

## ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНОВ

© А.Б.Глазырин, М.И.Абдуллин, Н.А.Кочков, Р.В.Карманов,  
С.Т.Буртан, Н.В.Шайхутдинов

Башкирский государственный университет, Уфа

Поступило в Редакцию 9 апреля 2008 г.

*Изучены свойства полимерно-битумных композиций, содержащих 1,2-полибутадиены, отличающиеся по молекулярной массе и строению макромолекул. Показано, что введение синдиотактического 1,2-полибутадиена в сочетании с пластифицирующей добавкой приводит к заметному улучшению основных эксплуатационных свойств битумов.*

Перспективным методом улучшения качества автодорожных покрытий является использование в их составе битумов в сочетании с различными полимерами. Полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) в отличие от обычных дорожных битумов обеспечивают более высокое качество автодорожного покрытия и длительные сроки его эксплуатации.

Для модификации битумов наиболее широко применяются бутадиен-стирольные блок-сополимеры [1–3], которые представляют собой термоэластопласты, т.е. полимеры, сочетающие высокую эластичность со способностью переходить в вязкотекучее состояние при повышенных температурах подобно термопластам.

Термоэластопластом, к освоению производства которого приступает химическая промышленность, является также синдиотактический 1,2-полибутадиен, получаемый стереоспецифической полимеризацией бутадиена в растворе [4, 5].

Цель настоящей работы – изучение влияния 1,2-полидиена на физико-механические свойства дорожных битумов.

## Экспериментальная часть

В работе использованы 1,2-полибутадиены, отличающиеся молекулярной массой и строением макромолекул: 1) высокомолекулярный синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ) с молекулярной массой  $M_n$   $52.6 \cdot 10^3$ , степенью синдиотактичности 53%, температурой плавления т.пл.  $105^\circ\text{C}$ , температурой стеклования т.ст.  $-18^\circ\text{C}$ , степенью кристалличности 18%; 2) низкомолекулярный атактический 1,2-полибутадиен (НПБ) с молекулярной массой  $M_n$   $8.35 \cdot 10^3$ , степенью полидисперсности 1.98 и содержанием 1,2-звеньев в макромолекулах 70.5%, представляющий собой вязкий смолоподобный продукт с температурой каплепадения  $54^\circ\text{C}$ .

Для получения полимерно-битумных композиций использовали дорожный битум марки БНД-90/130

производства НПЗ «Кичуй» и ОАО «Уфанефтехим». Полимерно-битумные вяжущие готовили смешением компонентов при  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  [6]. Физико-механические свойства битумов и полимерно-битумных вяжущих определяли по известным методикам [6, 7]. В качестве объекта сравнения использовали бутадиен-стирольный термоэластопласт «Кратон Д-1101», часто применяемый в составе ПБВ в дорожном строительстве.

Введение СПБ в состав битума (2% от массы битума) приводит к заметному (на 14–19%) уменьшению показателя «Глубина проникания иглы» при 25 и  $0^\circ\text{C}$  (табл. 1, рис. 1), характеризующего вязкость битумной композиции. Снижение пенетрации происходит и при модификации битума полимерным продуктом

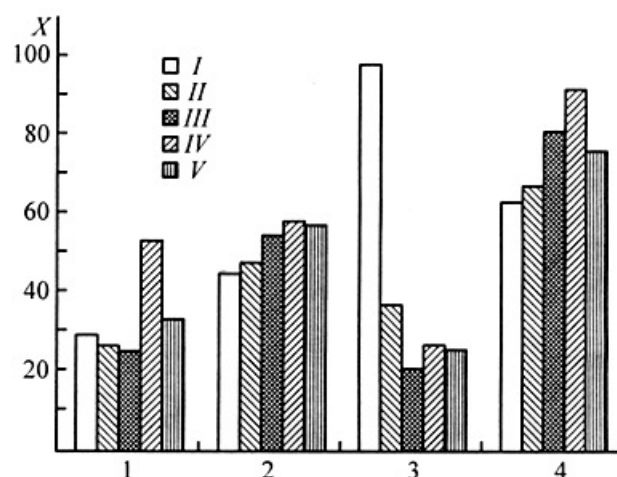


Рис. 1. Влияние состава битумной композиции на ее свойства.

