

Оценка эффективности эластомерных модификаторов дорожных битумов и асфальтобетонных смесей на основе гель-золь анализа

МАЙДАНОВА Н.В., канд. техн. наук, заместитель директора по качеству, руководитель НИЦ;

КУДРЯШОВА В.А., инженер 1 кат., АО «АБЗ-1», Москва

РЮТКЯНЕН Е.А., канд. хим. наук, доц., СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург

МЕЛЬНИК О.Ю., директор по технологиям и качеству ООО «ДСК АБЗ-Дорстрой», Санкт-Петербург

ШИШИЛОВ Н.Д., студент, СПбГУПТД, Санкт-Петербург

ШАХОВЕЦ С.Е., д-р техн. наук, директор НИР ООО «НьюФалс», Санкт-Петербург

Аннотация

Обоснована необходимость объективного метода контроля качества применяемых в дорожном строительстве модификаторов на основе резинового порошка из амортизированных шин. Указанные в действующей нормативно-технической документации физические показатели модификаторов не гарантируют получения качественных резинобитумных вяжущих (РБВ) и асфальтобетонных смесей. Для оценки физико-механических свойств модификаторов предложено использовать метод гель-золь анализа. На основании проведенных исследований разработан метод гель-золь контроля модификатора, позволяющий осуществлять входной контроль в течение рабочей смены.

Выполнены исследования содержания геля в известных эластомерных модификаторах для РБВ в сравнении с величиной геля в необработанном резиновом порошке. Определен диапазон значений геля, характеризующий эффективность эластомерных модификаторов, на примерах структурообразования в битуме при измерениях динамической вязкости в процессе образования РБВ и их стабильности. Сделан вывод о целесообразности включения в научно-технической документации на эластомерные модификаторы определения величины геля методом гель-золь анализа.

Ключевые слова

динамическая вязкость, методы гель-золь анализа, модификатор эластомерный, растворители, резинобитумное вяжущее, структурообразование в битуме, экстрактор Сокслета

Abstract

The paper demonstrates the necessity for an objective method of quality control for road construction modifiers based on rubber powder obtained from cushioned tires. The physical parameters of modifiers specified in the current regulatory and technical documentation do not guarantee the production of high-quality rubber-bitumen binders (RBB) or asphalt concrete mixtures. To evaluate the physico-mechanical properties of modifiers, the gel-sol analysis method is proposed. Based on the results of the research, a gel-sol modifier control method is proposed, which allows for input control throughout a work shift. The gel content in known elastomeric modifiers for RBB is studied in comparison with the gel content in untreated rubber powder. The range of gel values that characterize the effectiveness of elastomeric modifiers is determined by using examples of structure formation in bitumen when measuring the dynamic viscosity and stability of RBB during their formation. It is concluded that it is advisable to include gel size determination by gel-sol analysis in the RTD for elastomeric modifiers.

Keywords

bitumen structure formation, dynamic viscosity, elastomeric modifier, gel-sol analysis methods, rubber-bitumen binders, Soxlet extractor, solvents

Введенные в последние несколько лет в действие государственные стандарты регламентируют новые подходы к проектированию асфальтобетонных смесей, обоснованные лучшими мировыми практиками. Данные изменения предъявляют высокие требования к эксплуатационным свойствам асфальтобетона, что приводит к необходимости применения модификаторов нефтяных битумов и асфальтобетонных смесей.

Основным способом улучшения качества битумов наряду с компаундированием является их модификация полимерным модификатором, в частности, первичными и вторичными эластомерами. Все большее распространение получают модификаторы, изготовленные на основе резиновых порошков из амортизированных шин. Сложность получения эффективных модификаторов из амортизированных шин заключается в методах разрушения серных связей в вулканизированной резине с обеспечением минимального разрыва макромолекул каучуков и получением активного саже-каучукового геля, способного взаимодействовать с компонентами нефтяного битума, образуя эластичную сетчатую структуру. Известны различные технологии производства эластомерных модификаторов на основе резинового порошка для нефтяных битумов и асфальтобетонных смесей: деструкция резинового порошка в среде нагретого до температуры 185-200 °С нефтяного битума с одновременной его модификацией [1], высокотемпературным сдвиговым измельчением резиновой крошки в роторных диспергаторах, с получением активированной поверхности резиновых частиц [2], термохимической девулканизацией резиновых порошков [3] и др.

