

УДК 665.775.4

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АДГЕЗИОННЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Бадикова А.Д., Мусина А.М.¹, Хайруллина Р.Н., Кудашева Р.Н., Гимаев Р.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа

e-mail: ¹alsumusina1090@rambler.ru

Аннотация. *Разработан способ получения адгезионных добавок к битуму на основе смеси органических кислот. Выявлены оптимальные условия и параметры процесса получения модифицированного битума с высокими эксплуатационными свойствами. Проведена сравнительная характеристика полученных образцов с промышленными аналогами и показано, что данные образцы не уступают известным модификаторам. Определены физико-химические показатели битума марки БНД 60/90 и модифицированных образцов битума. Доказано, что экспериментальные образцы улучшают эксплуатационные характеристики битумов нефтяных дорожных.*

Ключевые слова: *органические кислоты, модификаторы, битум, адгезионная добавка, автомобильные дороги, минеральные наполнители, асфальтобетон*

Практика эксплуатации автомобильных дорог показывает, что долговечность асфальтовых покрытий на них значительно ниже нормативных сроков. Основная причина преждевременного разрушения дорожных покрытий заключается в низком качестве дорожных битумов [1].

К недостаткам битума в качестве связующего асфальтобетонного покрытия следует отнести его низкую тепло- и морозостойкость, недостаточную адгезию к минеральному наполнителю, низкую устойчивость к многократным деформациям, что приводит к преждевременному разрушению дорожных покрытий. Эффективным методом улучшения физико-механических характеристик связующего и повышения долговечности дорожных покрытий является введение в состав битумных композиций различных модифицирующих добавок.

К числу таких добавок относятся адгезионные и полимерные модификаторы, существенно повышающие сцепление нефтяного битума с минеральным наполнителем, водостойкость, прочность, теплостойкость и морозостойкость асфальтобетонов.

Целью работы являлась разработка новых высокоэффективных адгезионных модификаторов к битуму на основе дешевого источника сырья, отхода нефтехимического производства – смеси органических кислот (СОК). Продукт представляет собой порошок от белого до серого цвета, характеризующийся плотностью (0,71- 0,73) г/см³, содержанием влаги не более 60,0 % масс., цветностью в интервале (228,0 - 439,0) по шкале Хазена, кислотным числом в интервале (620,0 - 637,0) мг КОН/г, обладает специфическим запахом и трудно растворим в воде.

Синтез модификаторов осуществлялся на лабораторной установке периодического действия [2], при варьировании следующих условий: соотношения «СОК: многоатомные спирты».

Экспериментальными добавками модифицировали битум при температуре 160 - 180 °С, в течение 30 мин при непрерывном перемешивании. Полученные образцы исследовали на совместимость битумного материала с адгезионными модификаторами по известной методике [3]. Испытания адгезии полученных добавок проводили в соответствии с ГОСТ 11508-74 и по методу «пассивного сцепления» [4], результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, значения показателя адгезии модификаторов № 1 - 5 составляют от 58 до 78 %. Образцы № 2 и № 4 имеют показатели адгезии 71 % и 78 % с расходом модификатора 3 % и 1 %, соответственно. Вероятно, что механизм адсорбционного взаимодействия между минеральным материалом и битумом в случае модификации этими добавками относится больше к физическому характеру, и соответственно менее прочный, чем хемосорбционный [1], что связано с незначительным содержанием карбонильных групп 10 - 43 мг КОН/г в полученных модификаторах.

Модификаторы № 6 - 11 значительно улучшают показатель адгезии битума к минеральному материалу (кварцитопесчанику). Полученные образцы с показателем адгезии выше 75 % соответствуют контрольному образцу № 1 по ГОСТ 11508-74. Высокими эксплуатационными показателями отличается образец № 8 при содержании добавки 2 % с адгезией 80 % и № 10 – при содержании добавки 3 % адгезия составляет 86 %.

Следовательно, наблюдается улучшение показателя адгезии по сравнению с добавками № 1 - 5 за счет хемосорбционного взаимодействия минерального материала и дополнительно введенной в состав битума поверхностно-активной аминогруппы (13 - 33 мг HCl/г).

