Активация битумов адгезионными добавками производится в условиях АБЗ. Добавка, отдозированная весовым или объемным способом, вводится в рабочий котел битумоплавильной установки. При этом емкость заполняется битумом не более чем на 0,7 объема.

Температура вязких дорожных битумов при введении добавок в зависимости от марки битума должна составлять 110 – 140 °С, жидких – 80 – 110 °С [5, 13]. Оптимальное содержание добавок уточняют в лабораторных условиях с учетом особенностей применяемых минеральных материалов и битума.

Активацию битума адгезионными добавками можно осуществить одним из следующих способов.

Вариант 1 предусматривает возможность получения активированного битума при транспортировке добавки в металлических или полиэтиленовых бочках (рис. 5.11).

Бочки с добавкой в количестве 1 – 3 шт. (в зависимости от емкости бочек) помещают в металлический шкаф 1, обогреваемый паром (давление 1 – 3 атм, температура 60 – 70 °С). Допускается простейшая конструкция шкафа, сваренного из листового железа с крышкой и сливом парового конденсата. Обогрев бочек осуществляется паром, подаваемым через резиновый шланг, подсоединенный к паровой магистральной линии. При поставке добавки в полиэтиленовых бочках температура при их разогреве не должна превышать 60 °С. Возможен разогрев металлических бочек с помощью специальных теплоэлектронагревателей.

Битум из битумохранилища закачивается в емкость для приготовления активированного битума 4, где доводится до рабочей температуры. После разогрева содержимого бочек включается битумный шестеренный насос 3. Гибкий металлизированный шланг 2 длиной 3 – 4 м погружается в бочку с расплавленной добавкой. Вентиль В1, установленный на всасывающей линии, осторожно приоткрывается. Вентили В2 и В4 закрыты, а вентиль В3 открыт. Во избежание попа-

дания воздушных пузырей на всасывающей линии насоса при переносе шланга из одной бочки в другую вентиль В1 закрывается. После перекачивания из бочек необходимого количества добавки в емкость 4 вентиль В1 закрывается, а вентиль В4 открывается. Происходит перемешивание битума с добавкой в течение 5 – 10 часов (не менее 10 циркуляций по объему емкости 4).

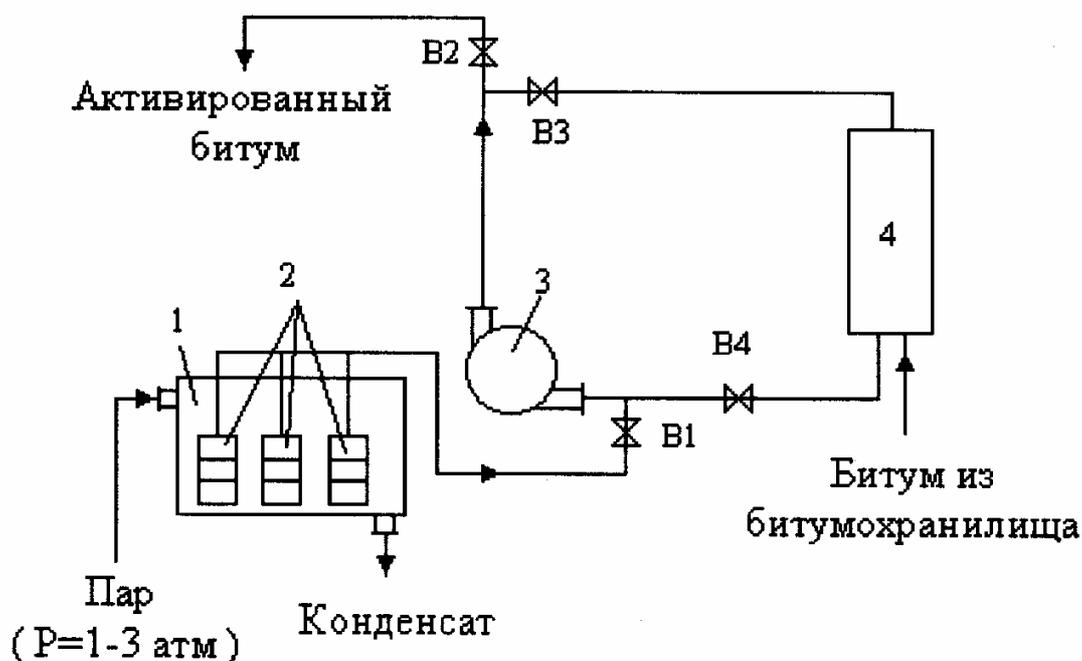


Рис. 5.11. Схема приготовления активированного битума при транспортировке добавки в металлических или полиэтиленовых бочках: 1 – металлический шкаф для разогрева бочек; 2 – металлические или полиэтиленовые бочки; 3 – битумный насос шестеренный; 4 – емкость для приготовления активированного битума

После полного смешения битума с добавкой вентиль В2 открывается. Активированный битум перекачивается в расходную емкость асфальтосмесительной установки для последующего приготовления асфальтобетонной или полимерасфальтобетонной смеси. Затем цикл приготовления активированного битума повторяется.

Вариант 2 предусматривает возможность получения активированного битума при транспортировке добавки автобитумовозами или автогудронаторами (рис. 5.12).

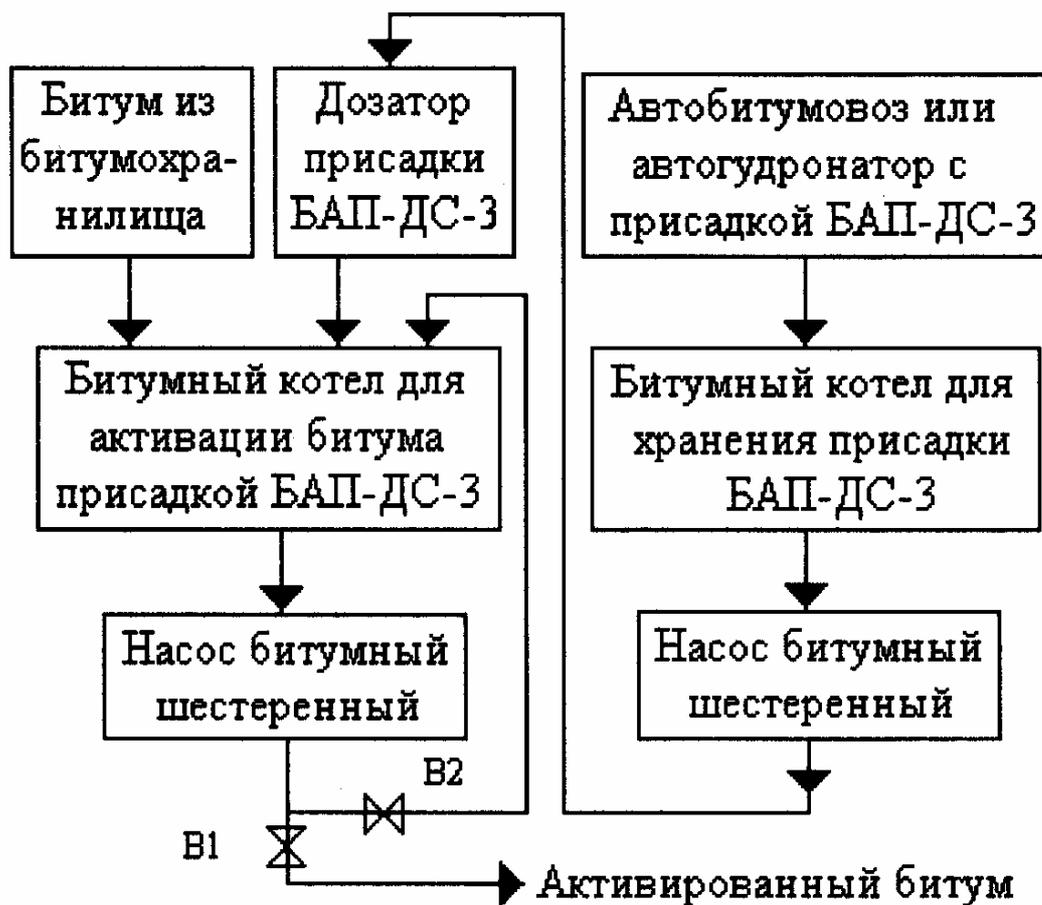


Рис. 5.12. Схема приготовления активированного битума при транспортировке добавки автобитумовозами или автогудронаторами

Добавка, например, БАП-ДС-3, из автобитумовоза или автогудронатора перекачивается в емкость для хранения, имеющую подогрев. Битум из битумохранилища закачивается в емкость для приготовления активированного битума, где нагревается до рабочей температуры. Разогретая до температуры 60 – 70 °С добавка из котла для хранения шестеренным битумным насосом через дозатор подается в емкость для приготовления активированного битума. Происходит перемешивание битума с добавкой путем циркуляции с помощью битумного насоса в течение 5 – 10 ч (не менее 10 циркуляций по объему емкости для приготовления активированного битума). После полного смешения битума с добавкой вентиль В2 закрывается, а вентиль В1 открывается.

Активированный битум перекачивается в расходную емкость асфальтосмесительной установки для последующего приготовления ас-

фальтобетонной (полимерасфальтобетонной) смеси. Затем цикл приготовления битума повторяется.

Разработана технология приготовления активированного битума, основанная на специальной обработке смеси битума и ПАВ в диспергаторе-смесителе (рис. 5.13) [52].

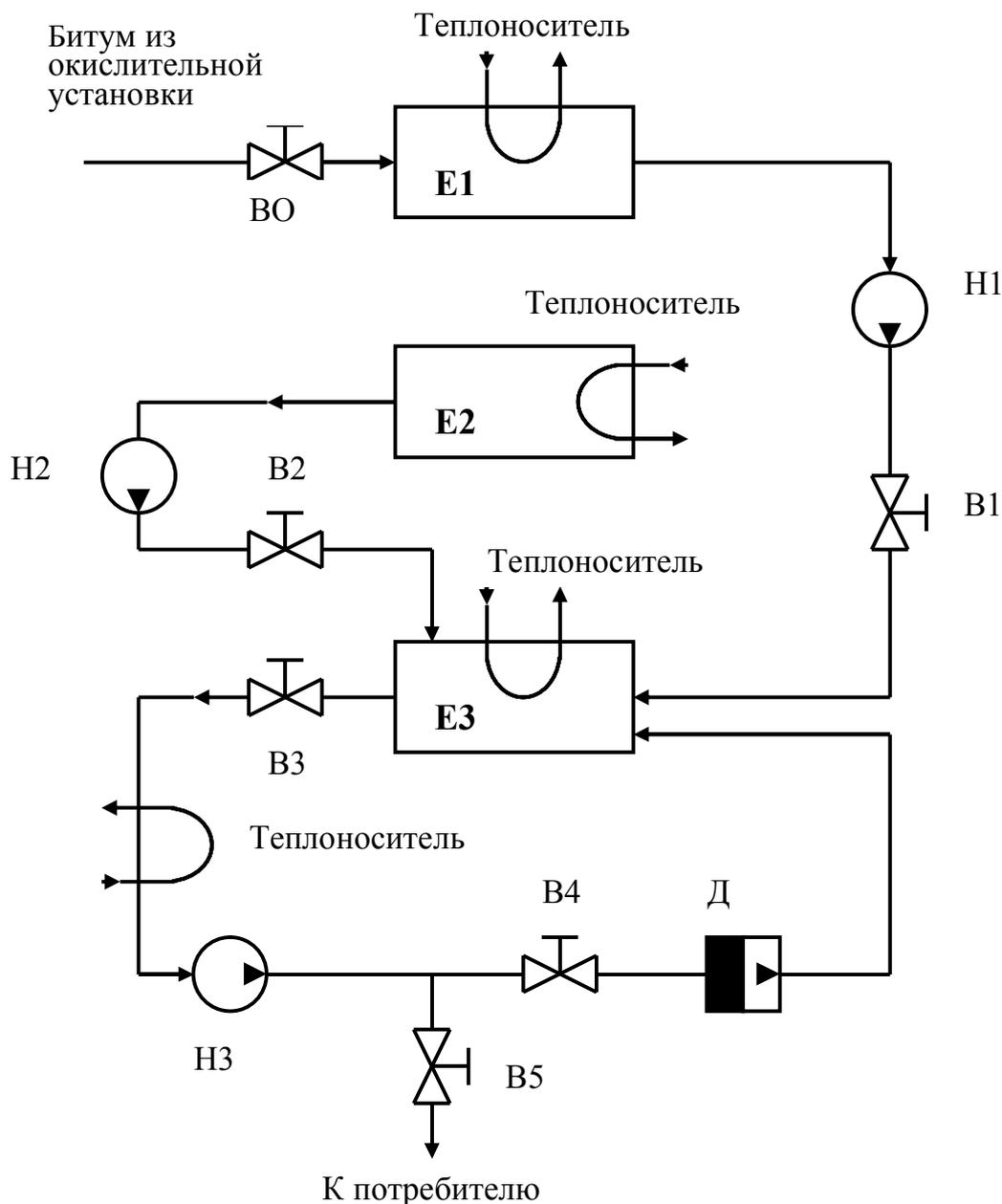


Рис. 5.13. Технологическая схема опытно-экспериментальной установки: E1 – емкость для исходного битума; E2 – емкость для ПАВ; E3 – емкость для активированного битума; N1, N2, N3 – насосы; V1, V2, V3, V4 – вентили; Д – диспергатор-смеситель

Схема установки включает следующие основные узлы: емкость с обогревом Е1 для хранения битума; емкость с обогревом Е2 для хранения ПАВ; рабочую емкость для получения и хранения активированного битума Е3; насосы Н1 и Н2; диспергатор-смеситель Д с обогревом.

Установка работает в следующем режиме. Битум при температуре 150 – 160 °С из окислительной установки или битумохранилища закачивается в емкость Е1, а ПАВ – в емкость Е2 и нагревается до температуры 120 – 130 °С. В качестве ПАВ можно использовать кубовые остатки синтетических жирных кислот, кубовые остатки аминов и другие адгезионные добавки. Затем исходное сырье (битум и ПАВ) с помощью насосов Н1 и Н2 закачивается в соответствующих пропорциях в рабочую емкость Е3.

Здесь производится предварительное смешение компонентов сырья. Полученная смесь из емкости Е3 прокачивается насосом Н3 через диспергатор-смеситель Д. При этом смесь битума и ПАВ подвергается активации и диспергации (разбиению на мельчайшие капельки диаметром 0,10 – 0,05 мм) за счет гидродинамической активации, возникающей в связи с понижением давления в смеси на 0,2 – 0,3 МПа. Благодаря этому сплошность битума и ПАВ нарушается и они превращаются после диспергации в систему, состоящую из мельчайших дисперсных частиц, равномерно распределенных между собой в единице объема.

Частицы, соприкасаясь, создают вязкую гомогенную систему. Полученный таким образом активированный (диспергированный) битум хранится в рабочей емкости Е3, из которой с помощью насоса Н3 подается потребителю.

5.6. Установки для приготовления полимерно-битумных вяжущих

В настоящее время создатели отечественного оборудования для дорожного строительства довольно успешно конкурируют с ведущими зарубежными фирмами.

