

DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-5-115-123
УДК 665.775

Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, А.А. Горбачева (Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Республика Башкортостан, Российская Федерация)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ПОДБОРОМ СОСТАВА ПЛАСТИФИКАТОРА

Natalya G. Evdokimova, Alina R. Makhmutova, Aleksandra A. Gorbacheva
(Salavat Affiliate of Ufa State Petroleum Technological University, Salavat, Republic of Bashkortostan, Russian Federation)

REGULATION OF POLYMER-BITUMEN BINDERS PROPERTIES BY COMPOSITION PLASTIFICATOR SELECTION

Введение

На долговечность автомобильных дорог влияют физико-химические и эксплуатационные свойства битума. Модифицирование битума является перспективным методом улучшения свойств вяжущих материалов. Полимерный модификатор позволяет значительно улучшить физико-химические и эксплуатационные свойства битума.

Для регулирования группового химического состава и структуры битумного вяжущего в технологии производства полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) используют пластификаторы. В качестве пластификатора часто применяют индустриальное масло. Однако оно имеет высокую стоимость и недостаточно эффективно при производстве ПБВ.

Цели и задачи

Целями работы стали разработка комбинированного пластификатора на основе побочных продуктов нефтепереработки для производства ПБВ, стоимость которых соизмерима со стоимостью сырья битумного производства, а также исследование влияния состава комбинированного пластификатора на физико-химические свойства битумного вяжущего.

Background

The durability of motor roads is affected by the physical, chemical and operational properties of bitumen. Modification of bitumen is a promising method for improving the properties of binders. The polymeric modifier allows to significantly improve the physical, chemical and operational properties of bitumen.

Plasticizers are used to regulate the group chemical composition and the structure of the bituminous binder in the technology for the production of polymer-bituminous binders (PBB). As a plasticizer, industrial oil is often used. However, it has a high cost and is not effective enough in the production of PBB.

Aims and Objectives

The aims of the work are the development of a combined plasticizer on the basis of by-products of oil refining for the production of PBB, the cost of which is commensurate with the cost of raw bitumen production, and also the study of the influence of the composition of the combined plasticizer on the physicochemical properties of the bitumen binder.

Для получения комбинированного пластификатора использовали тяжелый газойль каталитического крекинга, обогащенный ареновыми углеводородами и способствующий набуханию полимера, и вакуумный газойль, который придает материалу упруго-пластичные свойства. Полимерно-битумные вяжущие получали на основе битума марки БНД 60/90 и термоэластопласта ДСТ-30-01.

Результаты

Установлено, что температура размягчения образцов ПБВ с увеличением содержания вакуумного газойля в комбинированном пластификаторе практически не изменяется, показатель адгезии имеет минимальные значения при составе комбинированного пластификатора 50:50, и с увеличением содержания полимера в ПБВ он также снижается.

С увеличением содержания ДСТ-30-01 в битуме наблюдается упрочнение структуры, и изменение температуры размягчения после старения снижается. При увеличении содержания полимера в битуме и при соотношениях компонентов пластификатора, равных 50:50 и 30:70, полученные ПБВ обладают повышенными значениями максимальной прочности при растяжении или когезионной прочностью и смогут обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия.

Анализ результатов исследований показал, что изменение эксплуатационных показателей ПБВ достигается за счет регулирования его группового химического состава комбинированным пластификатором. При определенном составе комбинированного пластификатора можно достичь необходимых физико-механических показателей ПБВ. Также использование побочных продуктов нефтепереработки в составе комбинированного пластификатора позволит снизить стоимость полимерно-битумных материалов.

To produce the combined plasticizer, a heavy catalytic cracking gas oil rich in arene hydrocarbons and promoting the swelling of the polymer was used, and a vacuum gas oil that imparts elastic-plastic properties to the material. Polymer-bitumen binders were obtained on the basis of bitumen of BND 60/90 and thermo-plastic elastomer DST-30-01.

Results

It has been established that the softening temperature of the PBB samples with an increase in the content of vacuum gas oil in the combined plasticizer remains practically unchanged, the adhesion index has the minimum values with the composition of the combined plasticizer of 50:50 and with an increase in the polymer content in the PBB it also decreases.

With the increase in the content of DST-30-01 in bitumen, hardening of the structure is observed, and the change in the softening temperature after aging decreases. As the polymer content in the bitumen increases and the ratio of the plasticizer components is 50:50 and 30:70, the produced PBB have increased values of the maximum tensile strength or cohesive strength and can ensure the creation of durable road surface.

