

УДК 691.16.001.4

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ БИТУМОВ

*М.М. КУЛЬПО, канд. техн. наук, доцент С.М. ТКАЧЁВ,
канд. техн. наук, доцент А.А. ЕРМАК*

Для прогнозирования долговечности битумов важным показателем является термоокислительная стабильность. Предложена новая методика оценки термоокислительной стабильности битумов, основанная на всестороннем анализе изменения свойств в процессе старения.

В процессе хранения, приготовления асфальтобетонной смеси и при дальнейшей эксплуатации дорог битум подвергается внешним воздействиям (повышенная температура, контактирование с кислородом воздуха, озоном и водой, переменные нагрузки, действие микроорганизмов и др.), в результате чего в материале происходят необратимые изменения структуры, состава и свойств, т.е. старение. Устойчивость битума к старению (в большей мере, термическому и химическому) оценивают по термоокислительной стабильности (ТОС), которая находится в общем случае как изменение свойств образца до и после старения.

Для оценки устойчивости битума к термоокислительному старению используют различные методы [1], сущность которых заключается в термообработке образца в тонком слое при температуре $163 \pm 0,5$ °С в течение определённого времени. Отечественный метод по ГОСТ 18180 имитирует условия хранения битума при высоких температурах. Образец битума в тонком слое (4 мм) подвергается термообработке при $163 \pm 0,5$ °С в течение 5 часов в камере теплового старения без подачи кислорода воздуха.

Контактирование поверхности битума с воздухом имитирует метод ASTM D 1754, согласно которому чашки с битумом (толщина слоя 3,2 мм) помещаются на горизонтально вращающийся стол, дополнительно обдуваемый воздухом от вмонтированного в термостат вентилятора.

Американский стандарт ASTM D 2872 позволяет оценить термоокислительное воздействие на битум в процессе смешения с минеральным материалом. Согласно этому методу образец битума помещается в колбу, которая устанавливается в карусель специальной камеры искусственного старения. В процессе испытания карусель с колбами вращается, при этом в каждую из колб подаётся определённое количество воздуха, т.е. происходит контактирование с воздухом постоянно обновляемой поверхности в слое толщиной около 0,15 мм. Испытание проводится при температуре $163 \pm 0,5$ °С в течение 75 минут.

Следует отметить, что метод ASTM D 2872 более жёсткий по сравнению с ГОСТ 18180, в результате чего получаются наиболее близкие к реальности результаты по изменению показателей при термоокислительном старении. По-видимому, прогнозирование изменения качества битума при старении более целесообразно осуществлять по ASTM D 2872 [2].

Кроме того, имеется ряд методик, основанных на полевых испытаниях битума в составе асфальтобетонной смеси [3]. Несмотря на проведение эксперимента в естественных условиях, недостатком таких методик является большая длительность испытания (1 – 2 и более лет).

На сегодняшний день отсутствует эффективная квалификационная оценка свойств битумов, в том числе оценка ТОС [4 – 6]. Требования различных стран отличаются не только по нормируемым показателям, которые характеризуют ТОС, а также включают различные методы её определения. Например, стандарт Беларуси (СТБ 1062) учитывает потерю массы, изменение температуры размягчения и пенетрации при 25 °С после прогрева в условиях ГОСТ 18180. Российские требования, в отличие от СТБ, не включают ограничения по потере массы во время испытаний.

Недостатком стандартов РБ и России является оценка ТОС по изменению показателей после прогрева в мягких условиях по ГОСТ 18180, что не в полной мере отражает ухудшение свойств битума на подготовительных этапах до эксплуатации дорожного покрытия.

Требования Германии (DIN 1995) содержат ограничения по потере массы, температуре размягчения и пенетрации при 25 °С в результате прогрева по методу ASTM D 1754. Кроме того, в требования включены ограничения по температуре хрупкости и растяжимости при 25 °С после старения по американскому стандарту.

В Финляндии также применяется метод ASTM D 1754 для определения ТОС. После прогрева лимитируются значения динамической вязкости при 60 °С, растяжимости при 25 °С, а также остаточная пенетрация при 25 °С и потеря массы.

С целью гармонизации стандартов различных стран Европейским Союзом были разработаны общие требования, согласно которым предлагается оценивать ТОС по изменению температуры размягчения после прогрева в тонком слое по методу ASTM D 2872 или 1754. В зависимости от климатических условий страны, помимо величины изменения температуры размягчения, может вводиться ограничение на величину температуры хрупкости после прогрева и индекс пенетрации [7].