Установки для приготовления ПБВ на основе С БС (и других видов полимеров) сконструированы и изготавливаются ЦНБК Минобороны, ОАО «Техпрогресс», НПО «Космос», ОАО «АППОС».

Восемь установок по приготовлению ПБВ работают в г. Москве, в Московской и Тульской областях, в городах Ельце, Сургуте, Ангар-

ске. Смонтированы и работают более 10 установок по приготовлению ПБВ в других городах России [2, 9].

5.6.1. Установка «Планета»

ЗАО «Инженерный центр Планета» разработана установка для приготовления ПБВ «Планета» производительностью до 5 т/ч. Установка отличается универсальностью и может быть использована для реализации практически любой из известных в настоящее время технологий приготовления ПБВ [79].

Полимер можно растворять непосредственно в битуме за счёт использования высокоэффективных мешалок специальной конструкции или пластификаторе (гудроне, масле и т.п.) с возможностью приготовления концентрата.

Установка содержит: блок предварительного смешения со смесителем объёмом 1,2 м³ для приготовления концентрированного раствора полимера в битуме или пластификаторе; блок окончательного смешивания со смесителем объёмом 5 м³ для приготовления ПБВ; цепной элеватор для загрузки полимера; блок обогрева и рециркуляции высокотемпературного теплоносителя; блок дозирования адгезионной добавки; битумный насос, систему трубопроводов с запорной арматурой; металлоконструкцию (6 х 4 х 5,5 м); комплект контрольно-измерительных приборов и посты управления. Мощность установки 160 кВт.

Оборудование поставляется в виде функциональных блоков, собранных при изготовлении.

5.6.2. Мобильная установка

Модифицированный битум изготавливают из дорожного, строительного и других видов битума с использованием полимерных добавок блоксополимеров типа СБС, эластомеров и др. Кроме того, установка может быть использована для получения растворов различной концентрации вышеуказанных полимеров в масле, гудроне и других растворителях.

Основные характеристики установки:

- мощность при 3-сменной работе, т/сутки80;
- масса основного технологического оборудования, т.....38;

- масса с дополнительным оборудованием (битумными котлами, ёмкостями и т.п.), т52;
- количество обслуживающего персонала, чел./смена.....3;
- производственная площадь, м²120;
- габариты установки без вспомогательного оборудования.....7,3 x 4,6;
- габариты установки со вспомогательным оборудованием, м22 x 7
- установленная мощность потребителей электроэнергии (без битумных котлов), кВт200;
- полная установочная мощность, кВт450.

Перечень оборудования для приготовления модифицированного битума приведен в табл. 5.1.

Модифицированный битум изготавливают по схеме, представленной на рис. 5.14.

Таблица 5.1

Перечень оборудования для приготовления модифицированного битума

Наименование оборудования	Количество	Характеристика оборудования
Смеситель планетарный	2	Электродвигатель 15 кВт, 700 об/мин, ТЭН – 24 кВт
Турбосмеситель	1	Электродвигатель 23 кВт, 700 об/мин, ТЭН – 24 кВт
Мерник	1	-
Битумная насосная станция РБ 411М	5	Электродвигатель 7,5 кВт, 1500 об/мин
Кран	25	ТЭНы 300 Вт
Насос для перекачивания масла	1	Электродвигатель 4,5 кВт, 1500 об/мин
Емкость для хранения масла	1	Объем 30 – 40 куб. м
Битумный котел для подогрева исходного битума	2	Объем 25 куб. м; погружные нагреватели 9x7,5=67,5 кВт
Битумный котел для готового продукта	2	Объем 25 куб. м; погружные нагреватели 9x7,5=67,5 кВт
Коллоидная мельница	1	Электродвигатель около 40 кВт, 1500-3000 об/ мин
Система управления	1	-
Площадка обслуживания	1	-

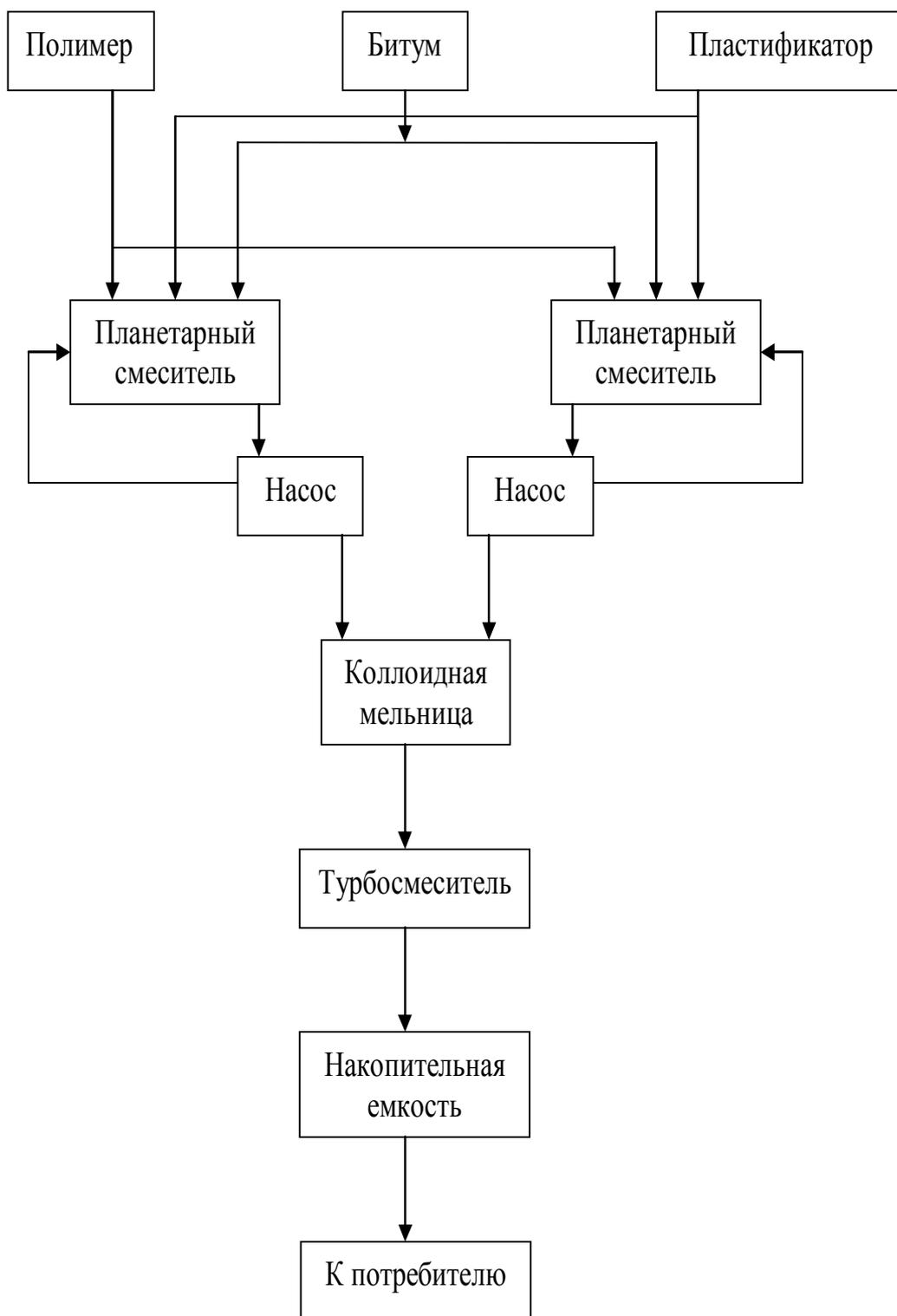


Рис. 5.14. Технологическая схема приготовления ПБВ на мобильной установке

Битум с температурой 150 – 160 °С по обогреваемым трубопроводам из битумных котлов закачивается в один из смесителей установки до расчетного уровня. Полимер, поступающий в мешках весом по 10 – 20 кг, загружается из мешков в смеситель. Одновременно в тот же смеситель загружается пластификатор, навеска которого формируется в мернике. Установка позволяет готовить модифицированный битум как с пластификатором, так и без него. Смешение компонентов происходит при одновременной работе мешалки смесителя и рециркуляции массы, организуемой с помощью битумной насосной станции. Далее компоненты через коллоидную мельницу поступают в турбосмеситель объёмом 6 м³.

Каждый смеситель оснащен своей насосной станцией. После окончательного смешения в турбосмесителе ПБВ поступает в накопительную емкость для готовой продукции (хранилище). Из хранилища модифицированный битум подаётся на собственное производство асфальтобетона или сторонним потребителям. Смесители работают периодически и параллельно.

Качество модифицированного битума проверяется визуально, а также анализом взятой пробы на показатели свойств в соответствии с нормативными требованиями.

Проба модифицированного битума для анализа отбирается с помощью крана, установленного на рециркуляционном трубопроводе, либо непосредственно из смесителя, либо из ёмкости с готовой продукцией. Смесители, краны, насосные станции и трубопроводы обогреваются с помощью ТЭНов. Смеситель, мерник, краны, насосные станции и трубопроводы теплоизолированы.

Установка смонтирована на раме, которая в свою очередь ставится на площадке, выложенной дорожными плитами. Фундаменты для основного и вспомогательного оборудования не требуются.

При необходимости установка легко демонтируется и переносится на новое место.

5.6.3. Зарубежные установки для получения модифицированных битумов

Фирма «Massenza» (Италия) выпускает однопроходные и многопроходные установки для получения ПБВ [92].

Однопроходные установки непрерывного действия пригодны для получения ПБВ только на основе линейного полимера типа СБС. Ус-

тановки применяются в основном на АБЗ. Технологическая схема получения ПБВ показана на рис. 5.15.

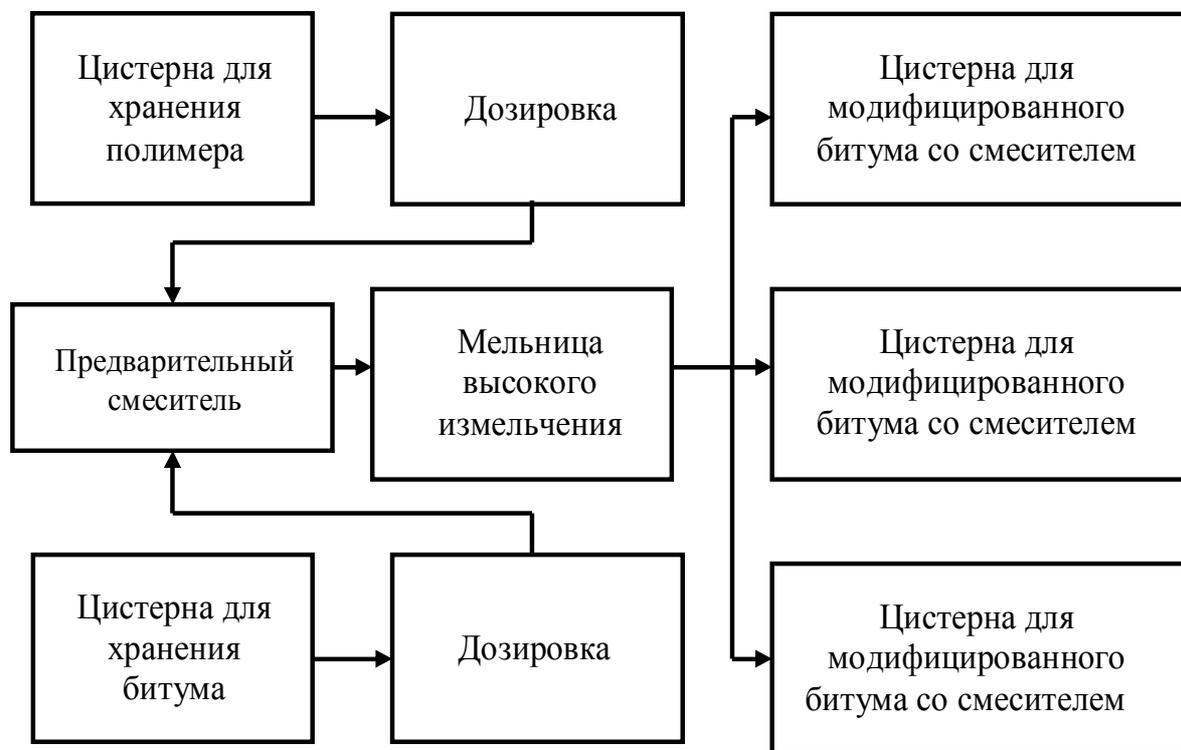


Рис. 5.15. Технологическая схема получения ПБВ на однопроходной установке

Битум, нагретый до рабочей температуры, и полимер в виде крошки или порошка загружаются в предварительный смеситель. Потoki компонентов ПБВ контролируются точными приборами. На этой стадии происходит набухание и частичное растворение полимера в битуме. После предварительного смешения смесь битума с полимером пропускается через коллоидную мельницу для получения однородного ПБВ. Затем ПБВ направляется в специальные цистерны (снабжённые смесителями для предотвращения разделения фаз), где происходит так называемое созревание ПБВ. Время созревания зависит от типа битума, вида полимера, режима работы коллоидной мельницы и температуры битума.

Однопроходные установки выпускаются в мобильном и стационарном вариантах.

Многопроходная установка состоит из одного или нескольких (обычно двух) смесителей, в которые загружаются в определённых количествах битум и полимеры (рис. 5.16). Затем они подвергаются

предварительному смешению и направляются в коллоидную мельницу, через которую проходят требуемое число раз. Нужное количество проходов через мельницу устанавливается на основании лабораторного контроля. Готовое ПБВ поступает в цистерну для хранения.

