

УДК 621.1.016.4: 536.24

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИТУМНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

П.В. КОВАЛЕНКО

(Полоцкий государственный университет)

Рассматривается актуальная проблема высокопроизводительного разлива, затаривания и транспортировки битумов. Представляется целесообразным использовать в качестве тары полимерные материалы с последующим расплавлением битума вместе с тарой, которая выполняла бы роль модифицирующей добавки к материалу. Это открывает возможности регулирования основных структурно-механических и адгезионных свойств битумов, поскольку полимерно-битумная композиция может совмещать в себе качества, присущие полимерам (высокая эластичность, прочность, теплоустойчивость и т.д.) и битумам. Для решения этой задачи проведены исследования с целью оценки возможности использования полиэтиленовой тары в качестве пластифицирующей добавки к битуму, а также изучены свойства битумных композиций. Установлены закономерности влияния количества полимера, вводимого в битум, на его свойства. Определены оптимальные соотношения в процентных долях полимера и битума для получения битумно-полимерных композиций с необходимыми свойствами.

Введение. В связи с ужесточением требований к качеству битумных материалов, интерес к вопросам модифицирования битумов становится все более актуальным. В качестве модифицирующих добавок используют полимеры с линейной и трехмерной структурой: полиизобутилен, полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен, сополимеры этилена и пропилена и др.

В сведениях, имеющих преимущественно патентный характер, содержатся указания на изменение физических и реологических свойств битумов, модифицированных полимерами [1 – 3]. Однако остается неясным существенное различие степени изменения физических свойств битумов, полученных из сырья различного происхождения, влияние полимерных добавок на свойства остаточных и окисленных битумов из одного и того же сырья. Недостаточно изучены методы смешения битумов с полимерами, а также способ введения полимера. В технологии смешения полимеров и битумов большое значение имеет метод введения полимера в битум. Полиолефин можно вводить на любой стадии получения готовой смеси: либо непосредственно в гудронатор [4], либо смешением компонентов в реакторе с мощной мешалкой [5].

Решая актуальную проблему высокопроизводительного разлива, затаривания и транспортировки битумов, представляется целесообразным использовать в качестве тары полимерные материалы с последующим расплавлением битума вместе с тарой, которая выполняла бы роль модифицирующей добавки к материалу. Это открывает возможности регулирования основных структурно-механических и адгезионных свойств битумов, поскольку полимерно-битумная композиция может совмещать в себе качества, присущие полимерам (высокая эластичность, прочность, теплоустойчивость и т.д.) и битумам.

Постановка задачи. В соответствии с разработанной технологией упаковывания битума в полиэтиленовую пленку [6] тара утилизируется путем ее расплавления вместе с продуктом при использовании у потребителя. Следовательно, возникает вопрос, как влияет добавка полиэтилена на свойства битума.

Цель данной работы – выявить возможности совмещения полиэтилена с битумом; установить зависимости изменения температуры размягчения, пенетрации, растворимости, температуры хрупкости, растяжимости битумов от количества полиэтилена; оценка возможности использования полиэтиленовой тары в качестве пластифицирующей добавки. Для достижения поставленной цели в лабораторных условиях была проведена серия опытов*.

Для решения задачи о совмещении полиэтилена с битумом его расплавляли вместе с полиэтиленовой пленкой, изготовленной из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и служившей тарой, при температуре 120 ± 10 °С в металлической емкости без перемешивания. Масса тары из полиэтилена низкого давления составляла 5 % от массы битума. После чего полученную смесь охлаждали до температуры окружающей среды. Визуально было установлено, что смесь расслоилась. Наибольшее количество полиэтилена содержал верхний слой смеси, наименьшее – нижний. Исследование образцов, взятых из различных слоев, выполнялось по стандартным методикам в лабораториях Новополоцкого нефтеперерабатывающего завода. Результаты лабораторных исследований свойств битума с добавлением 5 % массы полиэтилена низкого давления без наполнителя представлены в таблице 1.