В большинстве нормативно-технической документации на эластомерные модификаторы на основе резинового порошка (ГОСТ Р 55419-2013) приведены

физические показатели модификаторов: размер частиц, насыпная плотность, влажность, слеживаемость, которые никаким образом не характеризуют физико-химические свойства модификаторов, степень деструкции поверхности и, соответственно, не позволяют прогнозировать технические и эксплуатационные показатели битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей и идентифицировать продукцию при входном контроле у потребителей.

Модификаторы из резинового порошка имеют реакционноспособные группы для образования сетчатых структур с компонентами нефтяных битумов только в том случае, если они предварительно прошли тем или иным способом девулканизацию и частичную деструкцию серных связей и полимерных макромолекул. Т.е. резиновый порошок превратился в комбинацию вторичных карбоцепных каучуков (изопреновых, дивиниловых, бутадиев-стирольных) в виде саже-каучукового геля и разрушенных фрагментов каучуков, не связанных с гелем. В том случае, когда резиновый порошок не подвергался такому воздействию, сетчатые структуры в битуме практически не возникают. Напротив, обладая хорошими адсорбционными свойствами, порошок поглощает из нефтяного битума смоляные и масляные компоненты, что приводит к преждевременному разрушению асфальтобетона.

Для оценки физико-механических свойств резино-битумных вяжущих (РБВ), приемосдаточного контроля качества эластомерных модификаторов у производителей и входного контроля на асфальтобетонных заводах предлагается использовать известный метод гель-золь анализа [4], усовершенствовав его применительно к поставленным задачам.

Измерение содержания геля и золя в нормативно-технической документации впервые было предусмотрено при производстве эластомерных модификаторов нефтяных битумов и асфальтобетонных смесей ЭЛАСТДОР™ [3]. Различные методы гель-золь анализа, применяемые в химической технологии, требуют длительного проведения испытаний (24 и более часов), что в условиях приемосдаточного и входного контроля неприемлемо. Поставлена задача сократить время испытания до одной рабочей смены (8 часов). Для исключения влияния на результаты исследований различных низкомолекулярных добавок, вводимых в эластомерные модификаторы, работы проводили с использованием чистого (без добавок) девулканизата Де Раббер™ (De Rubber). Его получали по технологии термохимической девулканизации резиновых порошков с фракциями меньше 0,5 мм в ООО «НЬЮФАЛС». Резиновые порошки были изготовлены при переработке произвольно смешанных изношенных

шин на Дмитровском заводе РТИ. 100 масс. ч резинового порошка смешивали с 4 масс. ч. девулканизирующего химического комплекса и проводили процесс девулканизации при температуре 150 °С в течение 5 мин. После охлаждения девулканизат тестировали и использовали в исследованиях. Во всех экспериментах навеску модификатора массой 0,2 г взвешивали на электронных лабораторных весах (ГОСТ 24104) и помещали в тканевый мешочек (ГОСТ 29104.0) для проведения последующей экстракции низкомолекулярных веществ соответствующими растворителями. В качестве растворителей использовались толуол и азеотропная смесь ацетона и хлороформа в соотношении 1:1. Мешочки с образцами взвешивали с точностью 0,01 г, определяя начальную массу m_0 , и погружали в колбу с 50 мл толуола (ГОСТ-5789). После выдержки в течение 24 ч в толуоле колбу с образцом тщательно встряхивали в течение 4 ч с использованием магнитной мешалки. Затем мешочек с образцом извлекали из растворителя и высушивали до постоянной массы в термостате при температуре 55 °С, после чего взвешивали, определяя массу сухого саже-каучукового геля. Сначала вычисляли содержание золя по формуле, %:

$$M = \frac{m_0 - m_2}{m_0} 100, \quad (1)$$

где M – масса золя, %; m_0 – начальная масса образца, г; m_2 – масса сухого образца, г.