Analysis of the results of the research shows that the change in the operating parameters of the PBB is achieved through the regulation of its group chemical composition by a combined plasticizer. With a certain composition of the combined plasticizer, it is possible to achieve the necessary physic-mechanical parameters of the PBB. Also, the use of by-products of oil refining in the combined plasticizer will reduce the cost of polymer-bitumen materials.

Ключевые слова: битум, полимер, модифицирование, пластификатор, битумное вяжущие, вакуумный газойль, газойль каталитического крекинга

Key words: bitumen, polymer, modification, plastificator, bitumen binder, vacuum gasoil, catalytic cracking gas oil

В последние годы в связи с интенсивностью дорожного движения и возрастанием грузонапряженности наблюдается ускоренное разрушение асфальтобетонного покрытия. На долговечность автомобильных дорог влияет качество составляющих, и прежде всего, физико-химические и эксплуатационные свойства битума. Именно свойства битума в наибольшей степени подвержены изменениям под действием осевых нагрузок и погодноклиматических факторов (суточные и сезонные перепады температур, ультрафиолетовое излучение и т.д.), что приводит к неоправданно высоким затратам на ремонт, негативно сказывается на сроках эксплуатации и сдерживает развитие сети дорог [1-4].

Метод модифицирования битумного вяжущего различными материалами является одним из способов устранения данной проблемы. Введение в состав битума полимерного модификатора позволяет значительно улучшить физико-химические и эксплуатационные свойства вяжущего. Полимер, попадая в среду битума, загущает его, образует внутренний каркас, и полученное органическое вяжущее при возникновении деформаций внутренней структуры начинает вести себя как материал с «укреплением». Распределяясь в дисперсионной среде битума, полимер улучшает его низкотемпературные свойства, обуславливает повышение температуры размягчения. Установлено [2], что асфальтобетонное полотно, устроенное с использованием полимерно-битумного вяжущего (ПБВ), имеет повышенную сопротивляемость к старению и сдвигоустойчивость, обладает широким температурным интервалом работоспособности, отличается сопротивляемостью к образованию трещин и выбоин, в совокупности характеризуется продолжительным сроком эксплуатации.

Среди полимеров, используемых для производства ПБВ, широкое применение нашли блоксополимеры типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) в основном импортного производства (фирм «Шелл», «Петрофин», «Эникем», «Репсол», «Кратон Полимер» и др.). Основное преимущество данных соединений – способность формировать пространственный скелет при небольшом содержании, что важ-

но при высокой стоимости полимеров. Необходимо отметить, что СБС обладают оптимальной термодинамической совместимостью с битумами на уровне двухфазных структур и высокой степенью набухания, придавая композиции прочность и эластичность [5]. Однако для регулирования группового химического состава и структуры вяжущего в технологии производства ПБВ используют пластификаторы. Они полностью распределяют высокомолекулярные соединения в дисперсионной среде битума, снижают энергозатраты на смешивание компонентов и позволяют получить продукт с требуемым комплексом свойств. В качестве «дежурного» пластификатора часто выступает индустриальное масло по ГОСТ 20799-88, однако его высокая стоимость (60 тыс. руб./т) при включении в состав ПБВ до 15 % масс. значительно увеличивает стоимость органического вяжущего (20-24 тыс. руб./т). К тому же, Государственная компания «Автодор» рекомендует исключить введение индустриального масла в состав ПБВ и разрабатывать новые, более эффективные пластификаторы [4].

В связи с этим целями данной работы стали разработка комбинированного пластификатора для производства ПБВ на основе побочных продуктов нефтепереработки, стоимость которых соизмерима со стоимостью сырья битумного производства, и исследование влияния состава предлагаемого пластификатора на физико-химические свойства битумного вяжущего.