В случае оценки ТОС по величине изменения одного показателя речь идёт, скорее всего, о чувствительности данного свойства к термоокислительному воздействию. Например, при оценке ТОС по изменению температуры размягчения учитывается влияние внешних факторов лишь на сопротивление сдвигу, по изменению пенетрации при 25 °С – влияние на пластичность, по изменению растяжимости при 25 °С – на эластичные свойства и т.д.

Бывают случаи, когда образец соответствует требованиям по величине изменения температуры размягчения и в то же время значение изменения пенетрации при 25 °С выходит за пределы стандарта. При этом неизвестно, в какой степени при старении изменяются остальные свойства битума, в том числе низкотемпературные.

Учитывая сложность строения битума, можно сказать, что невозможно объективно оценить его устойчивость к старению по величине изменения одного или двух показателей в результате термообработки. По крайней мере, на сегодняшний день не предложено ни одного подходящего показателя для оценки ТОС битумных материалов. Для этого, по-видимому, необходим всесторонний анализ изменения свойств битумов в процессе старения. Только в таком случае можно учесть неоднобразное изменение различных показателей.

Известна методика оценки свойств битума, основанная на комплексном анализе [3]. Её достоинством является анализ показателей качества не только битума, но и асфальта. Ведь поведение битума при дальнейшей эксплуатации во многом зависит от природы минерального материала, от взаимодействия вяжущего с ним. Трудность методики заключается в количественной оценке качества образца, а также в недоступности ряда методов анализа для производителя, так как некоторые показатели определяются только в специализированных лабораториях.

Целью данной работы являлась разработка новых подходов к оценке ТОС битумов.

Были изучены образцы дорожного битума марки БНД 90/130, полученные различными способами (окисление, компаундирование) на ОАО «Нафтан», ОАО «Мозырский НПЗ», МОУП «Вёска» (г. Червень).

Термоокислительное старение образцов проводилось по двум методам: ГОСТ 18180 и ASTM D 2872. До и после прогрева были определены физико-механические свойства по стандартным методикам. Исходя из полученных данных следует, что термоокислительное воздействие неодинаково сказывается на различных свойствах битума. Наиболее чувствительными к изменениям являются пенетрация при 25 и 0 °С, растяжимость при 25 и 0 °С, несколько в меньшей мере температура размягчения.

Очевидно, что большое значение имеет информация об изменении содержания компонентов битума для раскрытия происходящих при старении процессов. Однако исходя из проведённых ранее исследований и литературных данных [1] следует, что содержание компонентов битума, а также кислотные и эфирные числа, масса образца в условиях испытания изменяются не так заметно, как пенетрация, растяжимость и температура размягчения.

Поэтому целесообразно оценивать ТОС битумов по комплексному показателю, включающему наиболее чувствительные к внешним воздействиям свойства. Комплексный показатель представляет собой сумму относительных величин изменения свойств в процессе старения:

$$K_{ТОС} = dt_p + d\Pi_{25} + dP_{25} + d\Pi_0 + dP_0.$$

Причём каждая величина изменения свойств выражается в процентах относительно начального значения до старения:

$$dt_p = \frac{t_p'' - t_p'}{t_p'} \cdot 100 \%;$$

$$d\Pi_{25(0)} = \frac{\Pi_{25(0)}'' - \Pi_{25(0)}'}{\Pi_{25(0)}'} \cdot 100 \%;$$

$$dP_{25(0)} = \frac{P_{25(0)}' - P_{25(0)}''}{P_{25(0)}'} \cdot 100 \%,$$

где t_p' , $\Pi_{25(0)}'$, $P_{25(0)}'$ – соответственно температура размягчения (°С), пенетрация при 25 или 0 °С (0,1 мм), растяжимость при 25 или 0 °С (см) до старения;

t_p'' , $\Pi_{25(0)}''$, $P_{25(0)}''$ – те же показатели после старения.

На рис. 1, 2 представлены линейчатые диаграммы, построенные для некоторых изученных образцов. Каждый горизонтальный столбик представляет собой сумму величин изменения показателей после прогрева по заранее определённым методу, т.е. значение комплексного показателя ($K_{ТОС}$).

