

Тема 8. Модифицированные битумы

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)**.

Для модификации битумов применяют каучуки (полибутадиеновый, натуральный, хлоропреновый, бутилкаучук), термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, этиленвинилацетат), серу, резиновую крошку, органомарганцевые компаунды, термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополимеры, блоксополимеры стирол-бутадиен-стирол). Наиболее широко применяют ПБВ на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол.

В последние десятилетия масса автомобилей, особенно грузовых машин, тралов и автопоездов значительно увеличилась. Кроме того, если на отечественных грузовиках и прицепах применяются двухскатная установка колёс, то на машинах импортного производства – односкатная. Поэтому удельная нагрузка в зоне контакта колеса и покрытия также значительно увеличилась. Рост нагрузки на асфальтобетон вызывает необходимость увеличения его прочности, долговечности и способности к релаксации внутренних напряжений. Как показывают многочисленные наблюдения, износ каменного материала происходит только в поверхностном слое покрытия, в процессе взаимодействия с колёсами транспорта. Раскалывание щебня практически не происходит. Основной причиной разрушения покрытий, при условии соблюдения технологии строительства, является нарушение структурных связей между компонентами асфальтобетона, в результате изменения свойств битума в процессе эксплуатации. Под действием нагрузок, окисления битума, полимеризационных процессов на поверхности битума и т.д. происходит старение битума.

В процессе старения меняется химический и групповой состав битума, уменьшается его способность к релаксации напряжений.

Уменьшение содержания масел и смол приводит к увеличению хрупкости битума, т.е. в процессе деформирования увеличивается доля необратимых деформаций, обратимая составляющая деформации уменьшается.

Связи между частицами, осуществляемые вяжущим ослабевают, и под действием нагрузок в асфальтобетонном покрытии начинают появляться различные дефекты – трещины, шелушения, выкраивание щебёнок и т.д. Таким образом, можно сказать, что из компонентов асфальтобетона именно битум определяет долговечность покрытия.

Эти факторы снижают эксплуатационные свойства покрытий, и сокращают их срок службы. Чтобы повысить долговечность работы асфальтобетона и повысить его физико-технологические свойства необходимо производить улучшение свойств битумов.

Улучшение свойств битумов производится по двум основным направлениям: на стадии производства – компаундированием, на стадии потребления – модификацией. На рисунке схематично изображены основные способы модификации.

Компаундирование представляет собой вторичный процесс переработки битумов, который производят чаще всего на нефтеперерабатывающих заводах или на месте потребления. Продукт нефтепереработки (битум, или смолистый остаток) полученный в результате перегонки, окисления, экстракции или деасфальтизации, зачастую не соответствует требованиям всех показателей, предъявляемым к дорожным битумам по ГОСТу. В этом случае путем соответствующего смешения полученного сырья с другим смолистым остатком производят улучшение его свойства до значений, установленных стандартом.

Цель модификации заключается не только в доведении битума до соответствия требованиям ГОСТ, но также в улучшении его свойств путём снижения температурной чувствительности вяжущего – увеличение твердости летом и уменьшение зимой, придание вяжущему эластичности – способности к обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур. Изготовление асфальтобетона на основе модифицированного битума позволяет улучшить сдвигоустойчивость, низкотемпературную трещиностойкость и усталостную долговечность.

Для модификации битума применяются два принципиально разных подхода – физический (представлен механическим или физическим воздействием на компоненты вяжущего), и химический (основан на введении в состав вяжущего специальных химических добавок).

В одной из работ перед формованием образцов битум подвергался СВЧ-излучению, в течение от 30 с до 4 мин. По результатам опытов установлена зависимость улучшения адгезии битума из-за процессов окисления, происходящих под действием волн сверхвысоких частот.

Рядом исследователей, под руководством Золотарёва В.А. производилась ультразвуковая обработка битума. В результате экспериментов установлено, что при ультразвуковом воздействии происходит снижение вязкости битума, дробление частиц, находящихся в зоне действия ультразвука, улучшение однородности материала. Управление воздействием ультразвука таким образом позволяет направленно изменять свойства обрабатываемого битума, в зависимости от режимов нагружения.