* Анализ и выбор рациональных схем затаривания нефтегрузов в контейнеры: отчет о НИР 77-56. – Новополоцк: НПИ, 1980. – № Б-879207.

При совмещении битума с полиэтиленом низкого давления, модифицированным сажей в количестве 1,3,5 % от массы битума, наблюдаются те же закономерности, что и для полимерно-битумной смеси без наполнителя. Свойства композиций на основе битума БН 90/10 с полиэтиленом низкого давления, наполненного сажей, представлены в таблице 2.

Таблица 1

Свойства битума БН 90/10 с полиэтиленом низкого давления без наполнителя

Показатели	Исходный битум	Нижний слой расплава	Верхний слой расплава	Середина расплава	Требования ГОСТ 6617-76
Температура размягчения, °С	88,7	90,17	93,2	95	Не ниже 90
Пенетрация, мм, при 25 °С	10,01	7,7	5,9	6	5...20
Содержание водорастворимых соединений, % масс.	2,46	4,5	5,2	–	Не более 0,3
Содержание воды, % масс.	0,04	Нет	Нет	–	Не содержится
Растворимость в бензоле, CHCl ₃ , % масс.	98,62	98,47	95,73	–	Не менее 99
Растяжимость при 25 °С	4	–	–	3,2	Не менее 1
Температура вспышки, °С	270	–	–	294	Не ниже 240

Таблица 2

Свойства битума БН 90/10 с полиэтиленом низкого давления, наполненного сажей

Показатели	Исходный битум	Битум + 1 % ПЭНД	Битум + 3 % ПЭНД	Битум + 5 % ПЭНД
Температура размягчения, °С	90,9	96	98	107,5
Пенетрация при 25 °С × 0,1 мм	12,84	11,55	10,8	8,2
Температура вспышки, °С	290	295	291	290
Температура хрупкости, °С	–4	–2	–1	4,5

Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением количества полимера в слое смеси повышается температура размягчения битума, снижаются пенетрация, растворимость в бензоле и растяжимость. Эти результаты свидетельствуют о том, что полиэтилен инертен по отношению к битуму, действие полиолефинов на битумные материалы – явление скорее физическое, чем химическое. По-видимому, набухший в битуме полимер создает в массе битума пространственную структуру, определяющую свойства композиции. Следовательно, для равномерного диспергирования полимера в битуме необходимо их тщательное перемешивание.

Для определения зависимостей изменения температуры размягчения, пенетрации, растворимости, температуры хрупкости, растяжимости битумов от количества полиэтилена гомогенизацию смеси осуществляли в реакторе с мешалкой при температуре 200 ± 5 °С в течение 30 минут. Полиэтилен вводили в битум в количестве 1, 3, 5, 8 % от массы битума.

Битум БН 90/10, выбранный в качестве объекта исследования, анализировали стандартными методами. Установлены следующие зависимости:

- увеличение количества полиэтилена приводит к возрастанию температуры размягчения (рис. 1);
- с увеличением содержания полимера возрастает сопротивление погружению стальной иглы, а наименьшее влияние оказывает введение от 1 до 3 % полимера от массы битума (см. рис. 1);
- добавление полиолефина в количестве ≤ 1 % способствует снижению температуры хрупкости, выше 1 % – температура хрупкость увеличивается (рис. 2);
- растворимость битумов в бензоле или хлороформе резко снижается с увеличением добавки полимера более 3 % (см. рис. 2).

Анализ зависимостей показал, что требованиям ГОСТ 6614-36 отвечает материал, содержащий 1 % полиолефина по отношению к массе битума. Более того, эта композиция имеет интервал пластичности выше, чем исходный битум. При большем содержании полимера смесь, как правило, неоднородна и свойства битума ухудшаются.