В связи с большей жёсткостью метода ASTM D 2872 комплексный показатель ТОС по данному способу имеет более высокое значение по сравнению с ГОСТ 18180.

На основании проведённых исследований ряда образцов битума, полностью соответствующих нормам СТБ 1062-97, а также с учётом имеющихся требований разных стран нами введены предельно допустимые значения изменения каждого показателя битума в процессе старения для двух методов. В отличие от существующих норм, величина изменения температуры размягчения, как и других свойств, выражается в процентах относительно начального значения до старения. Принятые ограничения представлены на рис. 1, 2 в виде столбиков «тах».

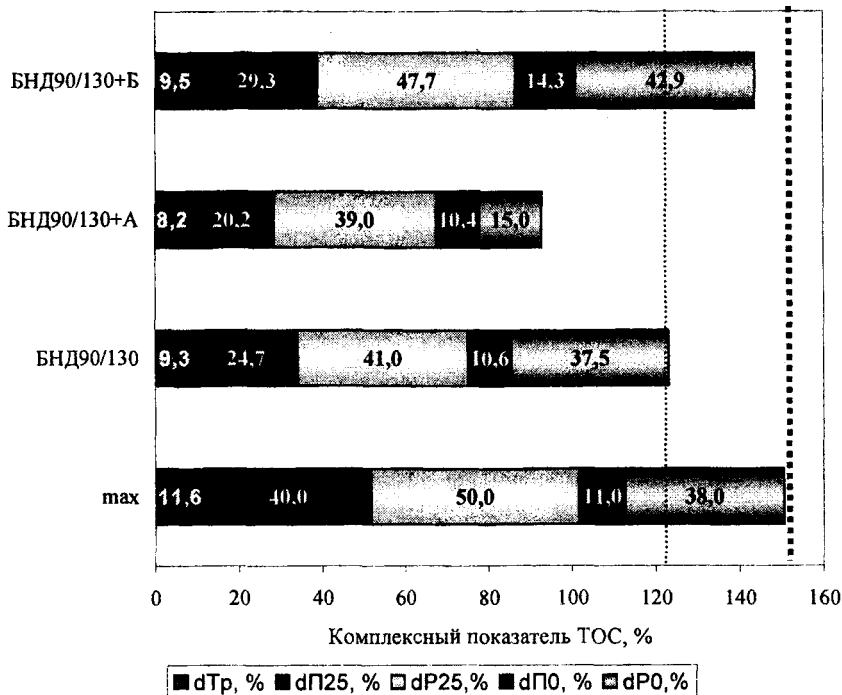


Рис. 1. Комплексный показатель ТОС для некоторых образцов битума по результатам старения в условиях метода ГОСТ 18180 (тах – предельно допустимые значения изменения свойств после прогрева)

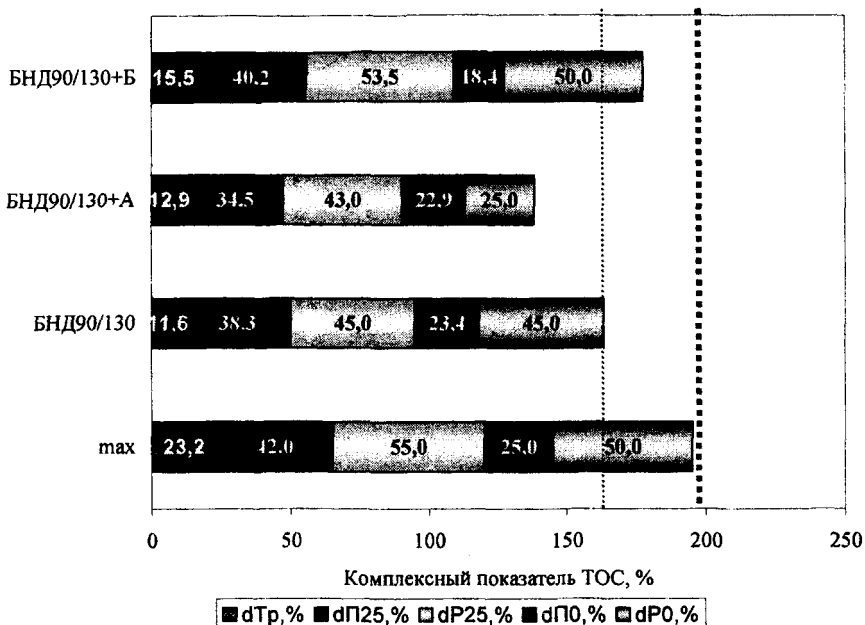


Рис. 2. Комплексный показатель ТОС для некоторых образцов битума по результатам старения в условиях метода ASTM D 2872 (тах – предельно допустимые значения изменения свойств после прогрева)

Получая таким образом диаграммы по результатам старения, можно оценить ТОС битума и в условиях хранения, и при приготовлении асфальтобетонной смеси.