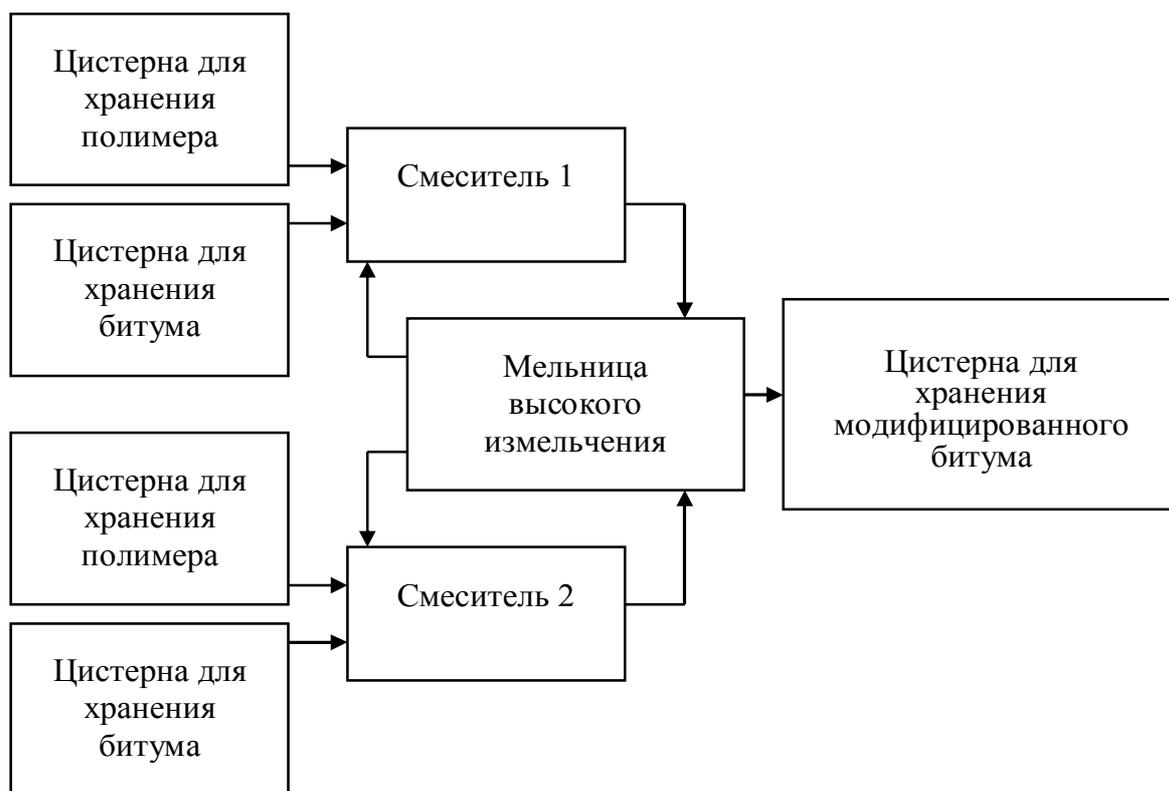


Рис. 5.16. Технологическая схема получения ПБВ на многопроходной установке

Производительность установки определяется производительностью насосов, мельницы, смесителей, видом полимера, совместимостью полимера с битумом, температурой битума, типом управления установки (автоматическим или ручным). Для повышения производительности между смесителем и мельницей устанавливают насос с переменной скоростью. Это позволяет мельнице постоянно работать с высокой производительностью.

При использовании для получения ПБВ вязких окисленных битумов установку снабжают оборудованием для хранения, дозирования и подачи пластификатора или растворителя. На установке можно получить ПБВ почти со всеми видами полимеров. Многопроходные установки выпускаются в мобильном и стационарном вариантах.

Компания VSS (США) выпускает установки, на которых в большинстве случаев за один проход можно получить ПБВ с 15 %-ным содержанием различных полимеров: этилен-винилацетата, СБС, СБР, полиолефинов, резиновой крошки и полимеров из отходов производства [93] (рис. 5.17).

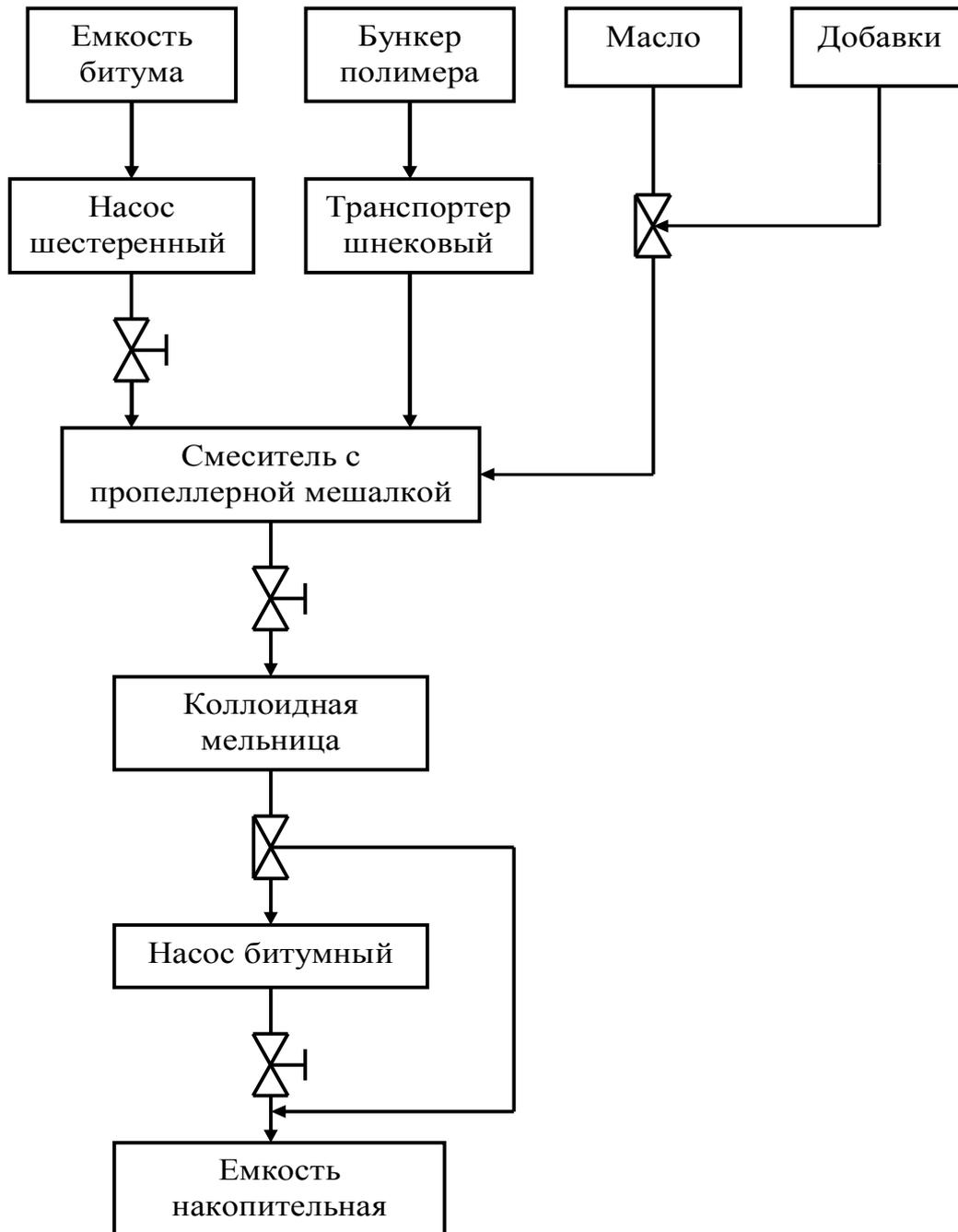


Рис. 5.17. Технологическая схема установки компании VSS для получения модифицированных битумов

Технология компании VSS позволяет подбирать рецептуры ПБВ с битумами различного качества (рецептура входит в стоимость установки).

В состав установки входят:

- 200-литровая ёмкость для предварительного смешения битума с полимером, оборудованная двойной пропеллерной мешалкой;
- VSS коллоидная мельница производительностью 8, 20, 40 т/ч;
- шнековая система с переменной скоростью подачи полимера;
- покрытый кожухом битумный насос с двигателем переменной скорости;
- загрузчик коробок с полимерами;
- насосы и трубопроводы с теплоизоляцией для битума, масла и добавок;
- панель управления.

Оборудование устанавливается на компактную основу типа «палоз» размером 1,91 x 3,81 м, высотой 2,5 м, имеющую ступеньку и платформу для оператора.

Американской компанией Phoenix Industries разработан завод AR 150M (рис. 5.18) для получения резинобитумного вяжущего [94].

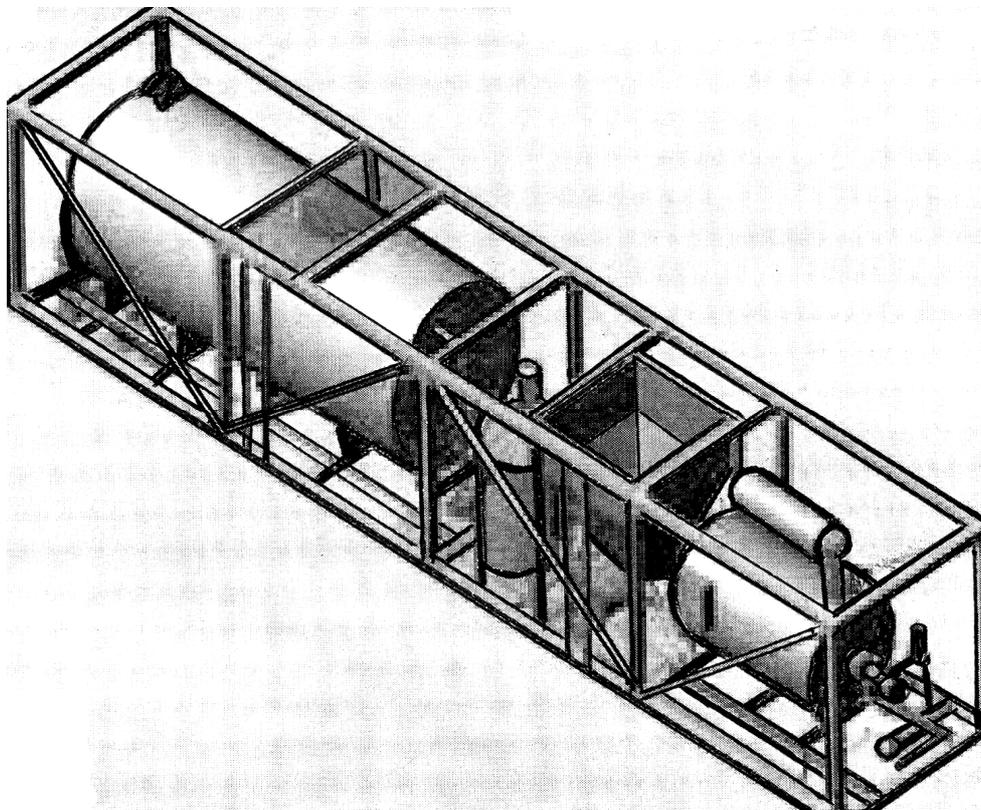


Рис. 5.18. Завод AR 150M для получения резинобитумного вяжущего

Производительность завода составляет 10 – 15 т/ч резинобитумного вяжущего при минимальном содержании резиновой крошки в количестве 15 % по массе. Завод помещается в 40-футовый (12,2 м) контейнер для оптимальной его транспортировки по морю и по суше к месту эксплуатации.

Компания специализируется на производстве оборудования по утилизации изношенных автотракторных шин и установок по модифицированию битума. Резинобитумное вяжущее используется в типичной технологии дорожных работ. По данным компании на строительство 1 км двухполосного шоссе при толщине слоя асфальтобетона 50 мм используется около 1250 автомобильных покрышек.

Заводы AR 150M работают в Швеции, Греции, Польше.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы особенности технологии получения ПБВ на основе полимера СБС в одну стадию?
2. Каковы особенности технологии получения ПБВ на основе полимера СБС в две стадии?
3. Какова технология получения ПБВ с добавкой АПП?
4. Какова технология получения ПБВ с добавкой «Каудест-Д»?
5. Назовите разновидности технологий получения РБВ.
6. Назовите виды смесительных установок для приготовления битумов, модифицированных полимерными добавками и резиновой крошкой.
7. Укажите особенности технологии приготовления битумов с добавками ПАВ.
8. Какое оборудование используют для приготовления битумов с добавками ПАВ?

6. ПОДБОР СОСТАВОВ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

6.1. Методика подбора состава ПБВ на основе полимеров СБС

Методика подбора состава разработана для ПБВ на основе полимеров типа СБС [2, 10].

Основной принцип подбора состава ПБВ заключается в обеспечении требуемых для данных условий эксплуатации показателей их физико-механических свойств.

Полимерно-битумные вяжущие являются многокомпонентными системами. Основной технологической характеристикой ПБВ, свидетельствующей о требуемой совместимости компонентов ПБВ, является однородность.

Важнейшей технологической характеристикой ПБВ является температура вспышки, которая гарантирует пожарную безопасность при производстве работ и определяет температурные режимы его приготовления.

Основными эксплуатационными показателями свойств ПБВ, нормируемыми ГОСТ Р 52056, являются: температура хрупкости по Фраасу, температура размягчения по методу «Кольцо и шар», эластичность при температурах 25 и 0 °С, изменение температуры размягчения после прогрева, сцепление ПБВ с поверхностью минеральных материалов.

Показатели свойств ПБВ: глубина проникания иглы при 25 и 0 °С, растяжимость при 25 и 0 °С позволяют наиболее полно охарактеризовать его качество.

При подборе состава ПБВ необходимо знать требуемые для заданных условий эксплуатации показатели свойств ПБВ [2, 10].

Подбор состава ПБВ производят в таком порядке:

1. Определяют требуемые для данного района строительства и условий эксплуатации температуры хрупкости и размягчения [10] и показателя эластичности [25].

2. Устанавливают минимально необходимое содержание пластификатора I_{\min} в вяжущем, исходя из требуемой температуры хрупкости. Экспериментально подбирается такое количество пластификатора, чтобы температура хрупкости была ниже требуемой для ПБВ на 2 – 3 °С. Если температура хрупкости исходного битума соответствует

расчетному значению с требуемым запасом, а ПБВ готовится по первому способу, то необходимость применения пластификатора и его содержание определяются минимально необходимой глубиной проникания иглы при 25 °С для ПБВ заданной марки.

3. Определяют минимальное содержание полимера (SBS_{min}) в вяжущем в зависимости от требуемых температур размягчения и эластичности. Для этого в битум добавляют минимальное количество пластификатора (см. п. 2) и 2 % полимера. Смесь перемешивают до однородного состояния, начиная при температуре 110 – 120 °С и постепенно повышая до 155 – 160 °С. Однородность смеси оценивают по стеклянной палочке, эластичность – экспресс-методом (раздел 6). Если указанные показатели соответствуют требуемым значениям, то готовят ПБВ (около 0,5 кг) для определения всего комплекса показателей свойств по ГОСТ Р 52056 – 2003. Если показатели (температура хрупкости и эластичность) не достигли требуемых значений, то увеличивают содержание полимера в смеси с шагом 0,5 %.

Приготавливают несколько образцов ПБВ при T_{min} . При этом содержание полимера SBS_{min} увеличивают на 0,5 – 3,0 % с шагом 0,5 %.

У приготовленных образцов ПБВ определяют в первую очередь однородность и только после ее достижения – весь комплекс показателей.

Если блоксополимер типа СБС не содержит в своем составе ПАВ, то показатель сцепления ПБВ со щебнем и песком, как правило, не соответствует требованиям ГОСТ Р 52056. В этом случае в ПБВ вводят ПАВ в минимальном количестве, позволяющем обеспечить указанное выше требование.

Анализ полученных данных позволяет определить состав ПБВ с минимально необходимым содержанием пластификатора и полимера, свойства которых удовлетворяют техническим требованиям.

Раствор блоксополимеров типа СБС рекомендуется готовить на отдельных базах при соответствующем технико-экономическом обосновании только такой концентрации, которая устанавливается при подборе состава ПБВ для данной области эксплуатации. В целях облегчения перекачки и транспортировки высококонцентрированных растворов полимера рекомендуется приготавливать БРП.

В производственных условиях необходимо корректировать состав ПБВ, так как промышленные партии битумов различаются не только по конкретным показателям качества, но и по маркам; партии полимера – по качеству. В связи с этим на первых этапах освоения произ-

водства и применения ПБВ необходимо систематически набирать данные по концентрационным зависимостям всех стандартных показателей свойств от содержания полимера, пластификатора и глубины проникания иглы исходного битума. Эти данные необходимо использовать для составления производственных номограмм в табличной или графической форме.