Другие исследователи предлагают воздействовать на углеводородное сырьё магнитным полем на стадии получения битума, что позволяет интенсифицировать процессы переработки, однако этот способ пока не нашёл широкого применения из-за сложности оборудования, и не позволяет модифицировать битум небольшими партиями по требованию заказчика.

К общим недостаткам применения физических способов модификации битумов можно отнести необходимость сложного технологического оборудования, увеличения продолжительности подготовки битума, повышение энергозатрат и капитальных вложений.

Частично этих недостатков лишены методы модификации битума, основанные на химических способах

Основные способы модификации битумов



Классификация применяемых модификаторов

Промышленностью выпускается большое количество модифицирующих добавок, отличающихся по химическому составу, принципу действия и т.д., поэтому до сих пор отсутствует их единая классификация. Поэтому на практике не просто производить выбор модификаторов и их сравнение.

Для создания битумных композиционных материалов с заданным комплексом свойств к модификаторам можно выдвинуть следующие общие требования :

- сохранять структуру при температуре приготовления модифицированного битума и асфальтобетонной смеси на его основе;
- совместимость с битумом при температурах приготовления асфальтобетонных смесей;
- в летнее время повышать сопротивление сдвигу битумов и дорожного покрытия без увеличения вязкости при температурах смешения и укладки;
- не повышать жесткость и ломкость битума при низких температурах окружающей среды;
- обладать стабильностью при хранении, переработке и в процессе эксплуатации дорожного покрытия.

По основным классификационным признакам выделяют три группы добавок:

- 1) по вещественному составу;
- 2) функциональному назначению;
- 3) по наименованию основных составляющих веществ, химических соединений и активных компонентов.

По назначению модификаторы делят на следующие :

- разжижающие;
- пластифицирующие;
- структурирующе-пластифицирующие;
- адгезионные;
- адгезионно-структурирующие;
- структурирующие;
- эмульгаторы.

Разжижение или пластификацию битумов можно производить введением низкомолекулярных углеводородов (около 4%). В зависимости от их концентрации они меняют дисперсную структуру, повышая эластичность до определённой пороговой концентрации. При увеличении содержания углеводородов более пороговой происходит разжижение дисперсной системы, и снижение вязкости битума.

При введении пластифицирующих добавок меняются размеры частиц дисперсной фазы. Их введение позволяет снизить температуру хрупкости, повысить трещиностойкость и морозоустойчивость, но снижается теплостойкость.

Пластифицирующие добавки улучшают подвижность дисперсной системы, и применяются при производстве полимерно-битумных и кровельных материалов, дорожных битумов с улучшенными вязкостно-температурными свойствами. В качестве пластифицирующих добавок применяют экстракты селективной очистки масел, тяжелый газойль каталитического крекинга, сланцевый мягчитель, отработанные и свежие масла и др. В литературе описан ряд способов применения различных продуктов нефтепереработки и отходов промышленности с целью получения пластификатора битумов и асфальтобетонных смесей. Однако, многие способы не позволяют получить пластификатор, обладающий необходимым комплексом свойств, или процесс их получения снижает экономическую эффективность.

С целью улучшения адгезионных свойств битума используются в основном поверхностно-активные вещества (ПАВ). Их введение позволяет улучшить условия смачивания поверхности минеральных материалов, образуя абсорбционный слой, полярные группы которого находятся на поверхности каменного материала, и неполярные контактируют с вяжущим. Это позволяет снизить температуру и продолжительность смешивания, снижает интенсивность старения битума.

Активно развивается производство и применение полимерных добавок. Для производства полимер-битумных вяжущих наиболее часто используют различные каучуки, термопластичные полимеры, серу, резиновую крошку, термопластичные каучуки, органомарганцевые компаунды.