Таким образом, из результатов исследований свойств полимерно-битумных композиций следует, что наиболее эффективное действие оказывает добавка полиолефина в количестве примерно 1 % от массы битума при условии тщательного перемешивания смеси.

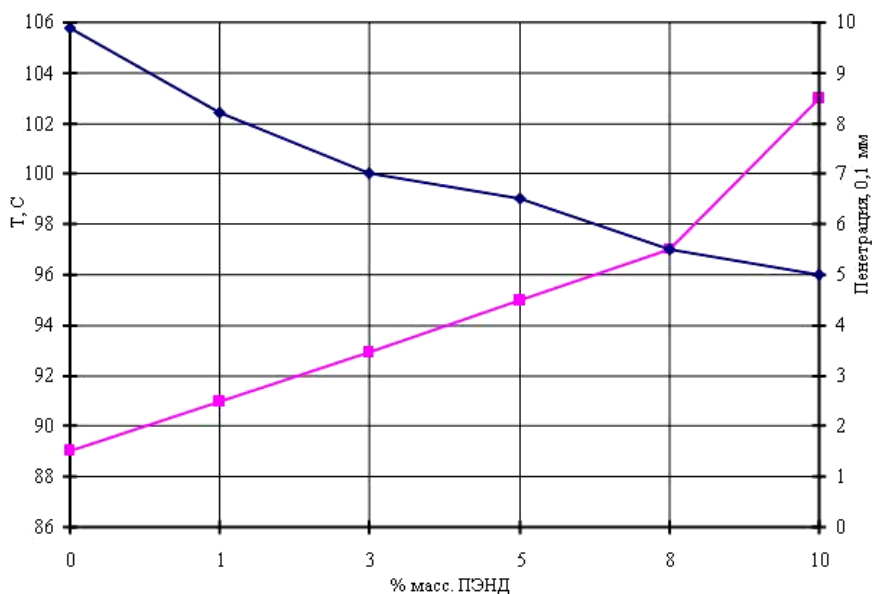


Рис. 1. Зависимость изменения температуры размягчения и пенетрации битума БН 90/10 от количества ПЭНД:

—■— зависимость изменения температуры размягчения;
—◆— зависимость изменения пенетрации

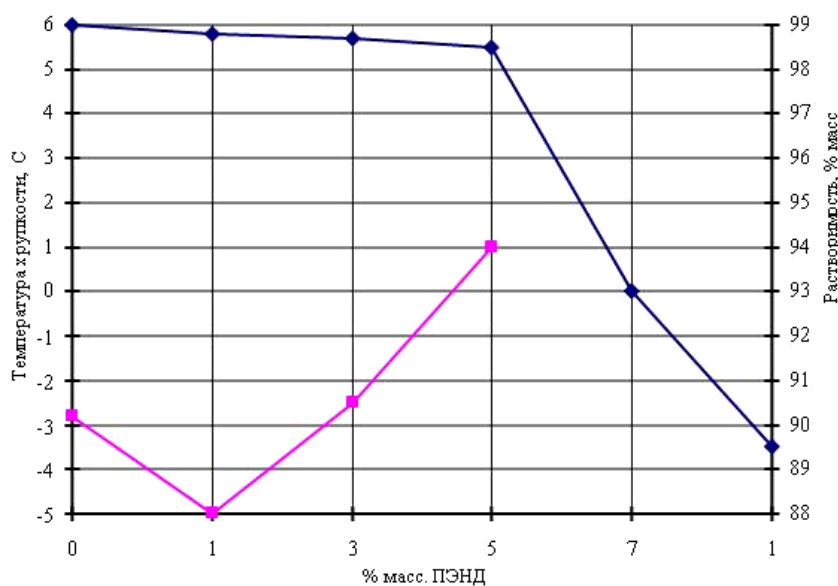


Рис. 2. Зависимость изменения температуры хрупкости и растворимости битума БН 90/10 от количества ПЭНД