6.2. Влияние качества и содержания компонентов ПБВ на его свойства

В состав ПБВ входят вязкий дорожный битум, полимер ДСТ и пластификатор. Поэтому изменение качества и количества одного из компонентов неизбежно влечет за собой изменение качества ПБВ. Исследованиями, проведенными в СоюздорНИИ [2, 9], было установлено, что свойства ПБВ зависят от свойств его составляющих, при этом наиболее существенное влияние на свойства ПБВ оказывают марка и тип дисперсной структуры битума. Для образования пространственной структурной сетки в ПБВ на основе битумов марок БНД минимальное содержание ДСТ составляет 2 – 2,5 %, а на основе битумов марок БН – 3,5 – 4 %.

Увеличение содержания ДСТ и других полимеров типа СБС выше указанного минимума необходимо в том случае, если нужно повысить температуру размягчения, растяжимость и эластичность при температуре 0 °С, а также при работе с маловязкими битумами, битумами марок БН и I структурного типа.

Увеличение содержания пластификатора индустриального масла необходимо в следующих случаях: для снижения температуры хрупкости; для повышения эластичности, растяжимости при 0 °С и однородности ПБВ; при работе с высоковязкими битумами (например, БНД 40/60), а также с битумами марок БН и I структурного типа; для повышения удобоукладываемости и уплотняемости полимерасфальтобетонных смесей.

Полимерно-битумные вяжущие, соответствующие требованиям ГОСТ Р 52056-2003, можно получить из битумов любой марки и типа структуры. В табл. 6.1 приведены минимальные содержания компонентов в ПБВ на битумах разных типов структуры.

Таблица 6.1

**Минимально необходимое содержание компонентов в ПБВ,
соответствующих требованиям ГОСТ Р 52056-2003**

Марка ПБВ	тип структуры	Исходный битум		Содержание, %	
		глубина проникания иглы, 0,1 мм	марка	ДСТ	масло марки И-40 А
ПБВ 40	III	68	БНД 60/90	3,1	5
	II	76	БН 60/90	3,2	3
	I	90	-	2,7	5
ПБВ 60	III	68	БНД 60/90	3,25	7
	II	76	БН 60/90	3,5	8
	I	90	-	2,5	7
ПБВ 90	III	68	БНД 60/90	3,1	10
	II	76	БН 60/90	3,5	13
	I	90	-	2,5	8
ПБВ 130	III	68	БНД 60/90	3,3	15
	II	76	БН 60/90	3,3	17
	I	90	-	3,0	10
ПБВ 200	III	68	БНД 60/90	3,5	20
	II	76	БН 60/90	3,0	20
	I	90	-	3,5	20
ПБВ 300	III	68	БНД 60/90	3,5	29
	II	76	БН 60/90	3,5	25
	I	90	-	3,5	25

Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключаются особенности подбора состава ПБВ на основе полимера СБС?
2. Назовите порядок подбора состава ПБВ на основе полимера СБС.
3. Как влияют расходы полимера СБС и пластификатора на свойства ПБВ?
4. Укажите влияние структуры и вязкости битума на состав ПБВ.

7. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ

БИТУМОВ

Качество ПБВ, БКВ и РБВ устанавливают по стандартным методам, принятым для оценки свойств вязких дорожных битумов, а также определяют однородность и эластичность [10, 11, 25– 32, 72, 74].

Пробы вяжущих перед испытанием нагревают до 160 °С, определяют их однородность с помощью стеклянной палочки, а затем пропускают через сито с сеткой № 07 по ГОСТ 6613-86. Если вяжущее однородно по этим методикам, то заполняют формы для проведения остальных испытаний.

7.1. Определение растворимости блоксополимеров типа СБС в индустриальном масле

Метод основан на определении наличия на сите мазеобразного остатка после фильтрации 20 % раствора блоксополимера в индустриальном масле [10].

Растворимость блоксополимеров типа СБС в индустриальном масле определяют следующим образом. В фарфоровую чашку помещают 20 г испытуемого полимера и 80 г индустриального масла. Нагревают на электроплитке до температуры 160 ± 1 °С, постоянно перемешивая сначала стеклянной палочкой 15 мин, а после достижения достаточной подвижности механической мешалкой не менее 30 мин до однородного состояния. Общее время приготовления раствора полимера не должно превышать 1 ч.

Раствор полимера процеживают через сито с сеткой № 07, помещают в сушильный шкаф при 160 ± 1 °С на 10 мин, а затем охлаждают.

Полимер считается полностью растворимым в индустриальном масле и пригодным для приготовления ПБВ, если он полностью проходит через сито с сеткой № 07 и на ней остается однородная пленка раствора без каких-либо включений.

7.2. Методы определения однородности

7.2.1. Определение однородности по ГОСТ Р 52056

Сущность метода заключается в определении однородности ПБВ визуально с помощью стеклянной палочки [10, 25].

Пробу ПБВ массой 0,5 кг отбирают в фарфоровый стакан вместимостью не менее 600 см³. Если проба ПБВ хранилась при температуре ниже температуры размягчения ПБВ, то перед испытанием ее следует разогреть до температуры, превышающей на 10 °С температуру приготовления ПБВ, и перемешать в течение 5 – 6 мин.

Стеклянную палочку погружают в подготовленную пробу ПБВ на 3 – 4 с, затем извлекают и визуально оценивают характер стекания вяжущего с палочки и состояние пленки вяжущего на ее поверхности.

ПБВ должно стекать с палочки равномерно и на ее поверхности не должно быть сгустков, комков и крупинок.

Однородность ПБВ определяют сравнением результатов трех определений. Если два из трех определений дают положительный результат, то ПБВ считают выдержавшим испытание на однородность.

7.2.2. Определение однородности по методу остатка на сите

Метод определения остатка заключается в пропускании ПБВ через сито с сеткой № 07, отмывке и сушке остатка [10].

Для испытания в пробоотборнике взвешивают не менее 500 г ПБВ, предварительно взвесив пробоотборник, нагревают, перемешивая на электроплитке до 160 °С и пропускают через сито. Оставшиеся на стенках и дне пробоотборника инородные включения скальпелем переносят на сито. Освободившийся пробоотборник с остатком ПБВ взвешивают и споласкивают керосином так, чтобы смыть остаток ПБВ со стенок пробоотборника. Смесь керосина с остатком ПБВ пропускают через сито. Сито с остатком ПБВ помещают в сушильный шкаф при 160 °С и выдерживают не менее 10 мин.

Горячее сито после выдерживания в сушильном шкафу очищают скальпелем с внешней стороны, затем остаток на сите отмывают, погружая несколько раз в фарфоровую чашку с керосином, последняя порция которого должна остаться бесцветной.

После отмывки сито либо остается пустым, либо с остатком нерастворенной части ПБВ. В первом случае испытание закончено, остаток равен «0».

Сито с остатком помещают в сушильный шкаф, где выдерживают в течение 30 мин при 160 °С, после чего охлаждают и взвешивают. Далее остаток удаляют механически (тонким пинцетом, иглой, шилом) и сито повторно взвешивают.

Остаток ПБВ на сите определяют по формуле

$$H = (q_1 - q_2) \cdot 100 \% / q_{\text{ПБВ}}, \quad (7.1)$$

где H – остаток ПБВ на сите, %; q_1 – масса сита с остатком, г; q_2 – масса сита без остатка, г; $q_{\text{ПБВ}}$ – масса ПБВ, пропущенного через сито, г.

Остаток ПБВ на сите может составлять не более 0,02 % от массы ПБВ, пропущенного через сито.

7.3. Определение эластичности ПБВ

7.3.1. Определение эластичности по ГОСТ Р 52056

Эластичность при 25 °С свидетельствует о наличии пространственной эластичной структурной сетки полимера в ПБВ и характеризует устойчивость ПБВ к многократным динамическим воздействиям. Эластичность при 0 °С характеризует устойчивость ПБВ к многократным динамическим воздействиям и долговечность покрытия при низких отрицательных температурах до образования усталостных и температурных трещин на покрытии

Сущность метода заключается в определении доли эластической (полностью обратимой) деформации к предельной деформации образца [10, 25].

Эластичность ПБВ и ПБВ с ПАВ определяют непосредственно после испытания образцов на растяжимость. Формы с разорвавшимися образцами снимают со штифтов дуктилометра и помещают в отдельную емкость, температура воды в которой равна 35 °С для ускорения сокращения длины образцов при 25 °С. Затем проводят измерения (с точностью до 0,1 см) обеих частей образца от свободного конца образца до зажима формы и момента изменения длины не более чем

на 0,1 см за 15 мин. При определении эластичности ПБВ при 0 °С измерения проводят при температуре (0±0,5) °С.

Показатель эластичности Э в процентах вычисляют по формуле

$$\text{Э} = [(D + l) - L] \cdot 100 \% / D, \quad (7.2)$$

где D – растяжимость образца при температурах 25 или 0 °С, см; l – длина образца до его растяжения, равная 3 см; L – сумма длин двух частей образца после их восстановления по последнему измерению, см.

Расхождения между каждым определением и среднеарифметическим не должно превышать 10 % от среднеарифметического значения полученных результатов.

7.3.2. Определение эластичности экспресс-методом

Для определения показателя эластичности ПБВ и ПБВ с ПАВ экспресс-методом образцы в формах, подготовленные для испытания на растяжимость (ГОСТ 11505-75), помещают, не снимая их с пластинки, в морозильную камеру холодильника. По истечении 15 мин формы с вяжущим вынимают из морозильной камеры, снимают с пластинки, закрепляют в дуктилометре, отсоединяют боковые вкладыши формы «восьмерки» и образец растягивают в водяной бане дуктилометра при температуре 25 °С на величину 20 см, затем разрезают на две части (пополам). Если образец разорвался, не достигнув 20 см, отмечают его максимальное значение и замеряют длины обеих разорванных частей образца. Формы с образцами оставляют в емкости, где проводилось испытание, и через 15 мин производят замер длины обеих частей образца от зажима до свободного конца (с точностью до 0,1 см) [10].

Показатель эластичности Э в процентах вычисляют по формуле (7.2). За растяжимость D принимают длину (в см), на которую был растянут образец – 20 см, или ту величину, при которой он разорвался, если она менее 20 см.

При отсутствии в лаборатории дуктилометра формы с ПБВ вынимают из морозильной камеры, снимают с пластинки, отсоединяют боковые вкладыши формы «восьмерки» и медленно вручную растягивают в воде при температуре 25 °С в любой емкости, позволяющей растянуть рабочую зону образца на 20 см.

Далее испытание проводят аналогично описанному способу.

7.3.3. *Определение эластичности в полевых условиях*

Для определения показателя эластичности ПБВ в полевых условиях экспресс-методом приготавливают вручную в воде образец вязущего цилиндрической формы диаметром около 1 см и длиной около 3 см. Горячее ПБВ выливают в холодную воду либо снимают его с поверхности охлажденной в воде палочкой, предварительно погруженной в вязущее [10].

Подготовленный образец опускают в емкость, заполненную водой при температуре 25 °С, и медленно, вручную, растягивают его на 20 см, оставляют на 15 мин в покое, затем измеряют его длину (с точностью до 0,1 см).

Показатель эластичности \mathcal{E} вычисляют по формуле (7.2), где за растяжимость D принимают длину (20 см), на которую был растянут образец, за L – длину образца после его восстановления.

Если образец разорвался, не достигнув 20 см, то испытание продолжают в соответствии с п. 7.3.2, предусматривающим данную ситуацию.

7.4. **Определение физико-механических свойств модифицированных битумов**

7.4.1. *Определение глубины проникания иглы*

Глубина проникания иглы (пенетрация), являясь характеристикой условной вязкости ПБВ, определяется путем измерения глубины погружения иглы пенетрометра в образец ПБВ под нагрузкой 100 г в течение 5 с при температуре плюс 25 °С и под нагрузкой 200 г в течение 60 с при температуре 0 °С. Показатель глубины проникания иглы при 25 °С является ведущим при разделении ПБВ и битумов на марки.

Для определения глубины проникания иглы по ГОСТ 11501-78 применяют ручной или автоматический пенетрометр. Глубина проникания иглы выражается в градусах ($1^\circ = 0,1$ мм линейного погружения) и обозначается P_{25} и P_0 (индекс показывает температуру битума при испытании).

Пенетрация при 25 °С характеризует пластичность и вязкость вязущего, его технологические свойства.

При использовании пластификатора в ПБВ пластичность повышается с его увеличением. В зависимости от вида применяемой модифицирующей добавки P_{25} может увеличиваться или уменьшаться по сравнению с P_{25} битума.

Глубина проникания иглы при 0 °С характеризует пластичность вяжущих при низких температурах, является их эксплуатационной характеристикой, свидетельствует о деформативности ПБВ и полимерасфальтобетона, что имеет важное значение при применении ПБВ в суровых климатических условиях.

7.4.2. Определение растяжимости

Растяжимость ПБВ – это способность образца (в форме «восьмерки» - гантели) к увеличению длины без разрыва сплошности при постоянной скорости деформирования и заданной температуре. Растяжимость определяют по ГОСТ 11505-75 на приборе дуктилометр. Показателем растяжимости является абсолютное удлинение (в сантиметрах) образца в момент разрыва. Испытание проводят при скорости деформации 5 см/мин и температурах 25 и 0 °С (D_{25} и D_0). Растяжимость характеризует пластичность и эластичность ПБВ, его когезионную прочность, а также степень структурированности вяжущего. Для битумов при определении растяжимости разрыв носит пластический характер и завершается тонкой нитью, а для ПБВ – эластический и завершается тонкой полоской, что является одним из доказательств того, что они эластомеры.

Растяжимость вяжущих при 0 °С характеризует пластичность и однородность ПБВ.

7.4.3. Определение температуры размягчения

Температура размягчения T_p представляет собой условную характеристику перехода ПБВ из упруговязкопластического (твердого и полутвердого) в вязкое состояние. Температуру размягчения определяют по ГОСТ 11506-73 на приборе «Кольцо и шар». За T_p принимают температуру нагрева, при которой ПБВ, выдавливаемое из кольца определенных размеров, под действием собственной массы и массы действующего на него металлического шарика достигает нижнего диска прибора.

Температура размягчения ПБВ колеблется в пределах 40 – 60 °С. При T_p вяжущие характеризуются отсутствием пространственной структурной сетки. Температура размягчения – важнейший эксплуатационный показатель свойств ПБВ, характеризующий их теплостойкость. Исходя из условий работы в дорожном покрытии, более ценными являются те ПБВ, у которых при данной P_{25} более высокая T_p . Эта температура рассматривается также как верхняя граница температурного интервала работоспособности ПБВ.

7.4.4. Определение температуры хрупкости

Температура хрупкости T_{xp} – это температура, при которой ПБВ переходит из вязкоупругого в хрупкое состояние, и в слое вяжущего, нанесенном на стальную пластинку и охлаждаемом с определенной и постоянной скоростью, при циклическом изгибе пластины появляются трещины. Этот показатель определяют по ГОСТ 11507-78 на приборе Фрааса или на автоматическом приборе АТХ-20.