Известно [6], что пластификация имеет аддитивный характер, т.е. больший эффект достигается суммированием вкладов каждого из компонентов пластификатора. Поэтому для получения комбинированного пластификатора были выбраны тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), обогащенный ареновыми углеводородами и способствующий набуханию СБС и дальнейшему его растворению в битуме, и вакуумный газойль (ВГ) – масляная составляющая, которая придает материалу упруго-пластичные свойства. ПБВ получали на основе битума марки БНД 60/90 и СБС марки ДСТ-30-01 (г. Воронеж). Свойства объектов исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели качества объектов исследований

Наименование	Показатели качества	Значения
БНД 60/90	Глубина проникания иглы, х 0,1 мм:	
	при 25 °С	63
	при 0 °С	24
	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	49
	Растяжимость при 25 °С, см	46
	Изменение массы образца после старения, %	0,78
	Изменение температуры размягчения после старения, °С	2
	Показатель адгезии, % масс.	67
Термоэластопласт ДСТ-30-01	Показатель адгезии, № образца	2
	Содержание связанного стирола, %	27-31
	Индекс текучести расплава, г/10 мин	1
	Условная прочность при растяжении, МПа	0,5
	Относительное удлинение при разрыве, %	650
	Твердость по Шору А, у.е.	≥ 65
Фракция вакуумного газойля с установки АВТ	Зольность, %	2,0
	Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900
	Температура начала перегонки, °С, не ниже	180
	До 350 °С, выкипает, % об., в пределах	15-40
	Температура конца перегонки, °С, не выше	500
	Объемная доля акцизных смол, %, не более	15
Тяжелый газойль каталитического крекинга	Температура вспышки, °С	220
	Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	950
	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	130

Пластификаторы для ПБВ были приготовлены смешением тяжелого газойля каталитического крекинга и вакуумного газойля в различных соотношениях:

- ТГКК 100 % масс.;
- ТГКК с ВГ в соотношении 70:30 % масс.;
- ТГКК с ВГ в соотношении 50:50 % масс.;
- ТГКК с ВГ в соотношении 30:70 % масс.;
- ВГ 100 % масс.

Для получения полимерного модификатора в каждом комбинированном пластификаторе растворяли 10 % масс. ДСТ-30-01. Процесс компаундирования битума с полученными полимерными модификаторами в количестве 3 % масс. и 5 % масс. на битум вели при интенсивном перемешивании при

температуре 180±5 °С, исключаящей термодеструкцию полимера. Результаты исследований свойств полученных ПБВ представлены в таблице 2.

Как свидетельствуют данные, представленные в таблице 2, температура размягчения образцов ПБВ с увеличением содержания ВГ в комбинированном пластификаторе практически не изменяется, что связано с влиянием химического состава компонентов пластификатора на этот показатель. Высокое содержание ароматических структур в ТГКК, который обладает высокой растворяющей способностью по отношению к дисперсной фазе битума, снижает силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами всей дисперсной системы, а парафинонафтоновые углеводороды ВГ снижают растворяющую способность дисперсионной

среды, что в совокупности не приводит к значительному изменению температуры размягчения. Показатель адгезии имеет минимальные значения при составе комбинированного пластификатора ТГКК : ВГ = 50:50 и с увеличением содержания полимера в ПБВ он также снижается, что не противоречит теоретическим и практическим данным.

Зависимость значений пенетрации при 25 °С от содержания ВГ в ПБВ имеют явно выраженный экстремальный характер (рисунок 1). При соотношении ТГКК:ВГ = 50:50 пластичные свойства ПБВ резко снижаются, но с увеличением содержания полимера увеличиваются. Видимо, за счёт образования трехмерного пространственного каркаса полимера и иммобилизации компонентов пластификатора в полимере происходит структурирование и упрочнение дисперсной структуры битума.

Наибольшие изменения температуры размягчения после прогрева наблюдаются

при содержании 2,3-2,7 % масс. ВГ в образцах ПБВ (рисунок 2). Видимо, при данных концентрациях парафинонафтоновые углеводороды ВГ, которые отвечают за подвижность, текучесть и испаряемость, в большей степени пополняют дисперсионную среду битума и не участвуют в набухании полимера, в результате чего происходит интенсивное старение вяжущего. С увеличением содержания ДСТ-30-01 в битуме наблюдается упрочнение структуры, и изменение температуры размягчения после старения снижается.

Парафины и церезины, содержащиеся в составе как исходного сырья, так и вакуумного газойля, снижают товарные свойства ПБВ. Твердые парафиновые углеводороды обладают низкими пластическими и клеящими свойствами, в результате снижаются сцепление битума с минеральным материалом и прочностные свойства, которые можно оценить максимальной силой при растяжении (рисунок 3) [7-9].