Для удобства пользования предлагаемой методикой целесообразно комплексный показатель, рассчитанный по предельно допустимым значениям изменения величин, принять равным единице, а оценку ТОС производить по коэффициенту $k_{ТОС}$:

$$k_{ТОС} = \frac{1 \cdot K_{ТОС}^o}{K_{ТОС}^o}$$

где $K_{ТОС}^o$ – комплексный показатель термоокислительной стабильности, рассчитанный исходя из предельно допустимых значений изменения величин в процессе старения;

$K_{ТОС}$ – комплексный показатель ТОС, рассчитанный для рассматриваемого образца.

Данная методика позволяет количественно оценить ТОС образцов. При этом чем меньше значение $k_{ТОС}$, тем более устойчивым к старению является битум. Кроме того, очень удобно таким образом оценивать эффективность методов модифицирования битумов. В данном случае сравнению должны подвергаться исходный и модифицированный образцы битума. Разность между $K_{ТОС}^o$ и $K_{ТОС}$ показывает, насколько ТОС модифицированного образца выше или ниже по сравнению с образцом, принятым за объект сравнения. Например, из данных таблицы следует, что введение в битум марки БНД 90/130 щелочной добавки А приводит к повышению его термоокислительной стабильности на 0,25 ($k_{ТОС} = 0,75$) при использовании метода ГОСТ 18180 и на 0,14 ($k_{ТОС} = 0,86$) – в условиях метода ASTM D 2872. При введении в битум кислой добавки Б происходит уменьшение термоокислительной стабильности на 0,17 ($k_{ТОС} = 1,17$) в условиях ГОСТ 18180 и на 0,09 ($k_{ТОС} = 1,09$) при использовании метода ASTM D 2872.

Изменение комплексного показателя и коэффициента ТОС некоторых образцов битума в зависимости от метода старения

Образцы	Комплексный показатель ТОС, % отн.	$k_{ТОС}$, доли от единицы
<i>По методу ГОСТ 18180</i>		
БНД 90/130	123,13	1
БНД90/130 + добавка А	92,89	0,75
БНД 90/130 + добавка Б	143,69	1,17
<i>По методу ASTM D 2872</i>		
БНД 90/130	163,3	1
БНД90/130 + добавка А	140,38	0,86
БНД 90/130 + добавка Б	177,55	1,09

Таким образом, только путём всестороннего анализа изменения свойств битумов в процессе старения можно прогнозировать их устойчивость к термоокислительному воздействию. Предлагаемая методика объективна, отличается, наглядностью и простотой использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Худякова Т.С. Прогнозирование термостабильности дорожных битумов // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 3. – С. 32 – 35.
2. Кульпо М.М. Изучение термоокислительного старения дорожного нефтяного битума / Материалы XXXI научн. студ. конф. Полоцкого гос. ун-та. – Новополоцк: ПГУ, 2003. – С. 260 – 262.
3. Можариков Ю.И. Новая система оценки качества дорожных битумов // Экспресс-информация. Переработка нефти и нефтехимия. – 1991. – С. 13 – 15.
4. Совершенствование квалификационной оценки дорожных битумов и асфальтобетона / Т.С. Худякова, В.В. Гурьянов, М.А. Железников, М.С. Моховой // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 2. – С. 6 – 8.
5. Ипполитов Е.В., Федянин Н.П., Грудников И.Б. О требованиях стандартов к качеству дорожных битумов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 7. – С. 24 – 27.
6. Худякова Т.С. Различия физико-механических свойств дорожных битумов отечественного производства // Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе: Материалы межотрасл. совещ. – Саратов, 2000. – С. 28 – 40.
7. Попов О.Г. Битумные продукты Neste // Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе: Материалы межотрасл. совещ. – Саратов, 2000. – С. 136 – 153.