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных адгезионных модификаторов и модифицированного на его основе битума

№ образца	Характеристика добавки		Количество модификатора, %	Характеристика модифицированного битума		
	Кислотное число, мг КОН/г	Аминное число, мг HCl/г		Показатель адгезии, %	Однородность	Адгезия по ГОСТ 11508-74
Битум марки БНД 60/90	-	-	-	57	-	Обр. № 3
1	43	-	1	69	Однород.	Обр. № 1
			2	63		
			3	58		
2	35	-	1	67	Не однород.	Обр. № 1
			2	67	Однород.	
			3	71		

№ образца	Характеристика добавки		Количество модификатора, %	Характеристика модифицированного битума		
	Кислотное число, мг КОН/г	Аминное число, мг HCl/г		Показатель адгезии, %	Однородность	Адгезия по ГОСТ 11508-74
3	25	-	1	69	Однород.	Обр. № 2
			2	64		
			3	67		
4	20	-	1	78	Однород.	Обр. № 2
			2	70		Обр. № 1
			3	63		Обр. № 2
5	10	-	1	63	Однород.	Обр. № 1
			2	67		
			3	62	Не однород.	
6	134	13	0,5	73	Однород.	Обр. № 1
			1	73		
			2	66	Не однород.	Обр. № 2
			3	73	Однород.	Обр. № 2
7	56	17	0,5	74	Однород.	Обр. № 1
			1	84		Обр. № 2
			2	67		Обр. № 1
			3	59		
8	44	31	0,5	70	Однород.	Обр. № 1
			1	78		
			2	80		
			3	73		
9	111	39	0,5	67	Однород.	Обр. № 1
			1	68		
			2	74		
			3	74		
10	90	32	0,5	85	Однород.	Обр. № 2
			1	68		Обр. № 1
			2	76		
			3	86		
11	44	39	0,5	75	Не однород.	Обр. № 2
			1	77		Обр. № 1
			2	80	Однород.	Обр. № 1
			3	75		
12	6	95	0,5	68	Однород.	Обр. № 1
			1	91		
			2	73		
			3	72		
13	50	91	0,5	80	Не однород.	Обр. № 1
			1	85		
			2	86		
			3	83		
14	45	92	0,5	71	Однород.	Обр. № 1
			1	80		
			2	93		
			3	87		

Модификаторы № 12 - 14 отличаются более значительным содержанием аминогрупп 91 - 95 мг HCl/г, по сравнению с предыдущими образцами № 6 - 11, чем объясняется хорошее сцепление с кислым минеральным материалом (кварц-топесчаником) за счет хемосорбционного взаимодействия $-NH_2$ -группы и кислотных группировок минерального материала. Все образцы показали соответствие контрольному образцу № 1 по ГОСТ 11508-74, имеются образцы сцепления, которых выше 85 %. Образцы № 12 и № 14 отличаются высокими показателями адгезии 91 % и 93 % при введении добавки 1 % и 2 % соответственно.

Сравнительная характеристика показателей адгезии экспериментальных образцов и промышленных модификаторов [5], применяемых в дорожном строительстве, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнительная характеристика полученных образцов с промышленными аналогами

Название адгезионной добавки		Расход добавки, в % от массы битума	Показатель сцепления битума с песком	
			По методу «пассивного сцепления», %	По ГОСТ 11508-74
Промышленные	«АМДОР-9»	1,0-1,5	-	Образец 1
	«БП-3М»	1,0-1,5	-	Образец 1
	«ДАД-1»	1,0	90	Образец 1
Экспериментальные	Образец № 10	3,0	86	Образец 1
	Образец № 12	1,0	91	Образец 1
	Образец № 14	2,0	93	Образец 1

Как видно из табл. 2, полученные экспериментальные образцы по адгезионным свойствам не уступают известным аналогам.

Для трех образцов модифицированного битума с высокими значениями адгезии определили физико-химические показатели, согласно ГОСТ 22245-97 к битумам нефтяным дорожным (табл. 3).