Температура хрупкости характеризует трещиностойкость вяжущего. Такая температура является важнейшей характеристикой при решении вопроса о применении ПБВ в различных регионах нашей страны. Этот показатель является нижней границей температурного интервала работоспособности вяжущих. Температура хрупкости ПБВ в зависимости от состава и марки должна быть не выше минус 15 – минус 30 °С.

Температурный интервал работоспособности ИР является весьма важным показателем качества вяжущего. Он равен алгебраической разности показателей температуры размягчения T_p и температуры хрупкости T_{xp} :

$$ИР = T_p - T_{xp}. \quad (7.3)$$

7.4.5. Определение температуры размягчения после прогрева

В процессе технологической переработки вяжущее подвергается периодическому нагреву. Стабильность состава и свойств ПБВ в процессе нагрева является его важной технологической и эксплуатационной характеристикой.

Стабильность свойств при нагреве характеризуется степенью изменения температуры размягчения после прогрева ПБВ в тонком слое

при 163 °С в течение 5 ч. В качестве показателя стабильности принимают разницу в значениях T_p до и после прогрева. Испытания проводят по методике, изложенной в ГОСТ 18180-72 и ГОСТ 11506-73. Стандартом ограничивается величина изменения T_p , которая в зависимости от марки вяжущего составляет 5 – 7 °С.

Изменение состава и свойств ПБВ обусловлено старением битума и полимера. Термоокислительное старение битума происходит в результате: испарения масел, молекулярная масса которых ниже 400; окисления и последующей полимеризации и поликонденсации ненасыщенных соединений. Старение полимера при высоких температурах вызвано его деструкцией. То есть происходит снижение содержания эффективного полимера в ПБВ. Это приводит к нежелательным изменениям свойств ПБВ: снижается трещиностойкость, ухудшаются деформативность, пластичность и эластичность при низких температурах. Изменение температуры размягчения после прогрева косвенно характеризует устойчивость ПБВ к старению под действием термоокислительных факторов.

Хранение ПБВ при рабочей температуре (не выше 160 °С) допускается не более 8 ч.

7.4.6. Определение температуры вспышки

Температура вспышки $T_{всп.}$ – это температура, при которой газообразные продукты, выделяющиеся из вяжущего при его нагревании в открытом тигле, образуют с воздухом смесь, вспыхивающую на короткое время при поднесении к поверхности вяжущего пламени.

Температура вспышки характеризует огнестойкость ПБВ и имеет важное значение для своевременного предохранения от возможных пожаров и несчастных случаев при производстве работ. Определение $T_{всп.}$ производится по ГОСТ 4333-87. Температура вспышки ПБВ выше 220 – 230 °С.

7.4.7. Определение сцепления (адгезии) вяжущего с каменными материалами

Сцепление (адгезию) модифицированного битума с каменными материалами определяют по ГОСТ 11508-74. Адгезией вяжущего характеризуют прочность его прилипания к поверхности каменных материалов в зоне контакта. Адгезия зависит от физико-химических

свойств вяжущего, содержания в них активных функциональных групп, полярности, поверхностного натяжения. Метод основан на способности каменных материалов, предварительно обработанных вяжущим, удерживать пленку вяжущего при ее вытеснении в процессе кипячения в воде.

Показателем сцепления служит способность вяжущего удерживаться на минеральной поверхности кислой (песок) или карбонатной (мрамор) природы при воздействии воды (пассивное сцепление – метод А).

Порядок определения сцепления вяжущего с сухой поверхностью песка или щебня из мрамора крупностью 3 – 10 мм следующий. В две фарфоровые чашки отвешивают по (30 ± 1) г минерального материала и по $(30 \pm 0,01)$ г ПБВ. Чашки выдерживают в термостате при температуре 130 – 160 °С в течение 20 мин. Смесь тщательно перемешивают и охлаждают при комнатной температуре 20 мин.

На металлическую сетку № 025 или № 05 с проволочными дужками выкладывают половину подготовленной смеси, распределяют ее равномерным слоем и опускают сетку в стакан с кипящей дистиллированной водой. Высота слоя воды над смесью должна быть 40 – 50 мм. Сетку с образцами выдерживают в небурно кипящей воде в течение 30 мин. Вяжущее, отделившееся от смеси в процессе кипячения, осторожно снимают с поверхности воды фильтрованной бумагой.

После кипячения сетку с образцами переносят в стакан с холодной водой, где выдерживают 3 – 5 мин, после чего смесь переносят на фильтрованную бумагу. Аналогичные испытания выполняют с содержимым второй фарфоровой чашки.

Сцепление модифицированного битума с минеральным материалом оценивают путем сравнения с фотографиями контрольных образцов, приведенных в ГОСТ 11508, или по табл. 7.1.

Таблица 7. 1

Шкала для оценки сцепления модифицированного битума с минеральным материалом

№ п/п	Характеристика пленки модифицированного битума на поверхности минерального материала	Визуальный показатель сцепления
1	2	3
1	Пленка вяжущего полностью сохраняется, при этом толщина пленки может быть несколько неоднородной	Отлично (5 баллов)

1	2	3
2	Пленка вяжущего частично смещается водой с острых углов и ребер	Хорошо (4 балла)
3	Пленка вяжущего смещается не только с углов и ребер, но и с граней зерен щебня (до 50%)	Удовлетворительно (3 балла)
4	Пленка вяжущего смещается водой с большей части поверхности зерен. На обнажившейся поверхности наблюдаются отдельные капельки свернувшегося вяжущего, все вяжущее может всплыть наверх	Плохо (2 балла)

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите методы определения однородности ПБВ.
2. Какое свойство ПБВ характеризует показатель эластичности?
3. Как определяют эластичность ПБВ по ГОСТ Р 52056-2003?
4. Методики определения эластичности экспресс-методом и в полевых условиях.
5. Назовите эксплуатационные свойства ПБВ.
6. Назовите технологические свойства ПБВ.
7. Какие свойства ПБВ характеризует глубина проникания иглы при температурах 25 и 0 °С? Методика определения этих показателей.
8. Какие свойства ПБВ характеризует растяжимость при температурах 25 и 0 °С? Методика определения этих показателей.
9. Какое свойство ПБВ характеризует температура размягчения? Методика определения этого показателя.
10. Какое свойство ПБВ характеризует температура хрупкости? Методика определения этого показателя.
11. Какое свойство ПБВ характеризует изменение температуры размягчения после прогрева? Методика определения этого показателя.
12. Какое свойство ПБВ характеризует температура вспышки? Методика определения этого показателя.
13. Приведите методику определения сцепления ПБВ с поверхностью каменных материалов.

8. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И РЕМОНТА ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

Полимерно-битумные, битумно-каучуковые и резинобитумные вяжущие по сравнению с битумами характеризуются более высокими показателями трещиностойкости, теплоустойчивости, эластичности и деформативности при низких температурах.

Модифицированные битумы применяют для приготовления высокоплотных и плотных полимерасфальтобетонных смесей разных типов структуры, литых, дренирующих, складированных полимерасфальтобетонных смесей, смесей для тонких и очень тонких слоев покрытий, для устройства поверхностных обработок и трещинопрерывающих прослоек, при изготовлении герметизирующих материалов.

На основе отечественного и зарубежного опыта ФГУП «СоюздорНИИ» разработаны составы ПБВ на основе полимера ДСТ, технические требования к ПБВ, составы полимерасфальтобетонных смесей различных видов и технические требования к ним [2, 9].

ГП «РосдорНИИ» разработана нормативно-техническая и технологическая документация по применению резинобитумных вяжущих для различных видов дорожно-строительных работ [11].

ФГУП «СоюздорНИИ» разработаны также составы полимерно-битумных вяжущих и комплексных органических вяжущих КОВ для специальных целей [2]. В зависимости от назначения полимерно-битумные вяжущие относятся к следующим маркам: для литых полимерасфальтобетонных смесей – ПБВЛ 60, для поверхностных обработок – ПБВ 90П, для устройства тонких слоев покрытий – ПБВ 70, для трещинопрерывающих прослоек-подгрунтовок – ПБВ 100/120. Такие вяжущие получают на основе дорожных битумов и полимера ДСТ. Технические требования к ПБВ приведены в табл. 8.1.

Комплексные органические вяжущие получают на основе битумного сырья (гудрона) и ДСТ. Такие вяжущие маркируются по температуре размягчения. В зависимости от области применения КОВ относятся к следующим маркам: для поверхностных обработок, горячих и складированных органоминеральных смесей – КОВ-45 и КОВ-60, трещинопрерывающих прослоек – КОВ-62 и КОВ-92, полимерасфальтобетонных смесей для тонких слоев – КОВ-70. Технические требования к КОВ приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.1

Технические требования к ПБВ

Показатель	ПБВЛ 60	Вязущее		ПБВ 100/120
		ПБВ 90П	ПБВ 70	
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:				
при 25 °С, не менее	60	90	70	100-120
0 °С, не ниже	40	40	40	60
Температура размягчения, °С, не ниже	60	60	65	65
Температура хрупкости, °С, не выше	-25	-25	-30	-20
Растяжимость, см, не менее:				
при 25 °С	25	30	40	40
0 °С	12	15	50	55
Эластичность, %, не менее:				
при 25 °С	85	85	85	85
0°С	75	75	80	85
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	5	6	6	6
Температура вспышки, °С, не ниже	230	220	220	220
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2			
Однородность	Однородно			

Горячие плотные полимерасфальтобетонные смеси

Горячие плотные полимерасфальтобетонные смеси готовят на ПБВ марок ПБВ 40, ПБВ 60, ПБВ 90, ПБВ 130, ПБВ 200, ПБВ300 по ГОСТ Р 52056-2003. Оптимальные составы полимерасфальтобетонных смесей определяют в соответствии с общими принципами подбора состава асфальтобетонных смесей. Полимерасфальтобетоны должны удовлетворять требованиям ТУ 351669-88 с изм. № 1, 2, 3, 4. При этом зерновые составы минеральной части и показатели свойств должны удовлетворять требованиям к горячему асфальтобетону по ГОСТ 9128-97. В разрабатываемые нормативные требования к полимерасфальтобетону на основе ПБВ с полимером СБС предлагается включить дополнительные показатели качества – эластичность и глубину вдавливания штампа [2].

Таблица 8.2

Технические требования к КОВ

Показатель	Вяжущее				
	КОВ-45	КОВ-60	КОВ-62	КОВ-70	КОВ-92
Глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25 °С, не менее	-	-	100-120	91-130	90-120
0 °С, не ниже	90	90	35	55	70
Температура размягчения, °С, не ниже	45	60	62	70	92
Температура хрупкости, °С, не выше	-25	-25	-30	-30	-30
Растяжимость, см, не менее: при 25 °С	30	35	45	55	45
0 °С	50	60	50	60	50
Эластичность, %, не менее: при 25 °С	80	85	90	90	90
0°С	75	80	85	90	85
Изменение температуры раз- мягчения после прогрева, °С, не более	4	4	6	6	6
Температура вспышки, °С, не ниже	195	195	200	220	230
Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2				
Однородность	Однородно				

Полимерасфальтобетонные смеси следует готовить только в асфальтобетонных смесителях, оборудованных лопастными мешалками с принудительным перемешиванием при температурах не выше 160 °С. Температура горячих полимерасфальтобетонных смесей при уплотнении должна составлять 90 – 140 °С.

Полимерасфальтобетонные покрытия при пониженных температурах воздуха следует устраивать с учетом положений «Пособия по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов» к СНиП 3.06.03-85 и СНиП 3.06.66-88 для горячего асфальтобетона.

Полимерно-битумные вяжущие марок ПБВ 300 и ПБВ 200 рекомендуются к применению для I, ПБВ 130 и ПБВ 90 – для II и III, ПБВ 60 и ПБВ 40 – для IV и V дорожно-климатических зон.

Литые полимерасфальтобетонные смеси

Литые асфальтобетонные смеси готовят при температурах 190 – 200 °С. Смеси содержат повышенное количество асфальтовяжущего вещества, которое заполняет все межзерновые поры, обеспечивая водонепроницаемость покрытия. Преимущество литого асфальтобетона состоит в том, что работы по его укладке можно производить при температурах воздуха до минус 10 °С. Слой уложенной смеси не требует дополнительного уплотнения после вибрационного приглаживания его брусом асфальтоукладчика.

Согласно ТУ 400-24-158-89 с изм. 2 «Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон», для литых смесей рекомендуется применять битумы с повышенной вязкостью и теплоустойчивостью.

Разработаны составы вяжущего ПБВЛ 60 на основе битума БНД 40/60, полимера ДСТ и пластификатора (см. табл. 8.1). Содержание ДСТ в ПБВЛ 60 должно составлять не менее 4 %, индустриального масла И-40А – не менее 10 % по массе. Температура приготовления ПБВЛ должна быть 155 – 165 °С, литой полимерасфальтобетонной смеси – 175 – 180 °С. Транспортировать литые полимерасфальтобетонные смеси следует специальными машинами – кохерами, способными поддерживать требуемую температуру.

Разработаны составы (% по массе) литых полимерасфальтобетонных смесей для нового строительства и капитального ремонта (смесь I) и текущего ремонта (смесь II) [2].

Состав I:

щебень фракции 5 – 10 мм.....	25;
щебень фракции 10 – 15 мм.....	25;
минеральный порошок.....	30;
дробленый песок.....	20;
ПБВЛ 60 (сверх 100 % минеральной части).....	9,7.

Состав II:

щебень фракции 5 – 15 мм.....	50;
песок.....	24;
минеральный порошок.....	26;
ПБВЛ 60 (сверх 100 % минеральной части).....	10,2.

Подобранные составы полимерасфальтобетонных смесей удовлетворяют требованиям ТУ 400-24-158-89 с изм. 2 на литые асфальтобетонные смеси [2].

Дренирующие полимерасфальтобетонные смеси

Дренирующие асфальтобетонные покрытия характеризуются высоким сцеплением колес автомобиля с покрытием, понижают уровень шума за счет системы крупных пор, обладают высокими оптическими свойствами в сухом и влажном состоянии, уменьшают разбрызгивание воды на покрытии, предотвращают боковые заносы автомобилей, движущихся на больших скоростях, и др.

К недостаткам дренирующих асфальтобетонов относятся относительно низкие прочностные показатели и водостойкость, налипание снега и гололедные явления в зимнее время вследствие повышенных теплоизоляционных свойств материала.

В России дренирующие асфальтобетоны не нашли широкого применения и на них отсутствует нормативно-техническая документация.

Составы смесей для дренирующего асфальтобетона, применяемого за рубежом, содержат, % по массе:

щебень высокопрочный фракции 6 – 10 мм.....	83 – 89;
песок дробленый фракции 0 – 2 мм.....	10 – 15;
минеральный порошок.....	1 – 2;
полимерно-битумное (резинобитумное) вяжущее.....	4,5 – 5,5.

Гранулометрический состав смеси может быть непрерывным и прерывистым. Остаточная пористость дренирующего асфальтобетона составляет более 20 %.