Содержание саже-каучукового геля определяли вычитанием из 100% процента вычисленного золя.

С целью интенсификации гель-золь анализа было предложено использовать экстрактор Сокслета [5].

Мешочек с образцом помещают в капсулу аппарата, в колбу наливают растворитель и нагревают ее до постоянно поддерживаемой температуры 55 °С. Циклы экстракции низкомолекулярных веществ из образца повторяются многократно до тех пор, пока растворитель в экстракторе не станет прозрачным, что свидетельствует об экстрагировании в растворитель всех низкомолекулярных веществ из модификатора. Время экстракции толуолом составило 6 ч. После экстракции образец высушивали в термостате при температуре 55 °С и затем после охлаждения на воздухе взвешивали, определяя массу сухого геля. Гель-золь испытания образцов с использованием в качестве растворителя азеотропной смеси ацетона и хлороформа в соотношении 1:1 в экстракторе Сокслета проводили, как описано в п. 1.2. В итоге время экстракции составило 6 ч. Образец высушивали при температуре 55 °С.

Результаты тестов экстракции девулканизатов без добавок («чистых») представлены в табл. 1.

Таблица 1. Гель-золь фракции «чистых» девулканизатов шинной резины

Метод экстракции	Золь фракция, %	Золь фракция, %, среднее значение	Гель фракция %,	Гель фракция, %, среднее значение
Гель-золь испытания статические с толуолом	28,36	26,80	71,64	73,20
	27,00		73,00	
	25,00		75,00	
Гель-золь испытания с толуолом в экстракторе Сокслета	28,00	29,30	72,00	70,70
	30,05		69,65	
	29,50		70,50	
Гель-золь испытания с азеотропной смесью в экстракторе Сокслета	25,87	27,20	74,13	72,80
	29,00		71,00	
	26,87		73,13	

Таблица 2. Содержание золь и гель фракций в образцах

Наименование образцов	Содержание золь фракции, %	Содержание гель фракции, %
Резиновый порошок менее 0,6 мм	13,7	86,7
Модификатор ЭЛАСТДОР™	32,1	67,9
Модификатор Рубаинд	33,3	66,7

Из представленных данных следует, что наиболее полное извлечение низкомолекулярных компонентов из резинового девулканизата обеспечивает метод экстракции с растворителем толуолом в аппарате Сокслета.

Оценку эффективности эластомерных модификаторов дорожных битумов и асфальтобетонных смесей производили на основе «гель-золь» анализа с использованием экстрактора Сокслета и толуола в качестве растворителя. Исследовали модификаторы ЭЛАСТДОР™ [6], созданный и изученный ООО «НЬЮФАЛС», и модификатор Рубаинд (Rubind) [7], изученный в российских и европейских лабораториях, в сравнении с резиновым порошком фракции менее 0,63 мм, полученным из амортизированных шин.

Модификаторы ЭЛАСТДОР™ изготавливались из резины амортизированных шин по технологии термохимической регенерации и представляли собой композиционные эластомерные материалы, содержащие один или несколько каучуков в сочетании с функциональными ингредиентами, находящимися в амортизированных резинах и получаемыми частичной объемной деструкцией вулканизационной сетки эластомеров [3]. В процессе производства модификаторов ЭЛАСТДОР™ применялись технологии и оборудование, позволяющие сохранить не менее 75-85% высокомолекулярных эластомеров с активным саже-каучуковым гелем и полидисперсными деструктурированными макромолекулами каучуков (25-15%) с молекулярной массой 30000-45000

усл. ед. с активными валентными и ионными связями. При смешивании с горячим битумом вследствие физико-химических реакций с мальтеновыми и асфальтеновыми компонентами битума происходило образование пространственных макромолекулярных структур, улучшающих технические характеристики битумов и асфальтобетонов.

Эластомерный модификатор Рубаинд состоял из активированного резинового порошка с фракциями не более 1 мм, нефтяного масла селективной очистки и стабилизирующей минеральной добавки 100 мкм.