Таблица 2. Показатели качества полученных ПБВ

Показатель	Содержание полимерного модификатора, % масс.									
	3					5				
	Состав пластификатора, % масс.									
	ТГКК : ВГ = 100:0	ТГКК : ВГ = 70:30	ТГКК : ВГ = 50:50	ТГКК : ВГ = 30:70	ТГКК : ВГ = 0:100	ТГКК : ВГ = 100:0	ТГКК : ВГ = 70:30	ТГКК : ВГ = 50:50	ТГКК : ВГ = 30:70	ТГКК : ВГ = 0:100
Температура размягчения, °С	47	47	48	47	48	46	46	46	47	46
Пенетрация при 0 °С, х 0,1 мм	46	48	54	85	50	53	52	45	52	52
Показатель адгезии, % масс.	68	68	65	68	75	72	63	62	78	70
Растяжимость при 25°С, см, для всех образцов более 100 см										

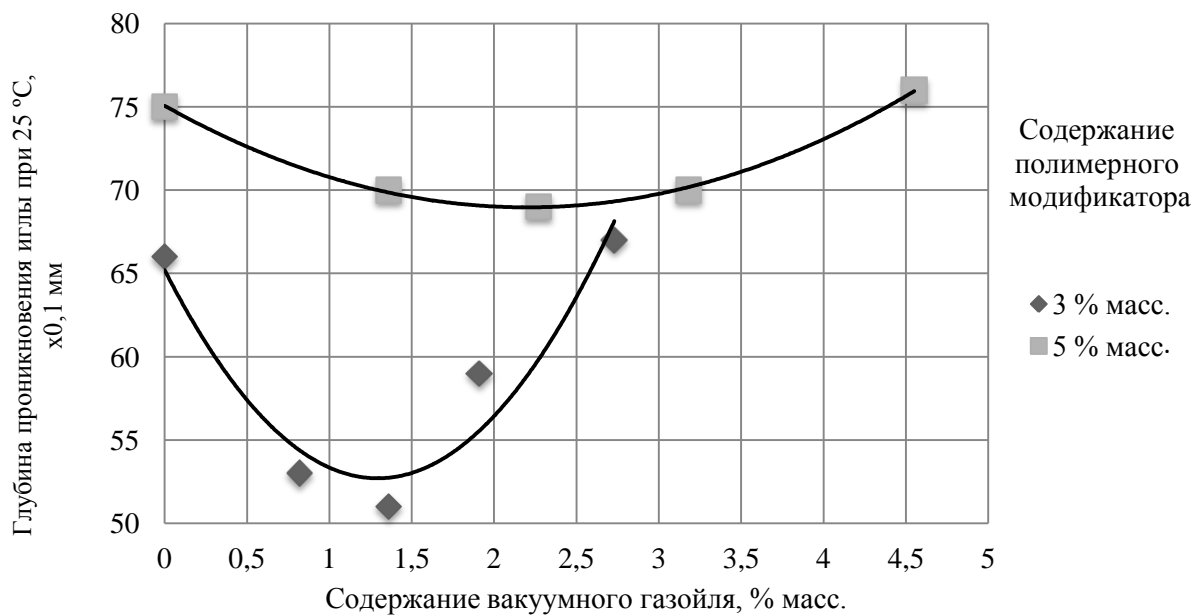


Рисунок 1. Глубина проникания иглы (пенетрация) при 25 °С полимерно-битумных вяжущих от содержания вакуумного газойля