—■— зависимость изменения температуры хрупкости битума;
—◆— зависимость изменения растворимости битума

Битумы являются также одним из основных дорожно-строительных материалов, качество которых в значительной степени зависит от условий транспортирования и хранения битума. Известно, что на воздухе битум окисляется, свойства его ухудшаются, поэтому разлив, расфасовка и транспортировка битума в полимерную тару способствуют не только исключению производственных потерь, но и возможному улучшению реологических и адгезионных свойств за счет использования тары как добавки. Характеристика исходного битума БН 90/130, взятого в качестве объекта исследования, представлена в таблице 3.

Определение совмещения дорожного битума с полиэтиленовой тарой выполнено по следующей методике. Битум с полиэтиленовой упаковкой, измельченные в крошку, загружали в реактор. Полученную крошку расплавляли в реакторе при температуре 175 ± 5 °C в течение 30 мин с непрерывным ее перемешиванием. Количество полиэтилена, гомогенизируемого с битумом, составляло 1, 3, 5, 8 % от массы битума. Полученные полимерно-битумные композиции анализировали стандартными методами по следующим показателям: температуре размягчения (метод К и Ш); пенетрации; растяжимости; хрупкости при низкой температуре; сцеплению с минеральным наполнителем (мрамором).

Таблица 3

Физико-химические свойства дорожных битумов, модифицированных полиэтиленом низкого давления

Показатели	Марка битума			Битум БН 90/130, модифицированный ПЭНД			
	БН 90/130 по ГОСТ 22245-76	БН 90/130 Новополоцкого НПЗ	1 % масс.	3 % масс.	5 % масс.	8 % масс.	
Пенетрация при 25 °С, мм	91...130	113	105	74	44,5	28	
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	40	42	41,6	49	57,4	90	
Растяжимость, см, не менее	60	70	53	33,2	11,7	5,8	
Температура вспышки, °С	220	220	220	220	220	220	
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	6	5,5	–	–	–	–	
Индекс пенетрации	+1...-1,5	-1,4	-1,5	-0,3	+02	–	
Температура хрупкости, °С	–	-21	-19,5	-15,3	-14,3	-1	

Из полученных данных по результатам проведенных анализов видно, что с повышением количества полиэтилена температура размягчения повышается, пенетрация и растяжимость – снижаются (рис. 3 – 5), а индекс пенетрации и хрупкость при низких температурах – возрастают (рис. 6, 7).

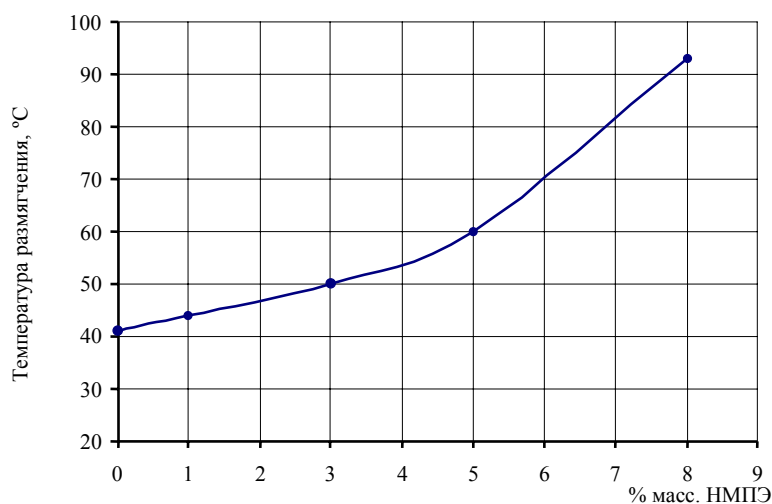


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения битума БН 90/130 от количества НМПЭ