За рубежом для дренирующего полимерасфальтобетона применяют вяжущее Е 80 фирмы «Viafrance», Кольфлекс 252, Кольфлекс 352 фирмы «Колас», которые имеют температуру размягчения выше 70 °С.

Вяжущие для полимерасфальтобетонов должны обладать высокой когезией, теплоустойчивостью, трещиностойкостью и хорошим сцеплением с каменными материалами.

СоюздорНИИ разработано вяжущее марки ПБВ 70 (см. табл.8.1) и составы смесей для дренирующего полимерасфальтобетона, которые по свойствам сопоставимы с зарубежными аналогами. Техноло-

гия приготовления дренирующих полимерасфальтобетонных смесей должна соответствовать процессу приготовления горячих полимерасфальтобетонных смесей.

Покрытие из дренирующего полимерасфальтобетона следует устраивать на водонепроницаемом основании, предварительно покрытом вяжущим путем розлива. Укладку смеси рекомендуется осуществлять при 135 – 150 °С, уплотнение смеси – при 80 – 100 °С. Толщина дренирующего слоя должна быть не более 4 см [2]. Смеси дренирующего полимерасфальтобетона более технологичны, менее трудоемки при укладке и уплотнении, чем плотные смеси.

Дренирующий полимерасфальтобетон рекомендуется применять для устройства взлетно-посадочных полос на аэродромах, верхних слоев покрытий магистральных автодорог, стоянок, спортивных площадок, городских улиц.

Полимерасфальтобетонные смеси для тонких и очень тонких слоев покрытий

За рубежом для устройства тонких и очень тонких слоев покрытий, эксплуатируемых в условиях грузонапряженного и интенсивного движения, повышенных динамических нагрузок, широко применяют ПБВ, РБВ и БКВ и эмульсии на ПБВ.

Технология устройства слоя износа Nova Chip применяется в странах Западной Европы и США с начала 1990-х годов. Ультратонкий слой толщиной менее 2,5 см из горячей высокопористой асфальтобетонной смеси на ПБВ укладывается поверх теплой «мембраны» из эмульсии, приготовленной на ПБВ. Работы производят при температуре воздуха не ниже 10 °С. Слой износа устраивают сверху асфальтобетонного или цементобетонного покрытия. Он создает хорошую текстуру поверхности качения, уменьшает разбрызгивание воды в дождливую погоду, снижает уровень шума на 1,4 – 2,1 дБ для асфальтобетонного и на 3,2 – 4,1 дБ для цементобетонного покрытия. Слой износа служит до 10 лет без заливки трещин. В 35 штатах США по технологии Nova Chip построено свыше 46 млн м² слоев износа [50].

Фирмой «Колас» разработаны составы ПБВ марки Карибит на основе СБС. Вяжущее Карибит Плас марки 90/130 имеет температуру размягчения 70 – 80 °С, температуру хрупкости не выше минус 20 °С, эластичность при 5 °С не менее 90 %.

В СоюздорНИИ разработаны вяжущие марок ПБВ 70, содержащее 8 % ДСТ и 92 % битума марки БНД 200/300, и КОВ-70, получаемое на основе битумного сырья с добавлением 12 – 18 % ДСТ (см. табл. 8.1 и 8.2). Свойства полученных вяжущих аналогичны свойствам вяжущего Карибит Плас.

Зерновой состав минеральной части смеси для тонких и очень тонких слоев должен соответствовать требованиям ГОСТ 9128-97 к горячему асфальтобетону типа Б. Состав (% по массе) смеси, рекомендуемой для устройства тонких и очень тонких слоев покрытий, следующий [19]:

щебень гранитный фракции 5 – 15 мм.....	50;
песок речной.....	36;
минеральный порошок.....	14;
ПБВ 70.....	6.

Полимерасфальтобетон указанного состава по комплексу всех показателей свойств удовлетворяет требованиям ГОСТ 9128-97 и отличается от асфальтобетона высокой температурной устойчивостью и усталостной долговечностью.

Технология приготовления смеси должна соответствовать технологии приготовления горячих асфальтобетонных смесей. Толщина слоя покрытия после уплотнения должна быть 2 – 4 см.

Складируемые полимерасфальтобетонные смеси

К складированным полимерасфальтобетонным смесям относятся смеси, приготавливаемые (в отличие от традиционных холодных асфальтобетонных смесей) на вязких органических вяжущих и обладающие способностью не слеживаться при длительном хранении в штабелях, укладываться и уплотняться в холодном состоянии.

Способность складированных полимерасфальтобетонных смесей уплотняться в холодном состоянии до требуемой плотности обеспечивается применением ПБВ на основе СБС. Структура таких ПБВ характеризуется повышенными тиксотропными свойствами, т.е. способностью обратимо разрушаться в процессе уплотнения смесей. Для складированных полимерасфальтобетонных смесей следует применять вяжущие марок ПБВ 90, ПБВ 130, ПБВ 200. Зерновой состав складированных смесей должен удовлетворять требованиям ГОСТ 9128-97, предъявляемым к холодным смесям типов Д_х и В_х. Состав (% по массе) складированной полимерасфальтобетонной смеси:

песок.....	75;
минеральный порошок.....	25;
ПБВ (на основе битума БНД 60/90 с 3,5 % ДСТ и 10 % индустриального масла марки И-40А).....	5,5.

Полимерасфальтобетоны из складированных смесей характеризуются высокими показателями сдвигоустойчивости и усталостной долговечности.

Складированные смеси на основе ПБВ приготавливают в асфальтобетонных смесителях при температурных режимах, характерных для горячих асфальтобетонных смесей.

Опытные работы показали, что горячую смесь, выпущенную из смесителя, можно сразу складировать в штабель без предварительного охлаждения [2]. К охлаждению полимерасфальтобетонной смеси в штабеле следует приступать, когда температура смеси в нижних слоях составит 50 – 60 °С. Для разработки штабеля целесообразно использовать экскаватор с обратной лопатой. Продолжительность хранения складированной полимерасфальтобетонной смеси составляет до 9 месяцев.

Складированные полимерасфальтобетонные смеси рекомендуется использовать для устройства верхних и нижних слоев покрытий на дорогах II – IV категорий во II – IV дорожно-климатических зонах. Применение складированного полимерасфальтобетона позволит продлить строительный сезон и обеспечить круглогодичную работу асфальтобетонного завода.

Поверхностная обработка

Поверхностная обработка позволяет сохранить основные эксплуатационные свойства покрытия: шероховатость, водонепроницаемость, износостойкость и плотность. Обеспечение этих свойств в значительной степени зависит от качества применяемого вяжущего.

Зарубежный опыт строительства шероховатых слоев износа показывает, что применение ПБВ вместо битума позволяет в два-три раза повысить долговечность поверхностных обработок.

В качестве вяжущего для поверхностных обработок во Франции используют вяжущее Стирельф-103, которое рекомендуется применять на дорогах с интенсивным движением, с большой грузонапряженностью и в условиях экстремальных температур. Это вяжущее об-

ладает высокой адгезионной способностью, пластичностью, устойчиво к перепадам температур, характеризуется высокой прочностью и сопротивлением деформации. Среди способов текущего содержания и ремонта дорог Франции с цементобетонными покрытиями особое место принадлежит также поверхностной обработке.

В США для автомобильных дорог с умеренной и высокой интенсивностью движения транспортных средств при небольших повреждениях поверхности в качестве предупредительного ремонта используют технологию Road Armor [50]. Она создает макрошероховатый слой, исправляет небольшие повреждения и герметизирует покрытие. Технология заключается в розливе очень быстро распадающейся эмульсии, россыпи щебня сразу после розлива эмульсии и последующего уплотнения. Эмульсию приготавливают на ПБВ из базового битума с глубиной проникания иглы $(60 - 120) \cdot 0,1$ мм. ПБВ для эмульсии должно иметь эластичность при 4°C на менее 60 %.

Для устройства поверхностной обработки разработаны вяжущие КОВ-60 и ПБВ 90П (см. табл. 8.1 и 8.2).

Работоспособность поверхностных обработок оценивается по способности вяжущего выдерживать испытание на сцепление со щебнем по методике Виолит, разработанной во Франции, с некоторыми предложенными СоюздорНИИ, изменениями. Вяжущее в количестве 5 г из расчета $0,5 \text{ кг/м}^2$ наносится тонким слоем на металлическую пластинку размером $100 \times 100 \times 2$ мм. Затем на слой вяжущего наклеиваются 50 щебенки узкой фракции (7 – 10 мм). Пластинка со щебенками выдерживается под грузом 1 кг в течение 1 ч, затем помещается на опоры вниз щебенками и на нее с высоты 0,5 м сбрасывается металлический шар массой 0,5 кг. Определяется количество отлетевших щебенки в зависимости от числа динамических воздействий при заданной температуре. Исследования показали, что наибольшей работоспособностью обладает вяжущее КОВ-60 [2].

В зависимости от типа и состояния покрытия поверхностные обработки могут быть одиночными и двойными, на цементобетонных покрытиях – только двойными.

Работы по устройству поверхностных обработок следует выполнять при температуре воздуха не ниже 15°C по технологии СНиП 3.06.03.85. Температура вяжущего марки КОВ-60 во время розлива должна быть $170 - 180^\circ\text{C}$, ПБВ 90П – не выше 160°C .

Трещинопрерывающие прослойки

При ремонте старых растрескавшихся асфальтобетонных или цементобетонных покрытий перед укладкой нового слоя устраивают трещинопрерывающую прослойку.

Для замедления отраженного трещинообразования имеется два основных способа: устройство верхних слоев большой толщины, которые уменьшают скорость прорастания трещин и снижают температурные напряжения и напряжения от движения в нижележащих слоях; устройство прослоек, которые задерживают (прерывают) развитие трещин. К последнему способу относится использование ПБВ и других прослоек разного типа.

Эластичные прослойки такого типа разрабатываются и успешно применяются в Испании фирмой «Колмосан». Материал для такой прослойки представляет собой ПБВ с большим содержанием блоксополимера типа СБС. Фирменное название мембраны – Телкомат, а вяжущих – Телкомастик-М.

Технические требования к ПБВ следующие: глубина проникания иглы 100 – 120-0,1 мм; температура размягчения не ниже 62 °С, температура хрупкости не выше минус 15 °С; упругое восстановление при кручении при 25 °С не менее 75 %.

ФГУП «СоюздорНИИ» разработаны составы вяжущих аналогичного качества марок КОВ-62, КОВ-92, ПБВ 100/120 (см. табл. 8.1 и 8.2) [2]. Составы вяжущих (% по массе) для трещинопрерывающих прослоек следующие.

КОВ-62:

сырье для производства вязких дорожных битумов СБ-20/40....88;
дивинилстирольный термоэластопласт марки ДСТ-30-01.....12;

ПБВ 100/120:

битум марки БНД 60/90.....81,5;
ДСТ-30-01.....6,5;
индустриальное масло марки И-40А.....12,0.

Технология устройства прослоек следующая. По поверхности растрескавшегося асфальтобетонного или цементобетонного покрытия (или другого жесткого основания) наносят слой высокоэластичного вяжущего при температуре не выше 180 °С толщиной 2 – 3 мм. Для защиты нанесенного слоя вяжущего от воздействия строительного

транспорта и обеспечения его проезда, по слою вяжущего после его охлаждения распределяют щебень или песок либо укладывают на горячее вяжущее защитные плиты типов «Извогол» по ТУ 57.74-042-01393697-00 «Изоляционные плиты «Извогол». При этом слой вяжущего играет роль подгрунтовки.

При устройстве прослойки в процессе ремонта старого покрытия необходимо предварительно произвести ямочный ремонт. Расход вяжущего КОВ-62 или ПБВ 100/120 составляет 2,5 л/м². В производственных условиях состав вяжущего для прослоек корректируется с учетом качества исходных материалов.

В США для ремонта цементобетонных покрытий разработана система Strata (конструкция и технология) [50]. Она включает эластичную прослойку и асфальтобетонный слой усиления. Эластичная прослойка представляет собой специально запроектированную и приготовленную смесь ПБВ и мелкозернистого каменного материала. Смесь содержит не менее 7 % ПБВ, имеет остаточную пористость 0,2 – 2,5 %. Прослойка имеет толщину 2,5 см и практически непроницаема для воды.

Сверху прослойки укладывается слой асфальтобетонной смеси на ПБВ толщиной от 4 до 7,5 см в зависимости от интенсивности движения. Наблюдения показали, что система Strata служит на 4 – 6 лет дольше, чем асфальтобетонный слой усиления поверх прослойки из геотекстильного материала, и продлевает срок службы покрытия не менее чем на 5 лет.

Герметизирующие материалы

Герметизирующие материалы применяют для герметизации деформационных швов в цементобетонных и трещин в асфальтобетонных покрытиях.

В настоящее время наибольшее распространение получили герметизирующие материалы, приготавливаемые на основе битумов, в которые для повышения их теплостойкости, эластичности и трещиностойкости вводятся полимерные добавки (резиновая крошка, натуральные и синтетические каучуки).

В качестве герметизирующего материала для заливки деформационных швов рекомендуются вяжущие марок КОВ-65, ПБВ 65, ПБВ 67, для заливки трещин – вяжущее марки ПБВ 65. Технические требования к герметизирующим материалам приведены в табл. 8.3 [2].

Таблица 8.3

Технические требования к КОВ и ПБВ как герметизирующим материалам

Показатель	Вяжущее				
	КОВ-65	ПБВ 65	ПБВ 67	ПБВ 75	КОВ-80
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:					
при 25 °С, не менее	30	50	70	60	80
0 °С, не ниже	30	30	50	40	70
Температура размягчения, °С, не ниже	65	65	67	75	80
Температура хрупкости, °С, не выше	-35	-35	-45	-30	-40
Растяжимость, см, не менее:					
при 25 °С	30	30	25	30	30
0 °С	40	30	40	35	40
Эластичность, %, не менее:					
при 25 °С	90	80	90	90	95
0°С	95	70	90	85	90
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	6	6	7	6	6
Температура вспышки, °С, не ниже	230	230	230	230	230
Однородность	Однородно				
Относительное удлинение при растяжении, %, не менее:					
при 25 °С	1000	1000	750	1000	1000
0 °С	1200	1000	1200	1150	1300
Гибкость на стержне диаметром 10 мм выдерживает при температуре, °С, не выше	-40	-25	-50	-40	-50
Предел прочности сцепления с бетоном, МПа:					
при 20 °С, не менее	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05
-20 °С, не более	1,20	1,20	1,00	1,10	1,20
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:					
при 20 °С	100	100	150	150	100
-20 °С	100	100	300	100	300

Герметизирующие материалы должны выдерживать температурные напряжения, связанные с годовыми и суточными изменениями температуры, динамические воздействия от колес автомобилей и обладать хорошей адгезией к стенкам шва или трещины.

Рекомендуемые составы (% по массе) вяжущих для заливки трещин в асфальтобетонных покрытиях (ПБВ 65) и деформационных швов в цементобетонных покрытиях (КОВ-65) следующие:

ПБВ 65:

битум марки БНД 60/90.....92,4 – 89,6;

ДСТ 30-01.....4,6 – 5,4;

индустриальное масло марки И-40А.....3 – 5;

КОВ-65:

сырье для производства вязких дорожных битумов

марки СБ 20/40.....85;

ДСТ- 30-01.....15.