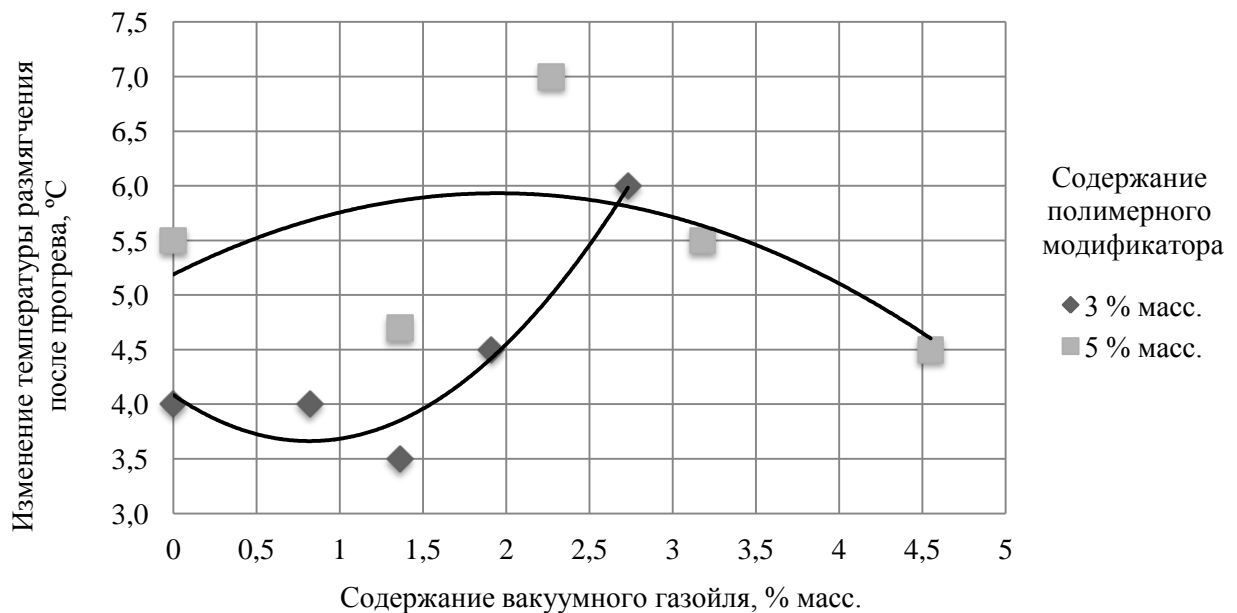


Рисунок 2. Изменение температуры размягчения после прогрева полимерно-битумных вяжущих от содержания вакуумного газойля

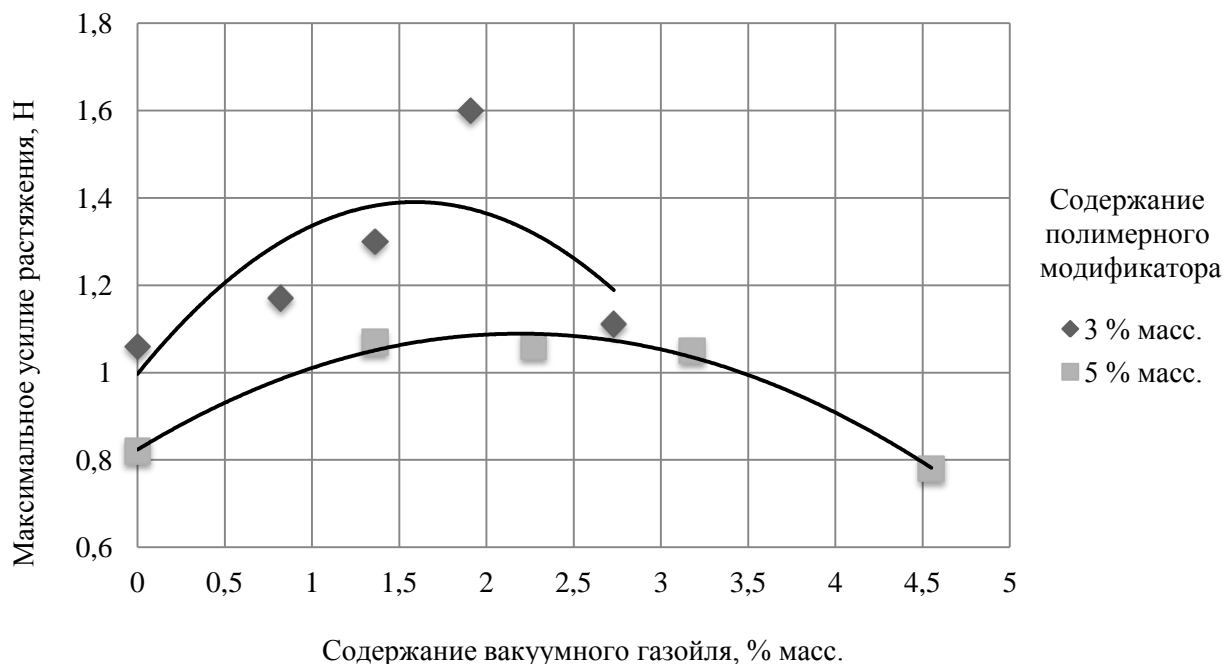


Рисунок 3. Максимальное усилие при растяжении полимерно-битумного вяжущего от содержания вакуумного газойля

При увеличении содержания полимера в битуме и при соотношении ТГКК:ВГ, равном 50:50 и 30:70, полученные ПБВ обладают повышенными значениями максимального усилия при растяжении или когезионной прочностью и смогут обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия. Повышение когезионной прочности, видимо, связано с повышением энергии межмолекулярного взаимодействия при формировании дисперсной структуры ПБВ при использовании комбинированного пластификатора.