Для применения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) необходимо обеспечить сродство структур добавки и битума, т.е. полимер должен иметь способность набухать или растворяться в среде битума.

Наблюдения за дорожными покрытиями, построенными с применением ПБВ доказали возможность увеличения срока службы до 30 лет

В нашей стране и за рубежом применяют также **способ улучшения битума добавками серы**. Объём серы в битуме достигает 60-70%. Доказано, что сера при малых концентрациях может проявлять структурирующий эффект, а при больших – пластифицирующий. При использовании серобитумов улучшаются некоторые свойства асфальтобетонных смесей (прочность при сжатии, теплоустойчивость, устойчивость к динамическим нагрузкам). Кроме того, применение серы как модификатора открывает возможности для её утилизации. Однако такие факторы, как выделение сероводорода и оксидов серы при приготовлении и использовании, коррозия оборудования, необходимость изменения технологии приготовления и использования дорожных смесей останавливают применение серы.

Ещё одним перспективным направлением модификации является **применение измельчённой битумной крошки**, полученной в результате переработки преимущественно автомобильных шин, а также других отходов резинотехнических изделий.

При введении резиновой крошки образуется новая битумная композиция, в которой резина играет роль дисперсной фазы. Резина образует гибкий полимерный каркас, распределённый по всему объёму материала. Этот каркас не является сплошным, поэтому упруговязкопластические свойства битума сохраняются.

Данный способ модификации позволяет снизить расход битума, однако его распространение сильно ограничено низкими объёмами переработки резины, и необходимостью перенастройки асфальтобетонных заводов. Кроме того, дорожники с опаской воспринимают применение новых материалов, опасаясь снизить качество построенных покрытий.

Модификация техническим углеродом и наноразмерным углеродом

В настоящее время активно проводятся работы по исследованию влияния введения углерода в различном виде на свойства битума.

В работах [1, 2] произведено сравнение влияния технического углерода, полученного после утилизации шин и модифицированный техуглерод (окисленный). Битум марки БНД 90/130 модифицировали перемешиванием с ТУ при температуре 120°С, в течении 40 мин. О способе введения ТУ – в сухом виде, или с помощью носителя, авторы к сожалению не упоминают.

Согласно полученным данным (таблица), с увеличением объёма добавки, для обоих модификаторов происходит увеличение температуры размягчения и снижение пенетрации. Для вяжущего с модифицированным ТУ температура размягчения увеличивается больше чем с добавкой ТУ. С увеличением количества добавок значение дуктильности вяжущего увеличивается.

Таблица Свойства модифицированного битума

Кол-во вводимой добавки	Свойства модифицированного битума							
	Температура размягчения, °С		Пенетрация при 25°С, ед		Дуктильность, см		Адгезия, балл	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Без добавки	46	46	86	86	78	78	2	2
1%	47,6	48,6	74	79	73	75	2	4
3%	62,2	50,15	73	76	61,5	62	2	5
5%	64,1	63,4	53,7	57	52,5	60	2	4

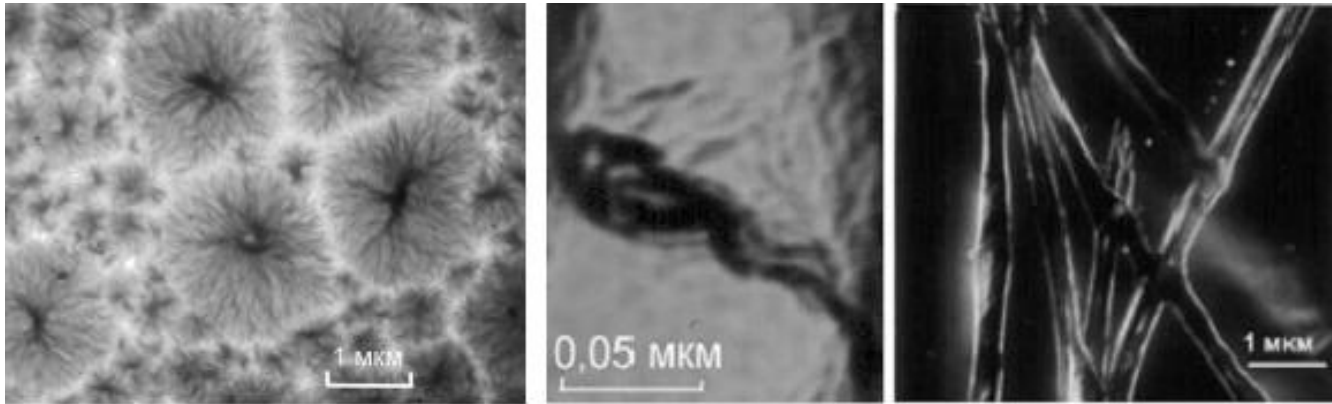
Примечание:

1 – модифицированный технический углерод;

2– технический углерод.

Фотографии структуры материалов, обработанных углеродом

Структуры наноструктурированном углеродном материале, полученном с помощью термообработки полимера



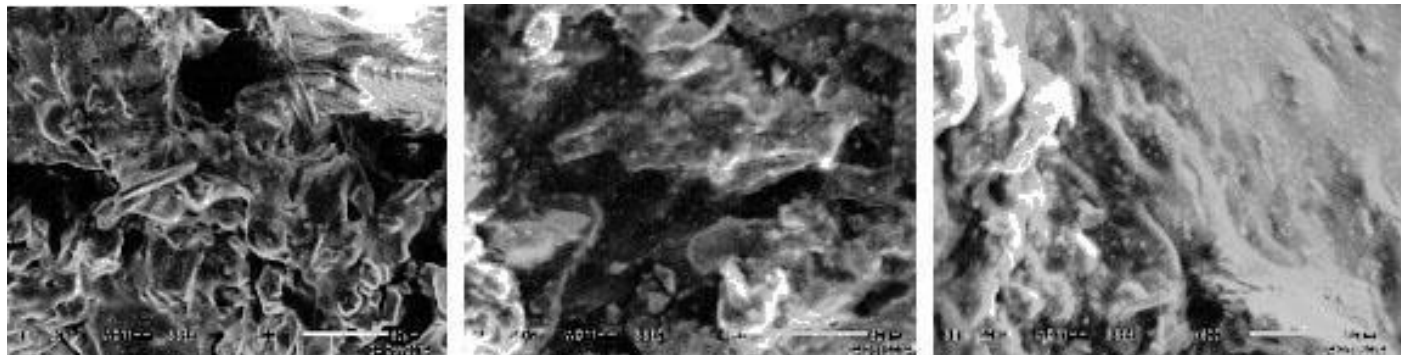
а)

б)

в)

а) фуллерено-, б) кольцо-, в) тубуленоподобные структуры

Электронно-микроскопический анализ модифицированного асфальтобетона



а)

б)

в)

а) бездобавочный асфальтобетон, б) битум + 0,05 масс.% УНМ, в) битум + 0,1 масс.% УНМ

Электронно-микроскопический анализ проб асфальтобетона показал изменение структуры при модификации углеродным наномодификатором (УНМ)

По микрофотографиям образцов поверхности битума видно, что при введении УНМ структура материала становится более плотной. Это подтверждает предположение о том, что при введении и повышении концентрации добавки в составе битума идет образование новых ассоциатов и, следовательно, происходит увеличение плотности полимерной матрицы, что повышает прочностные характеристики.

Одним из самых распространенных способов регулирования свойств эластомерных материалов является использование дисперсных наполнителей и, в частности, широко применяемый в резиновой промышленности технический углерод (техуглерод, ТУ). Основная задача промышленности технического углерода обеспечить сырьём главного потребителя – шинную промышленность, которая потребляет 90% производимого ТУ. **Технический углерод выполняет две основные задачи – усиление прочности, и ингибитор старения.**

Усиливающее свойство ТУ зависит от размера, формы и химии поверхности его первичных агрегатов. Однако, механизм усиления техническим углеродом до сих пор полностью не изучен.