Вяжущие характеризуются высокими показателями теплоустойчивости, трещиностойкости, эластичности и деформативности при отрицательных температурах. По температуре размягчения и деформативным свойствам при отрицательной температуре вяжущие марок КОВ-65 и ПБВ 65 не уступают зарубежным образцам и имеют более низкие температуры хрупкости (табл. 8.4).

Таблица 8.4

Свойства герметизирующих материалов производства США

Показатель	Вяжущее		
	R-201	R-211	ARB
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:			
при 25 °С	98	90	92
0 °С	75	54	52
Растяжимость, см:			
при 25 °С	24	62	40
0 °С	45	54	46
Температура размягчения, °С	72	78	62
Температура хрупкости, °С	-35	-26	-24
Эластичность, %:			
при 25 °С	80	95	92
0°С	91	90	88
Относительное удлинение			
при разрыве, %:			
при 20 °С	40	> 500	380
-20 °С	42	50	70

Асфальтобетонные смеси на битумах с добавкой МАК-порошка

В практике дорожного строительства последних лет успешно применяется МАК-технология. МАК-технология основана на применении модифицированного битума со структурой геля. МАК-порошок (Multigrade Asphalt Cement Powder) для модификации битумов разработан в США для приготовления асфальтобетонных смесей различного назначения. По данной технологии с 1989 г. в Северной Америке, Австралии, Европе и Азии построено свыше 30 тыс. км автомобильных дорог.

МАК-порошок обладает одновременно свойствами волокна (фибры) и полимера. При объединении с битумом МАК-порошок образует в битуме пространственную структурную сетку, которая удерживает битум внутри себя и формирует в нем структуру геля. Такой битум обладает ярко выраженными тиксотропными свойствами и одинаково хорошо работает в широком интервале эксплуатационных температур.

Эта особенность МАК-битумов является идеальной для увеличения сроков службы любых асфальтобетонных покрытий, поскольку происходит увеличение толщины пленки битума, покрывающей поверхность частиц каменного материала при отсутствии явления «вытекания» битума из смеси даже при температуре 150 °С.

Пленки битума повышенной толщины обеспечивают прочную связь между зернами каменного материала, повышают водонепроницаемость покрытия и устойчивость битума к старению.

Оптимальная концентрация добавки МАК-порошка зависит от свойств исходного битума. При концентрации ниже оптимальной гелеобразная структура не образуется, при концентрации выше оптимальной МАК-битум становится малоприспособленным для перекачивания.

Для МАК-битума по сравнению с исходным битумом (табл. 8.5) характерно увеличение вязкости и температуры размягчения, снижение растяжимости и склонности к старению, улучшение адгезионных свойств.

Модифицированный битум готовят в вертикальной емкости, оборудованной лопастной мешалкой с приводом около 3 кВт и скоростью вращения от 100 до 200 об./мин. На вал мешалки устанавливаются три ряда лопастей, диаметры которых составляют 1/3 от диаметра мешалки. Для создания вихревого движения битума в емкости лопасти расположены под углом к валу мешалки.

Свойства битума, модифицированного добавкой МАК-порошка

Показатель	Вязущее	
	БНД 90/130	БНД 90/130 +2,25 % МАК
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при температуре:		
25 °С	108	79
0 °С	31	23
Растяжимость при температуре 25 °С, см	116	39
Температура размягчения, °С	44	50
Температура хрупкости, °С	-22	-23
Индекс пенетрации	-0,8	-0,2
Сцепление с гранитом	Контрольный образец № 3	Контрольный образец № 2

Модифицированный битум готовят следующим образом. В нагретый до температуры 185 – 195 °С вязкий дорожный битум при работающей мешалке постепенно вводят МАК-порошок и перемешивают смесь в течение 1 ч. Приготовленный МАК-битум можно хранить в течение 3-х недель при температуре 155 – 165 °С и обязательном перемешивании. При изготовлении вязущего для холодных смесей разжижитель (дизельное топливо, керосин и др.) вводят в вязкий битум до подачи МАК-порошка. Температура приготовления жидкого МАК-битума составляет 140 – 150 °С. Такой битум может храниться в не нагретом состоянии в накопительной емкости или расфасовываться в бочки с дальнейшим разогревом.

МАК-битумы применяются для изготовления горячих и холодных плотных и пористых асфальтобетонных смесей, щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей, для поверхностных обработок. Применение МАК-битума в многощебенистых асфальтобетонных смесях исключает необходимость использования полимерных и стабилизирующих добавок, что снижает конечную стоимость смесей.

Холодные МАК-смеси используют для ямочного ремонта в течение всего года. Работы можно проводить по влажной поверхности при температуре самой смеси до –8 °С. При более низких отрицательных температурах требуется предварительное выдерживание смесей при положительной температуре. В России холодные МАК-смеси применялись в опытном порядке в г. Самаре, Новосибирске, Москве, Ульяновске для ямочного ремонта и реконструкции дорог местного значения.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите области применения ПБВ на основе полимера СБС в дорожном строительстве.
2. Для каких видов дорожно-строительных работ применяют ПБВ, КОВ и РБВ?
3. Для каких видов дорожно-строительных работ применяют смеси на битумах с добавкой МАК-порошка?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическое значение применения модифицированных битумов в дорожном строительстве возрастает в связи с увеличением грузонапряженности и интенсивности движения на автомобильных дорогах.

В данной книге представлены результаты исследований, выполненных в России и за рубежом по изучению структуры и физико-механических свойств дорожных битумов, модифицированных различными видами полимерных добавок. Для повышения качества дорожных битумов применяют полимерные добавки (термопласты, эластомеры, термоэластопласты, резиновую крошку) и добавки поверхностно-активных веществ.

Из полимерных добавок наиболее широко для получения полимерно-битумных вяжущих ПБВ используют блоксополимеры стирол-бутадиен-стирол СБС. В полимерно-битумных вяжущих на основе СБС образуется пространственная эластичная структурная сетка из макромолекул полимера по всему объему вяжущего. В результате ПБВ на основе полимера СБС обладает высокой эластичностью, трещиностойкостью и деформативностью при низких температурах. По сравнению с асфальтобетонами на битумах полимерасфальтобетоны на ПБВ характеризуются меньшей чувствительностью к изменению температуры, повышенной динамической устойчивостью, сдвигоустойчивостью и деформативностью при низких температурах, более высокой морозостойкостью.

Эффективными модифицирующими добавками к битумам являются полимеры класса термопластов – атактический полипропилен, элвалой АМ, Вископласт-S, этиленвинилацетат. Термопласты повышают когезию, теплостойкость, адгезионные свойства, понижают хрупкость битумов.

Добавки каучука в битум значительно улучшают его растяжимость и эластичность при низких температурах, и адгезионные свойства повышают тепло- и трещиностойкость, устойчивость к старению и усталостную долговечность.

Применение добавок каучуков позволяет улучшить весь комплекс физико-механических свойств асфальтобетона – повысить прочность, деформационную устойчивость, водостойкость, морозостойкость и усталостную долговечность.

Перспективным направлением модификации битумов является использование добавок резиновой крошки. Преимуществами РК как модифицирующей добавки к битумам являются ее низкая стоимость, высокое качество получаемых резинобитумных вяжущих, экологическая целесообразность утилизации изношенных автомобильных шин и отходов резинотехнических изделий. Применение РК для модификации битумов позволяет получить РБВ с высокими эксплуатационными свойствами. Асфальтобетоны на РБВ обладают меньшей жесткостью, повышенной эластичностью в широком интервале температур, хорошей звукопоглощающей и фрикционной способностью.

Битумы, модифицированные полимерами, применяют для приготовления горячих высокоплотных и плотных полимерасфальтобетонных смесей разных типов структуры, литых, дренирующих, складированных полимерасфальтобетонных смесей, смесей для тонких и очень тонких слоев покрытий, для устройства поверхностных обработок и трещинопрерывающих прослоек, при изготовлении герметизирующих материалов.

Поверхностно-активные добавки используют для улучшения сцепления битумов с поверхностью каменных материалов и повышения водо- и морозостойкости асфальтобетонов. Приведен перечень отечественных адгезионных ПАВ для дорожных битумов.

Следует отметить, что решить проблему повышения качества и срока службы дорожных асфальтобетонных покрытий только за счет применения модифицированных битумов невозможно. Эта проблема требует комплексного решения, а именно: обеспечения капитальности и надежности дорожной одежды; обеспечения требуемого водно-теплового режима земляного полотна; применения качественных заполнителей и наполнителей в асфальтобетонных смесях; соблюдения технологических режимов при изготовлении асфальтобетонных смесей и строительстве дорожных покрытий.

Основной

1. *Гезенцевей Л.Б.* Дорожный асфальтобетон / *Л.Б. Гезенцевей.* – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
2. *Гохман Л.М.* Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС: учеб. пособие / *Л.М. Гохман.* – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2004. – 584 с.
3. Дорожно-строительные материалы / под ред. *И.М. Грушко.* – М.: Транспорт, 1991. – 348 с.
4. *Колбановская А.С.* Дорожные битумы / *А.С. Колбановская, В.В. Михайлов.* – М.: Транспорт, 1973. – 261 с.
5. *Кучма М.И.* Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве / *М.И. Кучма.* – М.: Транспорт, 1982. – 191 с.
6. Органические вяжущие для дорожного строительства: учеб. пособие / *С.К. Илиополов* и др. – Ростов н/Д: Изд-во РГСУ, 2003. – 428 с.
7. *Печеный Б.Г.* Битумы и битумные композиции / *Б.Г. Печеный.* – М.: Химия, 1990. – 256 с.
8. *Платонов А.П.* Полимерные материалы в дорожном и аэродромном строительстве / *А.П. Платонов.* – М.: Транспорт, 1994. – 157 с.
9. Полимерно-битумные вяжущие на основе СБС для дорожного строительства / *Л.М. Гохман* и др. – М., 2002. – 112 с. (Автомобильные дороги: Обзорная информация / Информавтодор. – Вып. 4).
10. Рекомендации по использованию полимерно-битумных вяжущих материалов на основе блоксополимеров типа СБС при строительстве и реконструкции автомобильных дорог. – М.: Росавтодор, 2007. – 120 с.
11. Рекомендации по применению битумно-резиновых композиционных вяжущих материалов для строительства и ремонта покрытий автомобильных дорог (для опытного применения). – М.: Росавтодор, 2003. – 14 с.
12. *Руденская И.М.* Органические вяжущие для дорожного строительства / *И.М. Руденская, А.В. Руденский.* – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
13. Руководство по применению ПАВ при устройстве асфальтобетонных покрытий (взамен ВСН 59-68). – М.: Росавтодор, 2003. – 40 с.
14. *Рыбьев И.А.* Строительное материаловедение: учеб. пособие / *И.А. Рыбьев.* – М.: Высшая школа, 2002. – 701 с.
15. Технологическое обеспечение качества строительства асфальтобетонных покрытий: методические рекомендации / сост.: *В.Н. Шестаков, В.Б. Пермьяков, В.М. Ворожейкин, Г.Б. Старков.* – Омск: ОАО «Омский дом печати», 2004. – 256 с.

Дополнительный

16. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / *А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд.* – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
17. *Бабак О.Г.* Применение модифицированных вяжущих в дорожном строительстве / *О.Г. Бабак, Г.Б. Старков* // *Дорожная техника и технологии.* – 2001. – № 5. – С. 72 – 75.
18. *Балобанов В.Г.* Применение асфальтобетонов на основе пластифицированных полимерно-битумных вяжущих: автореф. дис. ... канд. техн. наук / *В.Г. Балобанов.* – Улан-Удэ, 2006. – 18 с.
19. *Бонченко Г.А.* Асфальтобетон. Сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером / *Г.А. Бонченко.* – М.: Машиностроение, 1994. – 176 с.
20. *Бусел А.В.* Добавки этиленвинилацетата для модифицирования дорожных битумов / *А.В. Бусел* // *Наука и техника в дорожной отрасли.* – 1999. – № 2. – С.12 – 14.
21. Влияние добавок термопласта элвалой на свойства битума и асфальтобетона / *В.А. Золотарев* и др. // *Наука и техника в дорожной отрасли.* – 2004. – № 1. – С. 41 – 44.
22. Внедрение полимерно-битумных вяжущих на объектах Северавтодора / *В.К. Рукавишников* и др. // *Повышение качества материалов дорожного и строительного назначения: сб. науч. тр.* – Омск: Изд-во СибАДИ, 2001. – С. 129 – 136.
23. *Галдина В.Д.* Улучшение свойств дорожных битумов добавками полимерных модификаторов / *В.Д. Галдина, Н.А. Гриневич, Ю.В. Соколов* // *Тез. докл. II Международной науч.-техн. конференции «Автомобильные дороги Сибири».* – Омск: Изд-во СибАДИ, 1998. – С. 129 – 131.
24. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.
25. ГОСТ Р 52056-2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол. Технические условия.
26. ГОСТ 20799-88. Масла индустриальные. Технические условия.
27. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы.
28. ГОСТ 11505-75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости.
29. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару.
30. ГОСТ 11507-78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости.
31. ГОСТ 18180-72. Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева.
32. ГОСТ 11508-74. Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком.
33. *Гохман Л.М.* Совершенствование нормативных требований к дорожным органическим вяжущим материалам в странах СНГ / *Л.М. Гохман* // *сб. статей и докладов ежегодной научной сессии «Ассоциация исследователей асфальтобетона».* – М.: МАДИ (ГТУ), 2008. – С. 12 – 21.