Эластомерные модификаторы и резиновый порошок исследовали в экстракторе Сокслета с толуолом. Продолжительность испытания в аппарате составляла 5-6 ч, а общее время теста не превышало 8 ч рабочего времени. Средние значения золь и гель фракций представлены в табл. 2.

Из полученных результатов следует, что содержание саже-каучукового геля в модификаторах снижается по сравнению с резиновым порошком примерно на 20%, что свидетельствует об использовании в модификаторах частично девулканизированной и/или деструктурированной резины. В золь фракцию модификаторов перешли фрагменты разрушенных макромолекул каучуков и низкомолекулярные компоненты, такие как пластификаторы, битумные компоненты и подобные вещества. Исследования структуры и морфологии модификатора ЭЛАСТДОР™, выполненные с помощью рентгеноспектрального анализа на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (рис. 1), позволили сделать вывод, что частицы модификатора представляют собой равномерно распределенные микроблочные структуры вида «цветная капуста», с развитой активной поверхностью, способные образовывать межмолекулярные связи в среде битума за короткие временные интервалы в виде устойчивых сетчатых структур [3], в результате чего получают резинобитумные вяжущие (РБВ).

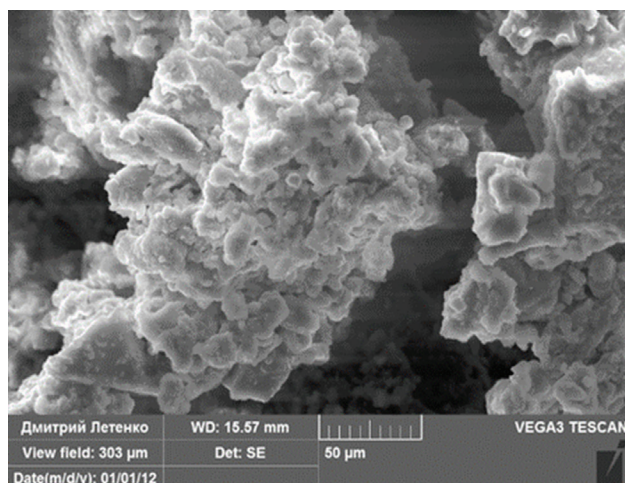


Рис. 1. Структура и морфология эластомерного модификатора ЭЛАСТДОР™

Эффективность и качество эластомерных модификаторов с точки зрения девулканизации или деструктуризации поверхности можно оценивать также по динамике изменения значений динамической вязкости в Па·с при 175 °С резинобитумного вяжущего, от времени приготовления в мин.

В предварительно нагретый до 165 °С дорожный битум марки БНД 70/100 (85,0 масс. %) добавляли модификаторы в количестве 15,0 масс. % и загружали в лабораторную мешалку модели Silverson L5T. Через каждые 15 мин отбирали пробы и измеряли показатель динамической вязкости (рис. 2)

Чем раньше вязкостная кривая приобретет стабильный характер (динамическая вязкость меняется незначительно), тем быстрее начинаются процессы структурообразования в битуме. Для сравнения с графиками динамической вязкости РБВ на рис. 2 показан график динамической вязкости широко используемого полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) со стирол-бутадиен-стирольным модификатором линейного строения.

Из графика динамической вязкости (рис. 2) следует, что РБВ с ЭЛАСТДОР™ и Рубаинд образуются в течение 30 мин смешения битума при температуре 175 °С с соответствующими модификаторами и сохраняют устойчивую структуру в течение всего времени эксперимента 240 мин. В то время как РБВ с резиновой крошкой начинает формироваться только к 180 мин смешения. Сначала в горячем битуме резиновая крошка подвергается термической девулканизации и частичной деструкции, и лишь после этого начинает возникать сетчатая структура вторичного эластомера в битуме. При этом времени стабилизации РБВ недостаточно и, соответственно,