X – значения показателей (отн. ед.).

1 – глубина проникания иглы при  $0^\circ\text{C}$  0.1 мм, 2 – температура размягчения по кольцу и шару ( $^\circ\text{C}$ ), 3 – растяжимость при  $25^\circ\text{C}$  (см), 4 – интервал температур работоспособности ( $^\circ\text{C}$ ).

I – исходный битум, II – битум + 2% СПБ, III – битум + 3% СПБ, IV – битум + 3% СПБ + 6% масла И-40А, V – норма согласно [6].

Таблица 1

Влияние полимерных добавок на свойства битума  
Содержание полимера в битумной композиции – 2 мас%

Показатель	Исходный битум*	Полимерная добавка			Норма для** ПБВ
		СПБ	НПБ	Кратон	
Глубина проникания иглы 0.1 мм: при 25°C	95.0	80.0	94.3	88.7	Не менее 60
при 0°C	28.5	25.0	30.3	26.0	Не менее 32
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	43.4	46.4	45.1	48.0	Не ниже 56
Растяжимость, см: при 25°C	97.0	36.4	58.0	25.2	Не менее 25
при 0°C	6.0	5.5	8.7	5.1	Не менее 11
Температура, °C хрупкости	-19.0	-20.3	-22.0	-20.1	Не выше -20
вспышки	237	234	233	233	Не ниже 230
Изменение массы после прогрева, %	0.70	0.04	0.06	0.02	-
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C	2.0	2.0	1.6	2.0	Не более 5
Индекс пенетрации	-1.0	-1.0	-1.0	-0.2	От -1 до 1
Сцепление с материалом	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает по контрольному образцу № 2
Эластичность, %: при 25°C	-	84	81	74	Не менее 80
при 0°C	-	70	72	58	Не менее 70

\* Битум марки БНД 90/130 производства НПЗ «Кичуй».

\*\* Согласно [6].

«Кратон» (табл. 1). Увеличение вязкости битумной композиции в присутствии указанных полимерных продуктов обусловлено, по-видимому, образованием в структуре битума пространственной полимерной сетки.

При введении в битум низкомолекулярного 1,2-полибутадиена показатель пенетрации битумной композиции практически не изменяется (табл. 1). В данном случае влияние полимерной добавки на свойства битумной композиции в большей степени обусловлено пластифицирующим эффектом полидиена.

Использование полимерных добавок в составе битумных композиций отражается и на их теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения  $T_p$ . Введение полимерных продуктов в битум (2 мас%) увеличивает температуру размягчения с 43.4 до 45.1–48.0°C, причем в большей степени изменение  $T_p$  происходит при введении в битум СПБ и продукта «Кратон» (табл. 1). Следует отметить, что при увеличении содержания СПБ в битумной композиции

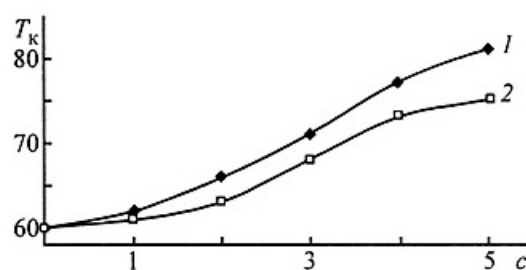


Рис. 2. Зависимость температуры каплепадения  $T_k$  (°C) битумных композиций от содержания 1,2-полибутадиена  $c$  (мас%) в битуме.  
1 – СПБ, 2 – НПБ.

до 3 мас% температура размягчения ПБВ возрастает до 53.3°C, т.е. увеличивается по сравнению с исходным битумом примерно на 10°C (табл. 2, рис. 1).