34. *Гохман Л.М.* Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / *Л.М. Гохман* // Дорожная техника и технологии. – 2001. – № 5. – С. 65 – 70.
35. *Грудников И.Б.* Производство нефтяных битумов / *И.Б. Грудников.* – М.: Химия, 1983. – 192 с.
36. *Гун Р.Б.* Нефтяные битумы / *Р.Б. Гун.* – М.: Химия, 1973. – 432 с.
37. *Гуреев А.А.* Интенсификация некоторых процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики / *А.А. Гуреев, З.И. Сюняев.* – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 64 с.
38. *Данильян Е.А.* Влияние добавок модифицированного этиленпропиленового термоэластопласта на свойства битумов и асфальтобетонов / *Е.А. Данильян, А.В. Солдатов, И.Н. Фролов* // сб. статей и докладов ежегодной научной сессии «Ассоциация исследователей асфальтобетона». – М.: МАДИ (ГТУ), 2008. – С. 63 – 66.
39. *Думский Ю.В.* Нефтеполимерные смолы / *Ю.В. Думский.* – М.: Химия, 1988. – 168 с.
40. *Золотарев В.А.* Долговечность дорожных асфальтобетонов / *В.А. Золотарев.* – Харьков: Высшая школа, 1977. – 115 с.
41. *Золотарев В.А.* Битумы, модифицированные полимером типа СБС: особенности состава, структуры, свойств / *В.А. Золотарев.* – Харьков: Изд-во «ХНАДУ», 2003. – 17 с.
42. *Иваньски М.* Асфальтобетон как композиционный материал (с нанодисперсными и полимерными компонентами) / под ред. *Н.Б. Урьева.* – М.: Техполиграфцентр, 2007. – 668 с.
43. *Измаилова Г.Г.* К вопросу повышения качества асфальтобетона / *Г.Г. Измаилова* // Вестник КаздорНИИ. – 2004. – № 1(2). – С. 58 – 60.
44. *Каганович Е.В.* Полимерные модификаторы битума и асфальтобетона / *Е.В. Каганович, И.И. Карцева, Г.Г. Измаилова* // Вестник КаздорНИИ. – 2004. – № 1 (2). – С. 44 – 47.
45. *Калгин Ю.И.* Экономическая целесообразность применения модифицированных битумов при устройстве верхних слоев асфальтобетонных покрытий / *Ю.И. Калгин* // Дороги России XXI века. – 2002. – № 3. – С. 69 – 71.
46. *Калгин Ю.И.* Научные основы получения и применения дорожных материалов с использованием модифицированных битумов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / *Ю.И. Калгин.* – Пенза, 2006. – 38 с.
47. *Калгин Ю.И.* Как продлить дорожный век / *Ю.И. Калгин, В.В. Чересельский* // Автомобильные дороги. – 2003. – № 1. – С. 86 – 87.
48. *Кемалов А.Ф.* Битумно-полимерные вяжущие для дорожного строительства / *А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов* // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2001. – № 4. – С. 27 – 28.
49. *Кинг Г.Н.* Свойства полимерно-битумных вяжущих и разрабатываемые в США методы испытания / *Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский* // Материалы и конструкции. – 2004. – Октябрь. – С. 16 – 27.
50. *Кинг Г.Н.* Материалы и технологии компании Koch Materials для строительства и ремонта дорожных покрытий / *Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский.* – М., 2004.

– С. 28 – 62 (Новости в дорожном деле: Науч.-техн. информационный сб. / Информавтодор. – Вып. 6).

51. *Кисина А.М.* Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы / *А.М. Кисина, В.И. Куценко.* – М.: Стройиздат, 1983. – 134 с.

52. *Ковалев Я.Н.* Активационные технологии дорожных композиционных материалов / *Я.Н. Ковалев.* – Минск: Белорусская Энциклапедыя, 2002. – 336 с.

53. *Лаврухин В.П.* Свойства асфальтобетонов на модифицированных битумах / *В.П. Лаврухин, Ю.И. Калгин* // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2002. – № 1. – С. 14 – 17.

54. *Леоненко В.В.* Некоторые аспекты модификации битумов полимерными материалами / *В.В. Леоненко, Г.А. Сафонов* // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 43 – 45.

55. *Маркина Г.Я.* Исследование асфальтобетона с добавкой нефтеполимерной смолы / *Г.Я. Маркина, Л.Б. Гезенцевей* // Применение полимерных материалов в дорожном строительстве: сб. науч. трудов. – М.: СоюздорНИИ, 1977. – С. 95 – 99.

56. *Миркин В.И.* Усталостная трещиностойкость асфальтобетона, модифицированного эластомерами / *В.И. Миркин, А.М. Богуславский, В.П. Лаврухин* // Повышение эффективности применения цементных и асфальтовых бетонов в Сибири: сб. науч. тр. – Омск: СибАДИ, 1981. – С. 12 – 19.

57. Повышение качества шероховатой поверхностной обработки / *Г.И. Надькто* и др. // Повышение эффективности дорожных и строительных материалов для условий Сибири: сб. науч. тр. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2000. – С. 93 – 99.

58. *Поздняева Л.В.* Нефтеполимерная смола в качестве модифицирующей добавки в дорожные битумы // Интернет: [file:///D:/-G-N-S/Piroplast \(ru\)](file:///D:/-G-N-S/Piroplast%20(ru)).

59. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти / *Ю.В. Поконова.* – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 171 с.

60. Применение атактического полипропилена для улучшения свойств битумов и асфальтобетонов / *Л.М. Гохман* и др. // Автомобильные дороги. – 1990. – № 8. – С. 11 – 13.

61. *Проконец В.С.* Органические вяжущие на основе нефтяного гудрона и активированной резиновой крошки: учеб. пособие / *В.С. Проконец, Ю.В. Иванницкий.* – Омск: Изд-во «Академия», 2005. – 88 с.

62. Рекомендации Центра лабораторного контроля диагностики и сертификации по применению модифицированных битумов в дорожном строительстве. – М., 1999. – 11 с.

63. Рекомендации по устройству асфальтобетонных покрытий с применением модификатора «Модмэл» / ГП РосдорНИИ. – М.: РосдорНИИ, 2000. – 27 с.

64. *Романов С.И.* Физико-химическая технология нефтяного битума и асфальтобетона: учеб. пособие / *С.И. Романов.* – Волгоград: Изд-во Волг. ГАСА, 1998. – 86 с.

65. *Руденский А.В.* Дорожные асфальтобетонные покрытия / *А.В. Руденский.* – М.: Транспорт, 1992. – 254 с.

66. Руденский А.В. Пути улучшения качества битума / А.В. Руденский // Автомобильные дороги. – 1993. – № 4. – С. 15 – 16.
67. Руденский А.В. Повышение качества дорожных битумов – актуальная задача / А.В. Руденский // Дороги России XXI века. – 2003. – № 5. – С. 79 – 80.
68. Руденский А.В. Применение резиновой крошки для повышения качества дорожных битумов и асфальтобетонов / А.В. Руденский, А.С. Хромов, В.А. Марьев // Дороги России XXI века. – 2004. – № 5. – С. 62 – 67.
69. Рыбьев И.А. Асфальтовые бетоны / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1969. – 396 с.
70. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем / З.И. Сюняев. – М.: Препринт МИНГ им. И.М. Губкина, 1982. – 91 с.
71. Технологический регламент на производство полимерно-битумных вяжущих на основе полимерной композиции «Каудест-Д» (улучшенный) для плотных асфальтобетонов при устройстве верхних слоев покрытий. – Омск: ФГДУП «Омский СоюздорНИИ», 2000. – 23 с.
72. ТУ 5718-004-03443057-98. Битумно-каучуковое вяжущее для дорожного строительства.
73. ТУ 2257-004-01393728-00. Полимерная композиция «Каудест-Д» (улучшенный).
74. ТУ 5718-001-01393728-96. Вяжущее полимерно-битумное на основе «Каудест-Д» и полимерасфальтобетон.
75. ТУ 2294-009-41993527-98. Полимерный модификатор битума «Мод-мэл».
76. ТУ 38.40327-98. Термопласты бутадиен-стирольные ДСТ-30Р, ДСТ-РМ.
77. ТУ 38.103267-99. Термопласты бутадиен-стирольные ДСТ-30-01.
78. ТУ 0258-113-00151807-2002. Сырье для производства нефтяных вязких дорожных битумов.
79. Установка «Планета» для приготовления полимерно-битумных вяжущих и катионных битумных эмульсий // Дороги России XXI века. – 2003. – № 2. – С. 57.
80. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
81. Хойберг А.Дж. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / А.Дж. Хойберг. – М.: Химия, 1974. – 248 с.
82. Холеран Г., Мотина И. Современные технологии содержания дорожных покрытий // Интернет. – <http://libraru.stroit.ru/articles>.
83. Худякова Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.Н. Калинин // Дорожная техника. – 2003. – № 7. – С. 174 – 181.
84. Эфа А.К. Улучшение структуры нефтяных битумов путем модифицирования атактическим полипропиленом / А.К. Эфа, Л.В. Цыро, В.П. Нехорошев // Тез. докл. II Международной науч.-техн. конференции «Автомобильные дороги Сибири». – Омск: Изд-во СибАДИ, 1998. – С. 127 – 129.
85. Яромко В.Н. Влияние полимерных добавок на свойства асфальтобетона / В.Н. Яромко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2003. – № 2. – С. 27 – 29.

86. *Guzmann B.R.* Modifizierung bituminöser Bindemittel mit Polymeren // Strassen- und Tiefbau. – 1977. – № 11, 16. – S. 18 – 19.
87. *Korner M., Crein G.* Verenderung der Eigenschaften bituminöser Bindemittel und Gemische durch hohpolimere Zusätze // Strasse. – 1975. – № 12. – S. 501 – 506.
88. Modificacion de los bitumes para carrteras con polimeros // Bol. inf. Lab. carret y geotecn. – 1982. – № 149 – P. 35 – 46.
89. Lians modifiés routiers // Revue generale des routes et des aerodromes. – 1989. – № 661. – P. 69 – 79.
90. Polymers for bitumen modification. – England: Exxon chemical. – 1996. – 14 p.
91. *Zenke G.* Polymer – modifizierte Strassenbaubitumen in Spiegel von Literaturergebnissen. – Versuch eines Resumes (Teil I) // Asphaltstrassenbau. – 1985. – № 9. – S. 5 – 16.
92. Internet: www.massenza.com.
93. Internet: www.slari.com.
94. Internet: www.phoenixindustries.com.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	5
1.1. Общие сведения о модифицированных битумах.....	5
1.2. Состав и структура нефтяных битумов.....	7
1.2.1. Состав битумов.....	7
1.2.2. Структура битумов.....	11
1.2.3. Методы оценки структурного типа битума.....	21
1.3. Формирование структуры полимерно-битумных вяжущих.....	25
Вопросы для самоконтроля.....	34
2. ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ К БИТУМАМ.....	34
2.1. Термопластичные полимеры.....	34
2.2. Каучуки и каучукоподобные полимеры.....	41
2.3. Термоэластопласты.....	43
2.4. Термореактивные полимеры.....	47
Вопросы для самоконтроля.....	48
3. РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМОВ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ.....	49
3.1. Свойства полимерно-битумных вяжущих на основе полимеров стирол-бутадиен-стирол.....	49
3.1.1. Компоненты для приготовления полимерно-битумных вяжущих.....	49
3.1.2. Технические требования к полимерно-битумным вяжущим....	50
3.1.3. Свойства полимерно-битумных вяжущих.....	52
3.1.4. Исследование свойств полимерно-битумного вяжущих без пластификатора.....	68
3.2. Свойства битумов, модифицированных добавками термопластичных полимеров.....	78
3.2.1. Свойства битумов, модифицированных полиэтиленом.....	78
3.2.2. Свойства битумов, модифицированных атактическим полипропиленом	79
3.2.3. Влияние полимера элвалой на свойства битума и асфальтобетона.....	83
3.2.4. Влияние добавки термопласта Вископласт-S на свойства битума и асфальтобетона.....	84
3.2.5. Свойства битумов, модифицированных этиленвинилацетатом.....	85
3.2.6. Свойства битумов, модифицированных нефтеполимерной смолой.....	88
3.3. Свойства битумно-каучуковых вяжущих.....	92
3.4. Свойства полимерно-битумных вяжущих на основе «Каудест-Д».....	106
3.5. Применение резиновой крошки для улучшения качества битумов и асфальтобетонов.....	113

3.5.1. Свойства резинобитумных вяжущих, полученных термомеханической пластификацией резиновой крошки.....	116
3.5.2. Свойства битумов, химически модифицированных резиновой крошкой.....	128
3.5.3. Свойства резиногудроновых вяжущих с механоактивированной резиновой крошкой.....	131
Вопросы для самоконтроля.....	133
4. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ.....	135
4.1. Общие сведения о структуре и свойствах ПАВ, их классификация....	135
4.1.1. Строение ПАВ.....	135
4.1.2. Классификация ПАВ.....	137
4.2. Катионактивные адгезионные ПАВ, выпускаемые в России.....	142
4.3. Анионактивные ПАВ.....	145
4.4. Влияние ПАВ на взаимодействие битума с минеральными материалами.....	146
4.4.1. Влияние ПАВ на адгезию битума к поверхности минеральных материалов различной природы.....	147
4.4.2. Взаимодействие битумов и минеральных материалов в присутствии ПАВ.....	151
4.4.3. Влияние ПАВ на структуру и физико-механические свойства битумов.....	154
Вопросы для самоконтроля.....	155
5. ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ.....	156
5.1. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе полимеров типа СБС.....	156
5.1.1. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих одностадийным способом.....	157
5.1.2. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих двухстадийным способом.....	158
5.1.3. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на установке фирмы «Benninghoven».....	160
5.1.4. Технология получения полимерно-битумных вяжущих в смесителе с лопастной мешалкой.....	163
5.2. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе полимерной композиции «Каудест-Д».....	165
5.3. Технология приготовления полимерно-битумных вяжущих на основе атактического полипропилена.....	167
5.4. Технология приготовления резинобитумных вяжущих.....	169
5.4.1. Технология приготовления резинобитумных вяжущих на основе эластомера дорожного.....	169
5.4.2. Технология приготовления резинобитумных вяжущих с увлажненной резиновой крошкой.....	170

5.4.3. Технология приготовления резинобитумных вяжущих с пластификатором и механоактивированной резиновой крошкой.....	172
5.5. Технология приготовления битумов с добавками поверхностно-активных веществ.....	174
5.6. Установки для приготовления полимерно-битумных вяжущих.....	178
5.6.1. Установка «Планета».....	179
5.6.2. Мобильная установка.....	179
5.6.3. Зарубежные установки для получения модифицированных битумов.....	182
Вопросы для самоконтроля.....	187
6. ПОДБОР СОСТАВОВ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	188
6.1. Методика подбора состава ПБВ на основе полимеров СБС.....	188
6.2. Влияние качества и содержания компонентов ПБВ на его свойства...	190
Вопросы для самоконтроля.....	191
7. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ.....	192
7.1. Определение растворимости блоксополимеров типа СБС в индустриальном масле.....	192
7.2. Методы определения однородности.....	193
7.2.1. Определение однородности по ГОСТ Р 52056.....	193
7.2.2. Определение однородности по методу остатка на сите.....	193
7.3. Определение эластичности ПБВ.....	194
7.3.1. Определение эластичности по ГОСТ Р 52056.....	194
7.3.2. Определение эластичности экспресс-методом.....	195
7.3.3. Определение эластичности в полевых условиях	196
7.4. Определение физико-механических свойств модифицированных битумов.....	196
7.4.1. Определение глубины проникания иглы.....	196
7.4.2. Определение растяжимости.....	197
7.4.3. Определение температуры размягчения.....	197
7.4.4. Определение температуры хрупкости.....	198
7.4.5. Определение температуры размягчения после прогрева.....	198
7.4.6. Определение температуры вспышки.....	199
7.4.7. Определение сцепления (адгезии) вяжущего с каменными материалами.....	199
Вопросы для самоконтроля.....	201
8. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И РЕМОНТА ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	202
Вопросы для самоконтроля.....	217
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	217
Библиографический список.....	219

Учебное издание

Вера Дмитриевна Галдина

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИТУМЫ

Учебное пособие

* * *

Редактор Т.И. Калинина

* * *

Подписано в печать 26.05.09
Формат 60x90 1/16. Бумага писчая
Оперативный способ печати
Гарнитура Таймс
Усл. п. л. 14,25, уч.-изд. л. 10,85
Тираж 300 экз. Заказ № ____
Цена договорная

Издательство СибАДИ
644099, Омск, ул. П. Некрасова, 10
Отпечатано в подразделении ОП издательства СибАДИ
644099, Омск, ул. П. Некрасова, 10