Изменение эксплуатационных показателей ПБВ достигается за счет регулирования его группового химического состава комбинированным пластификатором. ТГКК способствует хорошему растворению и распределению по объему битума полимера, а ВГ придает вяжущему необходимые пластичные свойства. При определенном составе комбинированного пластификатора можно достичь необходимых физико-механических показателей ПБВ. Также необходимо отметить, что

использование побочных продуктов нефтепереработки в составе комбинированного пластификатора позволит снизить стоимость полимерно-битумных материалов, что весьма актуально при производстве асфальтобетона.

Выводы

Установлено, что температура размягчения образцов ПБВ с увеличением содержания вакуумного газойля в комбинированном пластификаторе практически не изменяется, показатель адгезии имеет минимальные значения при составе комбинированного пластификатора 50:50, и с увеличением содержания полимера в ПБВ он также снижается.

С увеличением содержания ДСТ-30-01 в битуме наблюдается упрочнение структуры, и изменение температуры размягчения после старения снижается. При увеличении содержания полимера в битуме и при соотношениях компонентов пластификатора, равных 50:50 и 30:70, полученные ПБВ обладают повышенными значениями максимального усилия при растяжении или когезионной прочно-

стью и смогут обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия.

Анализ результатов исследований показал, что изменение эксплуатационных показателей ПБВ достигается за счет регулирования его группового химического состава комбинированным пластификатором. При оп-

ределенном составе комбинированного пластификатора можно достичь необходимых физико-механических показателей ПБВ. Также использование побочных продуктов нефтепереработки в составе комбинированного пластификатора позволит снизить стоимость полимерно-битумных материалов.

Список литературы

1. Рыбачук Н.А. Проблемы производства полимер-битумных вяжущих в дорожном строительстве // Вестник ИрГТУ. 2015. № 5. С. 98-105.
2. Евдокимова Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 417 с.
3. Тан Ч.Н. Регулирование термоокислительной стабильности дорожных битумов и битумных материалов: дис. ... канд. техн. наук. М.: 2010. 116 с.
4. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 264 с.
5. Худякова Т.С., Масюк А.Ф., Калинин В.В. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами // Дорожная техника. 2003. № 7. С. 174-181.
6. Тюкилина П.М., Гуреев А.А. Закономерности влияния состава пластификатора на эластичность и когезионную прочность полимерно-битумных вяжущих // Переработка нефти. 2018. № 2. С. 12-15.
7. Евдокимова Н.Г., Ким А.В., Егорова Н.А. К вопросу о модифицировании нефтяных битумов и определении их адгезионных свойств // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14, № 4. С. 91-96.
8. Евдокимова Н.Г., Махмутова А.Р., Кантимерова Г.Р., Кунаккулова Э.М., Егорова Н.А. Особенности поведения битума, модифицированного полимерными модификаторами // Нефтегазовое дело. 2017. Т. 15, № 3. С. 95-99.
9. Евдокимова Н.Г., Лунева Н.Н. О направлениях использования добавок различной природы для модифицирования свойств битумов // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. № 4. С. 49-62.