Технический углерод представляет собой тонкодисперсное порошкообразное вещество, состоящее из углерода, получаемого сжиганием или термическим разложением газообразных или жидких углеводородов.

Выпускается большое число различных марок технического углерода, различающихся способом производства, видом используемого сырья, физико-химическими характеристиками и элементным составом, а также размером частиц, который характеризуется удельной поверхностью.

Строение технического углерода

С помощью рентгеновского анализа установлено, что структурными элементами частиц технического углерода являются плоские кристаллические решётки. Они состоят из шестичленных углеродных циклов (рисунок, а). Атомы углерода образуют слои сконденсированных кольцеобразных систем, с межатомным расстоянием 0,142 нм. Эти слои (решётки) располагаются параллельно на строго определённом расстоянии 0,365 нм.

Углерод обладает только двумерной упорядоченностью. Из решёток, расположившихся друг над другом с небольшим смещением образуется элементарный кристаллит (рисунок, б), похожий на сдвинутую колоду карт, из 5-7 слоёв. Кристаллиты углерода также называют первичными образованиями. На основании современных методов исследований, слоистые плоскости ТУ в частице располагаются концентрически у поверхности и вокруг неё, образуя шарообразную форму («глобулу»).

Наличие первичных агрегатов, их размер и форма обуславливают свойство технического углерода, называемое структурностью.

К основным характеристикам технического углерода относят дисперсность, структурность, плотность.

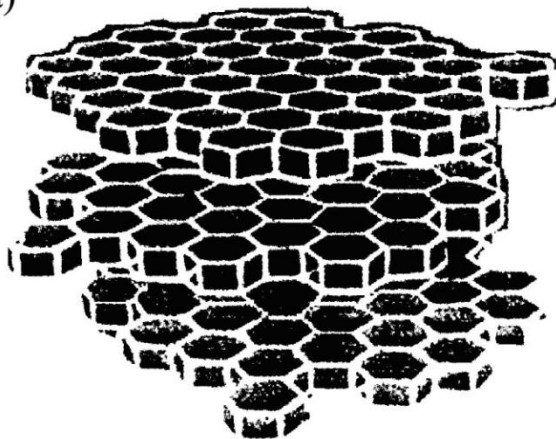
При малой насыпной плотности технического углерода, его транспортирование и переработка очень затруднительны.

Поэтому для увеличения его насыпной плотности, улучшения технологических свойств и удаления из технического углерода посторонних примесей его гранулируют.

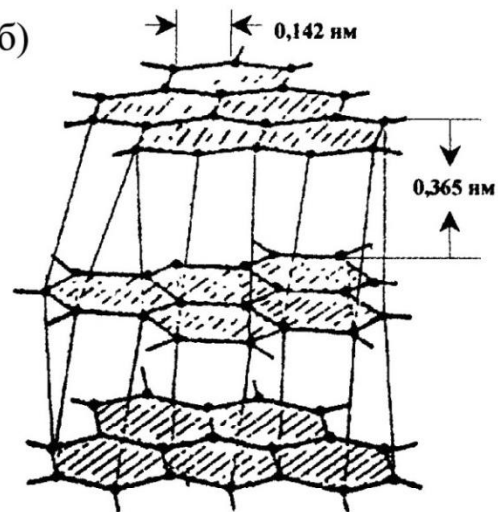
При гранулировании происходит агломерация порошкообразного технического углерода в мелкие сферические частицы – гранулы. Для обеспечения требуемых технологических свойств технического углерода необходимо, чтобы гранулы имели

Структура частиц технического углерода

а)



б)