Другим важным показателем, который используется для оценки теплостойкости битумной композиции, является температура каплепадения  $T_k$ . С увеличе-

Таблица 2

Влияние пластификатора на свойства полимерно-битумной композиции, содержащей 3 мас% СПБ  
Содержание пластификатора в ПБВ – 6 мас%

Показатель	Исходный битум*	ПБВ без пластификатора	ПБВ с пластификатором	
			ПН-6	И-40
Глубина проникания иглы 0.1 мм:				
при 25°C	106	74	103	116
при 0°C	32	24	28	52
Температура размягчения по кольцу и шару, °C	44.8	53.3	52.1	56.9
Растяжимость, см:				
при 25°C	102.0	20.2	21.2	26.2
при 0°C	7.2	6.8	7.8	11.0
Температура хрупкости, °C	-23.6	-26.6	-30.8	-34.7

\* Битум марки БНД 90/130 производства ОАО «Уфанефтехим».

нием содержания 1,2-полибутадиенов в битуме (от 1 до 5 мас%) величина  $T_K$  закономерно возрастает (рис. 2). На температуру каплепадения битума в большей степени влияет высокомолекулярный СПБ: при введении его в количестве 3 мас%  $T_K$  увеличивается на 12°C, в то время как при использовании такого же количества НПБ – на 7°C (рис. 2).

При введении в состав битума полимерных добавок температура хрупкости  $T_{xp}$ , характеризующая морозостойкость битумной композиции, понижается на 1–3°C (табл. 1, 2).

Битум является термопластичным продуктом, практически не проявляющим высокоэластических свойств в области температур эксплуатации. Одним из параметров, характеризующих пластичность битума, степень его структурированности, является растяжимость (дуктильность). Опыты показывают, что растяжимость модифицированных полимерами битумных композиций по сравнению с исходным битумом снижается (в 1.7–3.6 раза при 25°C), причем в большей степени изменение дуктильности наблюдается при использовании в составе битумов высокомолекулярных модификаторов – СПБ и «Кратона» (табл. 1). При 0°C вяжущие на основе этих полимеров также характеризуются низкой растяжимостью, тогда как битумные композиции, содержащие НПБ, имеют по сравнению с исходным битумом более высокий показатель дуктильности (табл. 1).

Наблюдаемое уменьшение пластичности битумных композиций при введении высокомолекулярных полимерных добавок следует связывать с изменением их вязко-упругих свойств, вследствие образования пространственной сетки, сформированной макромо-

лекулами, и как следствие повышением степени структурированности битумов.

Устойчивость дорожного покрытия к динамическим нагрузкам в значительной степени обусловлена эластическими свойствами битумной композиции, ее способностью к обратимым деформациям [2]. Битумная композиция может быть отнесена к эластомерам в том случае, если показатель ее эластичности, определяемый по величине обратной деформации образца при растяжении при 0°C, составляет не менее 70% [6]. Важно, что в отличие от исходного битума, не проявляющего эластичности, полимерно-битумные композиции, полученные с использованием 1,2-полибутадиенов, имеют показатель эластичности  $\geq 70\%$  (табл. 1), т.е. характеризуются значительными обратимыми деформациями и, следовательно, могут быть отнесены к эластомерным продуктам.

Таким образом, введение полимерных модификаторов СПБ и НПБ приводит к снижению пластичности, характерной для немодифицированного битума, и появлению у ПБВ такого свойства, как эластичность, характерного для аморфных полимеров, что представляется важным при получении автодорожного покрытия, устойчивого к динамическим нагрузкам.

Показатели битумных композиций, такие как температура вспышки, изменение массы и температуры размягчения после прогрева, индекс пенетрации, отличаются от параметров исходного битума несущественно и соответствуют требованиям, предъявляемым к ПБВ (табл. 1).

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что основные свойства модифицированной би-

тумной композиции, полученной на основе СПБ, близки к показателям битумной композиции, содержащей бутадиенстирольный термоэластопласт «Кратон Д-1101». Введение в состав битума НПБ в меньшей степени оказывает влияние на свойства битумной композиции, чем использование СПБ, тем не менее данный полимер придает композиции определенные эластические свойства. Свойства битумных композиций, модифицированных 1,2-полибутадиенами, соответствуют требованиям для ПБВ на основе бутадиен-стирольных блок-сополимеров («Кратон», ДСТ), за исключением таких параметров, как пенетрация и растяжимость при 0°С и температура размягчения.