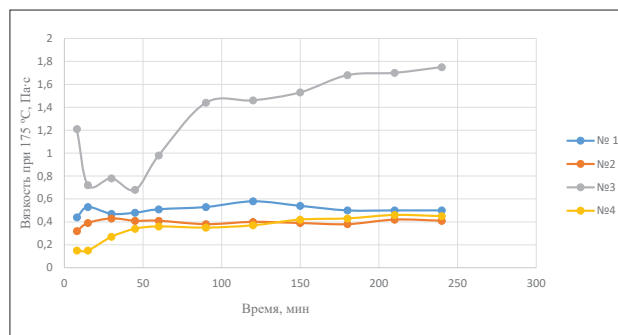


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от времени смешения нефтяного битума с эластомерными модификаторами (№ 1 – ЭЛАСТДОР™, № 2 – Рубаинд, № 3 – резиновый порошок, № 4 – ПБВ)

гарантировать высокое качество вяжущего затруднительно.

Сравнивая графики динамической вязкости РБВ с ЭЛАСТДОР™ и Рубаинд с графиком динамической вязкости ПБВ можно сделать вывод, что структурообразование в битуме происходит аналогично и качество вяжущих стабильно хорошее, как и у ПБВ.

При производстве РБВ иногда используются эластомерные модификаторы, в которых содержится значительное количество низкомолекулярных добавок: пластификаторов, битумов, масел. При тестировании таких модификаторов предложенным методом гелезоля анализа с растворителем толуолом могут быть значения геля 60-70%, в то же время модификатор будет содержать не девулканизованный резиновый порошок, и использовать такой модификатор в производстве РБВ нельзя. Поэтому при работе с неизвестным резиновым модификатором первоначально необходимо проводить тесты в два этапа. В первом тесте по предложенной методике следует получить значения золя и геля в растворителе ацетоне в экстракторе Сокслета при температуре нагрева 56 °С. При этом из модификатора извлекаются низкомолекулярные органические соединения, присутствующие в модификаторе и незатрагивающие макромолекулярную структуру каучуков. Затем во втором тесте высушенный образец повторно анализируется по описанной методике, но в толуоле. Полученное во втором тесте значение геля будет характеризовать степень девулканизации или частичной деструкции резинового порошка. Если значения геля в этом случае будут находиться в диапазоне 65-75%, можно утверждать, что такой модификатор эффективен при производстве РБВ.

Во всех случаях, если значения геля при тестировании эластомерного модификатора выше 75%,

а тем более выше 80%, можно утверждать, что вулканизационная сетка в резине не разрушена, каучуки находятся в реакционно пассивном состоянии и, соответственно, образование сетчатой структуры в битуме затруднительно.

Выводы

1. Дано обоснование целесообразности при приемо-сдаточном и входном контроле эластомерных модификаторов битумов и асфальтобетонных смесей оценки их качества и эффективности методом гель-золь анализа.

2. Предложены метод и лабораторное оснащение для проведения гель-золь анализа эластомерных модификаторов в производственных условиях в течение одной рабочей смены.

3. Показана корреляция процентного содержания геля в эластомерном модификаторе с кинетикой образования и качества РБВ с динамической вязкостью вяжущего при температуре битума 175 °С.

4. Обосновано требование к применению для производства РБВ эластомерных модификаторов с процентным содержанием гель фракции в интервале 65-75%.

Список источников

1. СТБ 2440-2016 Добавка модифицирующая гранулированная для асфальтобетонных смесей. Технические условия.
2. Дубина С.И., Джафаров Р.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Синкевич М.Ю., Кудрявцев В.А. Настоящее и будущее композиционных резино-полимерно-битумных дисперсных систем // Мир дорог. – 2020. – № 128. – С. 42-47.
3. Шаховец С.Е., Майданова Н.В. Эластомерные модификаторы для нефтяных битумов и асфальтобетонов // Дорожная держава. – 2021. – № 101. – С. 2-7.
4. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979.
5. Экстрактор Сокслета. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor (дата обращения: 20.07.2024).
6. СТО 47949355-002-2022 Эластомерный модификатор ЭЛАСТДОР™ асфальтобетонов. Технические условия.
7. СТО 64601240-002-2013 Смеси дорожные асфальтобетонные и асфальтобетон с применением эластомерного модификатора битума RUBIND. Технические условия.

Для связи с авторами:

Наталья Васильевна Майданова, mum07@bk.ru