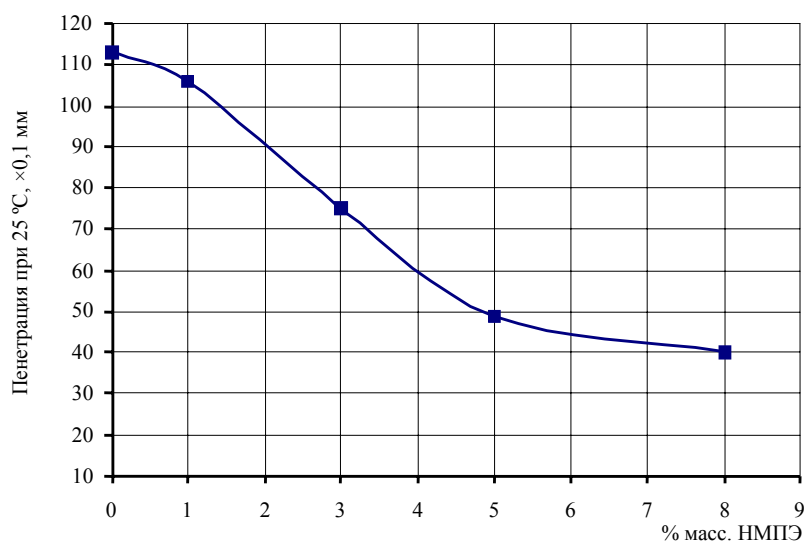


Рис. 4. Зависимость пенетрации битума БН 90/130 от количества НМПЭ



Рис. 5. Зависимость растяжимости битума БН 90/130 от количества НМПЭ

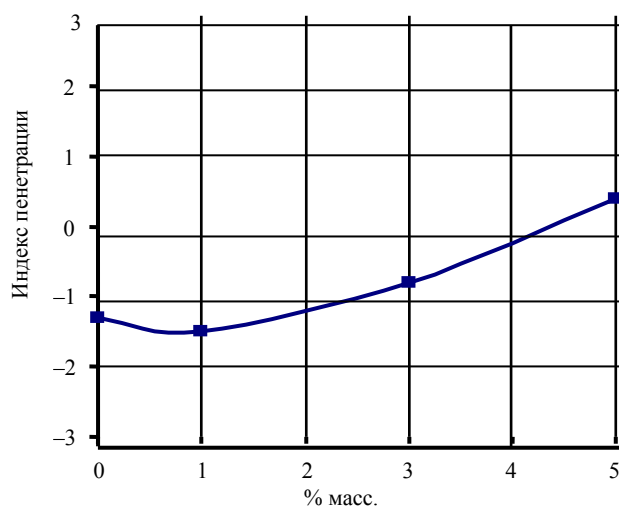


Рис. 6. Зависимость индекса пенетрации битума БН 90/130 от количества НМПЭ

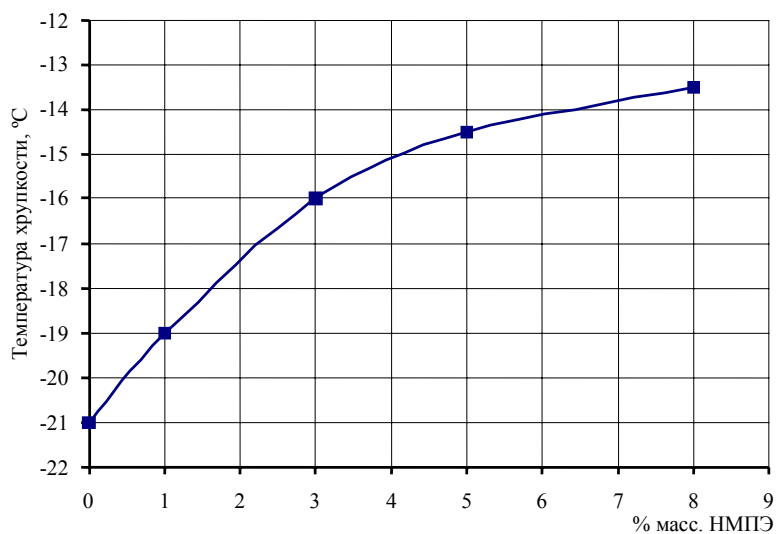


Рис. 7. Зависимость температуры хрупкости битума БН 90/130 от количества НМПЭ

Требованиям ГОСТа на дорожный БН 90/130 соответствует полимерно-битумная композиция, содержащая 1 % полимера, за исключением показателя растяжимости (53 см вместо 60). Эта композиция обладает высокой эластичностью и прочностью в широком диапазоне температур.

Композиция с большим содержанием полимера отличается высокой прочностью и теплостойкостью при повышенных температурах, но пластичность и эластичность материала уменьшаются. Так, битум, содержащий 8 % полиэтилена, имеет глубину проникновения 28, а 1 % – 105, растяжимость – 5,8 и 53 см соответственно.

Важным показателем качества дорожных битумов является сцепление с минеральным материалом, т.е. способность битума отслаиваться от минеральной поверхности под действием воды. Метод, применяемый для этой цели, достаточно грубый, поскольку позволяет установить только очень хорошую или очень плохую адгезию. Оценивая этот показатель, установлено, что добавка 1 % полиэтилена обеспечивает высокое устойчивое сцепление, битума с поверхностью мрамора по сравнению с использованием битума без добавки. Достаточно хорошее сцепление с мрамором у битума, содержащего 3 % полиэтилена, ухудшается у 5 %-ной, а особенно 8 %-ной полимерно-битумной смеси.

Выводы. Увеличение количества полиэтилена приводит к возрастанию температуры размягчения битумов марок БН 90/10 и БН 90/130.

С увеличением содержания полимера пенетрация битумов возрастает.

Добавление полиолефина в количестве ≤ 1 % способствует снижению температуры хрупкости битумов.