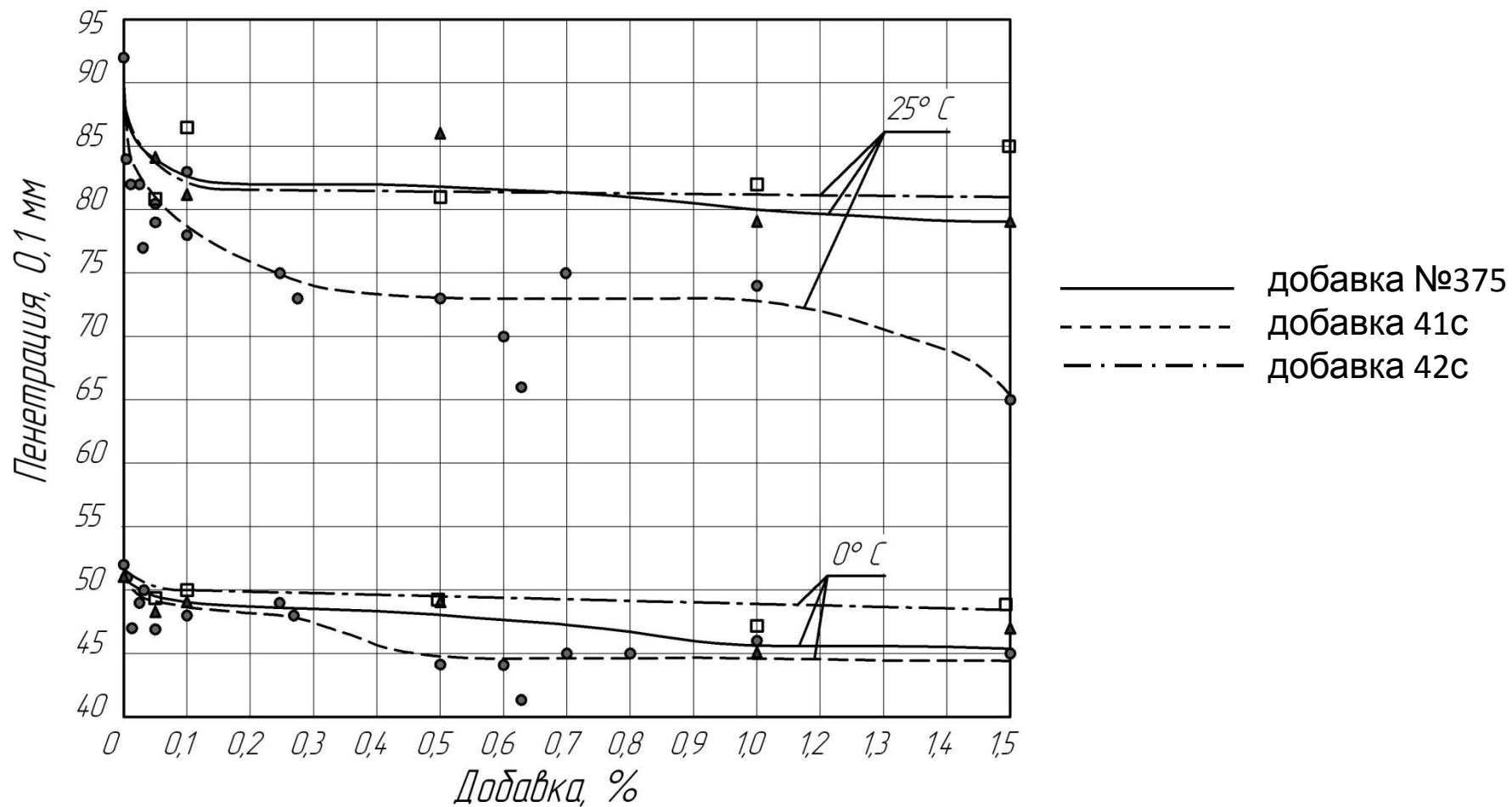


в)