Таблица 3. Физико-химические показатели битума марки БНД 60/90 и модифицированных образцов битума

№	Наименование показателя	БНД 60/90	Адгезионный модификатор		
			№ 10	№ 12	№ 14
1	Глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25 °С при 0 °С, не менее	61-90 20	56 18	51 15	49 17
2	Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47,0	48,0	49,0	54,0
3	Температура хрупкости, °С, не выше	-15	-15	-16	-25
4	Индекс пенетрации	(-1,0)-(+1,0)	-1,3	-1,3	-1,4
5	Адгезия по ГОСТ 11508-74	Обр. № 3	Обр. № 1	Обр. № 1	Обр. № 1

Как видно из табл. 3, полученные образцы адгезионных добавок увеличивают температуру размягчения до 54 °С и понижают температуру хрупкости до -25 °С для битума марки БНД 60/90, следовательно, расширяют интервал пластичности (работоспособности) модифицированного битума с 62 °С до 79 °С. Адгезия по ГОСТ 11508-74 улучшается до контрольного образца № 1.

Таким образом, адгезионные модификаторы на основе отхода нефтехимического производства – смеси органических кислот (СОК) улучшают эксплуатационные характеристики битумов нефтяных дорожных, а именно расширяют интервал работоспособности модифицированного битума, являются термически стабильными при 160-180 °С и увеличивают показатель адгезии до 93 % по отношению к кислым минеральным материалам.

Литература

1. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 265 с.
2. Бадикова А.Д., Зарипов С.З., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н., Бондарук А.М. К вопросу утилизации твердого отхода производства терефталевой кислоты // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16, № 1. С. 40 - 41.
3. Руководство по применению поверхностно-активных веществ при устройстве асфальтобетонных покрытий № ОС-358 от 18.04.2003 // Министерство Транспорта Российской Федерации Государственная служба дорожного хозяйства (Росавтодор). М., 2003. 23 с.
4. Худякова Т.С. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35 - 38.
5. Калкин Ю. Экономическая целесообразность применения модифицированных битумов при устройстве верхних слоев асфальтобетонных покрытий // Дороги России XXI века. 2002. № 3. С. 69-71.

HIGH-ADHESION MODIFIERS PRODUCTION

A.D. Badikova, A.M. Musina¹, R.N. Khairullina, F.H. Kudasheva, R.N. Gimaev

Bashkir State University, Ufa, Russia

e-mail: ¹alsumusina1090@rambler.ru

Abstract. *A method of producing adhesive additives to bitumen-based organic mixture acids is developed. The optimal conditions and process parameters for modified bitumen with high performance properties are determined. Comparative characterization of the samples with industrial counterparts is accomplished and it is proved that these samples are just as good as well-known modifiers. The physical and chemical properties of bitumen BPR 60/90 and modified samples of bitumen are defined.*

Keywords: *organic acids, modifiers, bitumen, adhesive additive, automobile roads, mineral fillers, bituminous concrete*

References

1. Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. *Dorozhnye bitумы (Road bitumen)*. Moscow: Transport, 1973. 265 p.
2. Badikova A.D., Zaripov S.Z., Kudasheva F.Kh., Gimaev R.N., Bondaruk A.M. *K voprosu utilizatsii tverdogo otkhoda proizvodstva tereftalevoi kisloty (Research of a new way of recycling of a firm departure of manufacture of terephthalic acid)*, *Baskirskii khimicheskii zhurnal*, 2009, Vol. 16, Issue 1, pp. 40 - 41.
3. *Rukovodstvo po primeneniyu poverkhnostno-aktivnykh veshchestv pri ustroistve asfal'tobetonnykh pokrytii №OS-358 ot 18.04.2003 (Guidelines for the application of surface-active substances when constructing asphalt concrete pavement)*. Federal highway agency of Ministry of transport of the Russian Federation. Moscow, 2003. 23 p.
4. Khudyakova T.S. *Kolichestvennaya otsenka stsepleniya dorozhnykh bitumov s mineral'nym materialom (Quantitative estimation of adhesion road bitumen with mineral material)*, *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 1987, Issue 6. pp. 35 - 38.
5. Kalkin Yu. *Ekonomicheskaya tselesoobraznost' primeneniya modifitsirovannykh bitumov pri ustroistve verkhnykh sloev asfal'tobetonnykh pokrytii (The economic feasibility of application of modified bitumen in the upper layers of the device asphalt pavement)*, *Dorogi Rossii XXI veka*, 2002, Issue 3, pp. 69-71.