Растворимость битумов в бензоле или хлороформе резко снижается с увеличением добавки полимера.

Композиция с большим содержанием полимера отличается высокой прочностью и теплостойкостью при повышенных температурах, но пластичность и эластичность материала уменьшаются.

Установлено, что добавка 1 % масс. полиэтилена улучшает сцепление дорожного битума марки БН 90/130 с минеральным материалом, битум имеет высокую прочность и эластичность.

Свойства полимерно-битумной композиции с содержанием полимера выше 3 % массы битума ухудшаются по сравнению с исходным битумом.

Установлено, что тара может быть использована как модифицирующая добавка к битуму при расплавлении последнего на месте потребления, если масса тары не превышает 1 % от массы битума при условии достаточно тщательного перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР, МКИ 80 В 25/15 С04в / Р.А. Гаралевичус. – № 220825; заявл. 19.04.67; опубл. 30.09.68.
2. Гунн, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гунн. – М.: Химия, 1973.
3. Гилимьянов, Ф.Г. Исследование поведения полиолефиновых композиций в нефтепродуктах. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья / Ф.Г. Гилимьянов, Л.Д. Гракович, З.С. Теряева. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1980. – 23 с.
4. Вопросы технологии изготовления битумно-полимерных мастик / И.В. Потеминская [и др.] // Науч. тр. Акад. коммун. хозяйства. – 1977. – № 17. – С. 28 – 93.
5. Золотарев, В.А. Влияние структуры и технологии получения битумов на их реологические свойства // В.А. Золотарев, Е.А. Веребская // Машины и технологические переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. – Ярославль, 1978. – № 1. – С. 62 – 68.
6. Способ упаковывания горячестекучих материалов в полимерную рукавную пленку: пат. № 4970 Респ. Беларусь / З.С. Теряева, В.К. Липский, П.В. Коваленко; заявитель Полоцк. гос. ун-т; заявл. 15.06.98 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2003. – № 1.

Поступила 19.11.2007