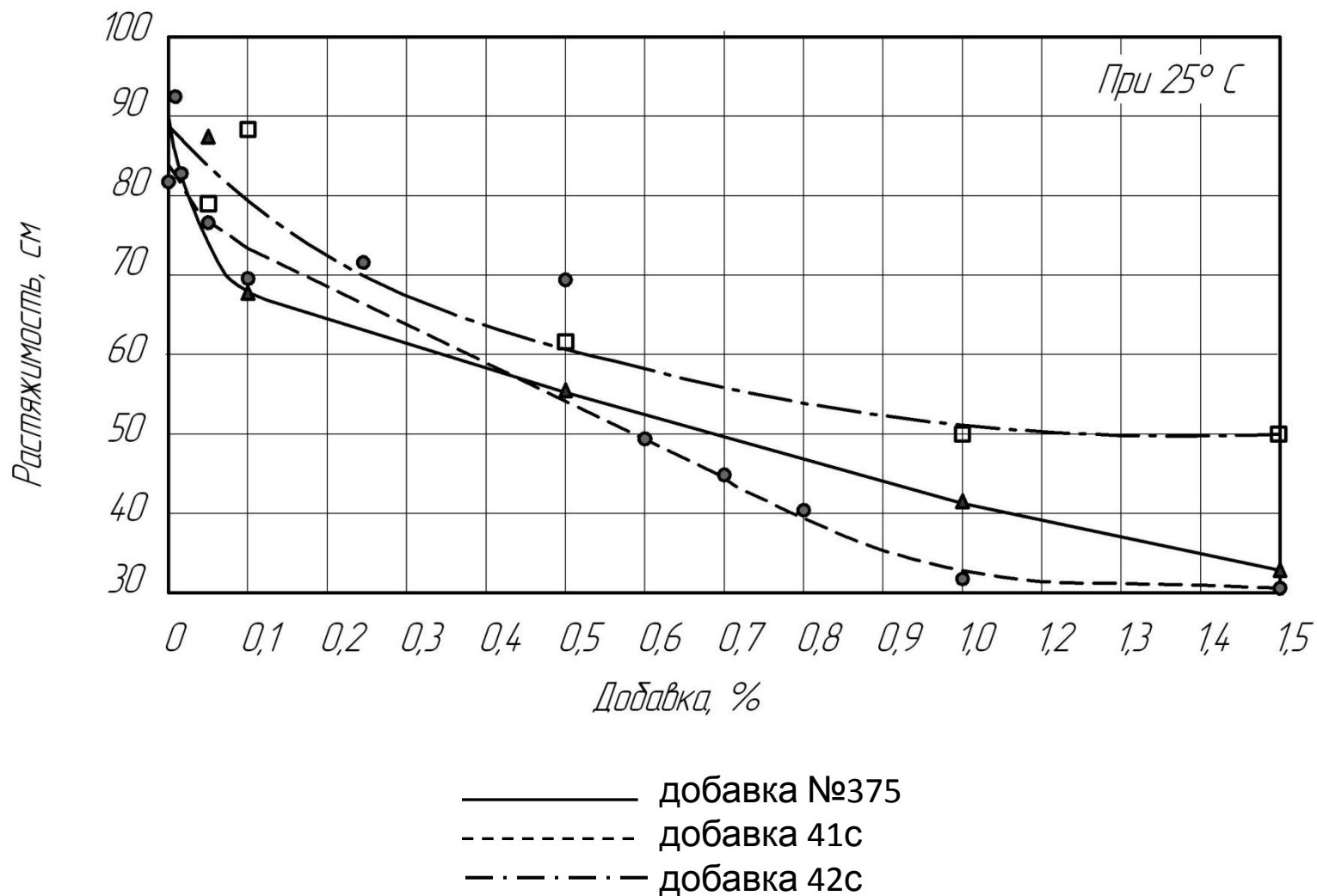


а – плоская углеродная решетка кристаллита;
б – расположение углеродных решеток в кристаллите;
в – первичная частица

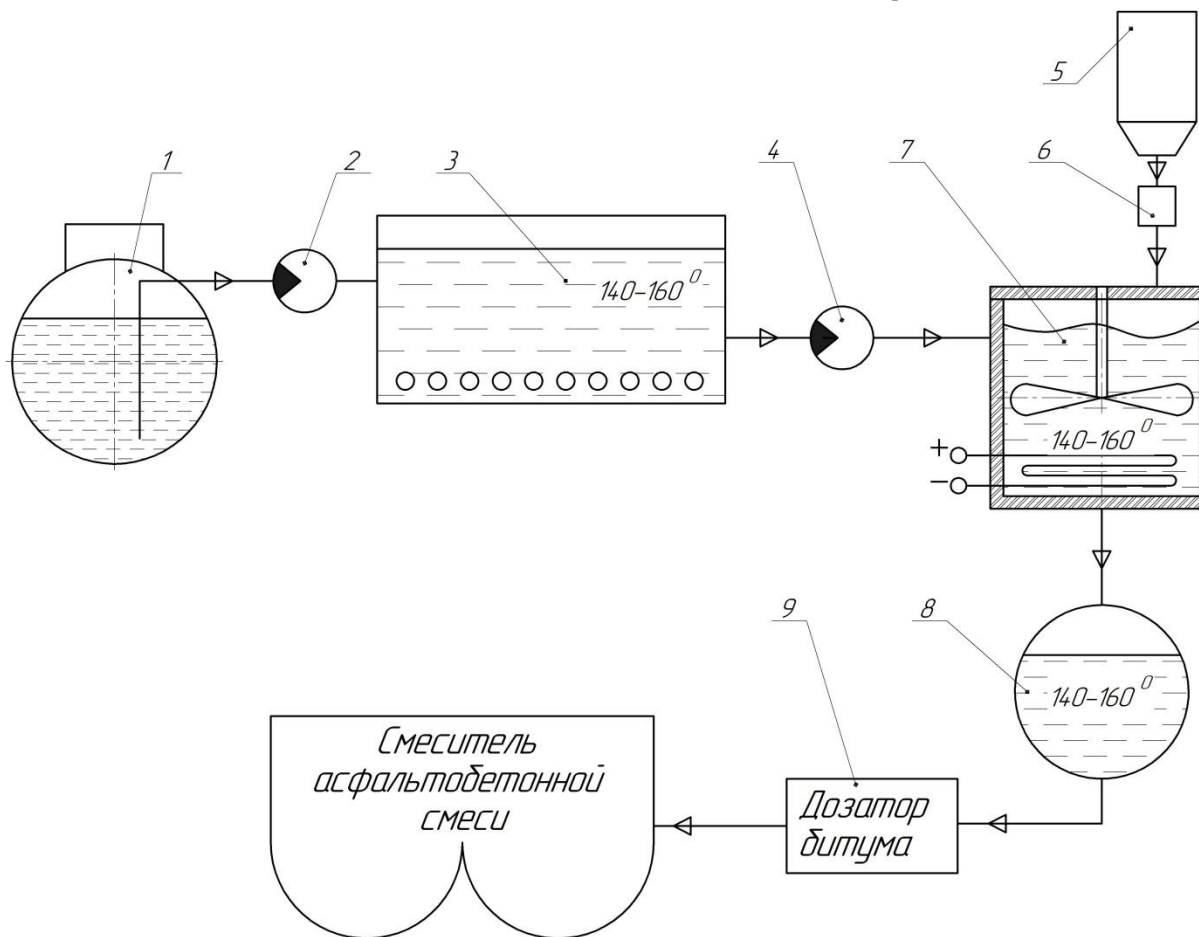
Влияние добавки технического углерода на пенетрацию битума



Влияние добавки технического углерода на растяжимость битума



Технологическая схема производства модифицированного битума



- 1 – битумохранилище; 2 – битумный насос; 3 – нагреватель битума;
4 – битумный насос-дозатор; 5 – бункер с техническим углеродом;
6 – дозатор технического углерода; 7 – смеситель;
8 – хранилище модифицированного битума; 9 – дозатор битума