References

1. Rybachuk N.A. Problemy proizvodstva polimer-bitumnykh vyazhushchikh v dorozhnom stroitel'stve [Problems of Production of Polymer-Bituminous Binders in Road Construction]. *Vestnik IrGTU - Herald of IrSTU*, 2015, No. 5, pp. 98-105. [in Russian].
2. Evdokimova N.G. *Razrabotka nauchno-tekhnologicheskikh osnov proizvodstva sovremennykh bitumnykh materialov kak neftyanykh dispersnykh sistem: dis. d-ra tekhn. nauk* [Development of Scientifically-Technological Bases of Production of Contemporary Bituminous Materials as Petroleum Dispersal Systems. Dr. Engin. Sci. Diss.]. Moscow, RGU nefti i gaza imeni I.M. Gubkina, 2015. 417 p. [in Russian].
3. Tan Ch.N. *Regulirovanie termookislitel'noi stabil'nosti dorozhnykh bitumov i bitumnykh materialov: dis. kand. tekhn. nauk.* [Regulation of Thermal Oxidative Stability of Road Bitumen and Bitumen Materials. Cand. Engin. Sci. Diss.]. Moscow, 2010. 116 p. [in Russian].
4. Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. *Dorozhnye bitumy* [Road Bitumens]. Moscow, Transport, 1973. 264 p. [in Russian].
5. Khudyakova T.S., Masyuk A.F., Kalinin V.V. *Osobennosti struktury i svoystv bitumov, modifitsirovannykh polimerami* [Features of the Structure and Properties of Bitumen Modified with Polymers]. *Dorozhnaya tekhnika - Road Technique*, 2003, No. 7, pp. 174-181. [in Russian].
6. Tyukilina P.M., Gureev A.A. *Zakonomernosti vliyaniya sostava plastifikatora na elastichnost' i kogeziionnyuyu prochnost' polimerno-bitumnykh vyazhushchikh* [Regularities of the Effect of the Plasticizer Composition on the Elasticity and Cohesive Strength of Polymer-Bitumen Binders]. *Pererabotka nefti - Oil Refinery*, 2018, No. 2, pp. 12-15. [in Russian].
7. Evdokimova N.G., Kim A.V., Egorova N.A. *K voprosu o modifitsirovanii neftyanykh bitumov i opredelenii ikh adgezionnykh svoystv* [On the Issue of Modifying Oil Bitumen and Determining Their Adhesion Properties]. *Neftegazovoe delo - Petroleum Engineering*, 2016, Vol. 14, No. 4, pp. 91-96. [in Russian].
8. Evdokimova N.G., Makhmutova A.R., Kantimerova G.R., Kunakkulova E.M., Egorova N.A. *Osobennosti povedeniya bituma, modifitsirovannogo polimernymi modifikatorami* [Features of the Behavior of Bitumen Modified with Polymeric Modifiers].

Neftegazovoe delo - Petroleum Engineering, 2017, Vol. 15, No. 3, pp. 95-99. [in Russian].

9. Evdokimova N.G., Luneva N.N. O napravleniyakh ispol'zovaniya dobavok razlichnoi prirody dlya modifitsirovaniya svoistv bitumov [About the Directions of Use of Additives of Various Nature for Modifying of Properties of Bitumens]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal - Bashkir Chemical Journal*, 2016, Vol. 23, No. 4, pp. 49-62. [in Russian].

Авторы

• Евдокимова Наталья Георгиевна, д-р техн. наук
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салават
Профессор кафедры химико-технологических
процессов
Российская Федерация, 453200, Республика
Башкортостан, г. Салават, ул. Губкина, 22 Б
e-mail: ruskih1.r@yandex.ru

• Махмутова Алина Рауфовна
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салават
Магистрант кафедры химико-технологических
процессов
Российская Федерация, 453200, Республика
Башкортостан, г. Салават, ул. Губкина, 22 Б
e-mail: alina.ma@bk.ru

• Горбачева Александра Андреевна
Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салават
Студент кафедры химико-технологических
процессов
Российская Федерация, 453200, Республика
Башкортостан, г. Салават, ул. Губкина, 22 Б
e-mail: sashynay555@yandex.ru

The Authors

• Evdokimova Natalya G., Doctor of Engineering
Sciences
Salavat Affiliate of Ufa State Petroleum
Technological University
Professor of Chemical-Technological Processes
Department
22 B, Gubkin str., Salavat, Republic
of Bashkortostan, 452607, Russian Federation
e-mail: ruskih1.r@yandex.ru

• Makhmutova Alina R.
Salavat Affiliate of Ufa State Petroleum
Technological University
Undergraduate Student of Chemical-Technological
Processes Department
22 B, Gubkin str., Salavat, Republic
of Bashkortostan, 452607, Russian Federation
e-mail: alina.ma@bk.ru

• Gorbacheva Aleksandra A.
Salavat Affiliate of Ufa State Petroleum
Technological University
Student of Chemical-Technological Processes
Department
22 B, Gubkin str., Salavat, Republic
of Bashkortostan, 452607, Russian Federation
e-mail: sashynay555@yandex.ru