Введение в состав битумов относительно небольших количеств (2–3 мас%) полибутадиенов СПБ и НПБ позволяет получать битумные композиции, обладающие требуемыми эластическими свойствами и более широким по сравнению с исходным битумом набором эксплуатационных характеристик, необходимых для изготовления качественного дорожного покрытия. Для модификации битумов целесообразно использовать высокомолекулярный 1,2-полибутадиен синдиотактического строения (СПБ), поскольку ПБВ на его основе характеризуются более высокими показателями по сравнению с битумными композициями, содержащими НПБ.

Одним из способов улучшения свойств ПБВ, в частности таких показателей, как растяжимость и температура хрупкости, является введение в состав битумной композиции низкомолекулярных пластификаторов – углеводородных растворителей и масел [2].

Изучено влияние ароматического растворителя ПН-6 (ТУ 38.101121 7–89) и индустриального масла марки И-40А (ГОСТ 20799–88) на свойства ПБВ, содержащего в качестве полимерного модификатора СПБ (3 мас%). Установлено, что введение указанных углеводородов (6% от массы битума) приводит к заметному изменению характеристик полимерно-битумной композиции (табл. 2, рис. 1). С точки зрения улучшения эксплуатационных свойств ПБВ более эффективным оказалось применение в качестве пластифицирующего агента индустриального масла И-40А. Так, введение последнего в состав полимерно-битумной композиции, содержащей СПБ, позволяет увеличить значение пенетрации в 2,2 раза (при 0°С). Кроме того, наблюдается увеличение растяжимости при 25 и 0°С соответственно на 30 и 62% и понижение температуры хрупкости ПБВ на 8,1°С (табл. 2, рис. 1). Эффект, по-видимому, обусловлен ослаблением межмолекулярного взаимодействия в полимернобитумной системе под действием неполяр-

ных молекул углеводородов, входящих в состав индустриального масла.

Совместное использование СПБ и масла И-40А не только понижает температуру хрупкости, но и одновременно повышает температуру размягчения битумной композиции (табл. 2). Поэтому температурный интервал работоспособности битумного вяжущего (интервал между температурами размягчения и хрупкости –  $I_p$ ) существенно возрастает и достигает 92°С, т.е. увеличивается более чем на 20°С по сравнению со значением  $I_p$  для исходного битума (рис. 2).

### Выводы

1. Эксплуатационные свойства дорожных битумов могут быть существенно улучшены за счет введения в их состав высокомолекулярного синдиотактического 1,2-полибутадиена.
2. Совместное использование в составе ПБВ синдиотактического 1,2-полибутадиена и индустриального масла И-40А увеличивает температурный интервал его работоспособности по сравнению с исходным битумом более чем на 20°С.
3. Полимерно-битумные композиции на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена могут быть рекомендованы для практического использования в дорожном строительстве.

### Список литературы

- [1] Басурманова И.В., Гофман Л.М. // Автомобильные дороги: Информационный сборник. Информавтодор, 1996. Вып. 1. С. 1–9.
- [2] Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства // Автомобильные дороги: Обзорная информация. Информавтодор, 2002. Вып. 4. С. 112.
- [3] Гольц М. // Автомобильные дороги. 1998. Вып. 7. С. 12.
- [4] Пат. 2177008, РФ. Способ получения синдиотактического 1,2-полибутадиена. МКИ<sup>5</sup> C08F136/06, C08F36/06, C08F36/04, C08F4/70.
- [5] Глазырин А.Б., Шелудченко А.В., Забористов В.Н., Абдуллин М.И. // Пластические массы. 2005. № 8. С. 13–15.
- [6] ОСТ 218.010–98. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блок-сополимеров типа СБС. Технические условия.
- [7] ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия.