

УДК 678.05

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО БИТУМА

Проведены исследования процесса модификации нефтяного битума резиновой крошкой, полученной при измельчении изношенных автомобильных шин. Оценены физико-механические характеристики получаемой резинобитумной композиции и кинетические параметры процесса модификации нефтяных битумов. Как показали исследования, степень набухания возрастает с увеличением размера крошки, причем оптимум набухания для крошки большего размера достигается значительно быстрее. В процессе термодеструкции резиновой крошки ее пространственная структура частично разрушается. Процесс разрушения пространственной сетчатой структуры облегчается набуханием резины в легких низкомолекулярных фракциях битума.

Анализ процесса модификации битума резиновой крошкой показал, что в битумно-резиновой композиции можно использовать резиновую крошку различных размеров.

Ключевые слова: резиновая крошка, модификация нефтяного битума, физико-механические характеристики.

Для цитирования: Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Влияние резиновой крошки на свойства нефтяного битума // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 172–175.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF RUBBER CRUSH ON THE PROPERTIES OF OIL BITUMEN

Investigations of the process of modification of petroleum bitumen with rubber crumb obtained when grinding of worn-out automobile tires have been carried out. The physical and mechanical characteristics of the obtained rubber-bitumen composition and the kinetic parameters of the process of modification of petroleum bitumen were evaluated. Studies have shown the degree of swelling increases with an increase in the size of the crumb, and the optimum of swelling for larger crumb is reached much faster. In the process of thermal destruction of crumb rubber, its spatial structure is partially destroyed. The process of destruction of the spatial network structure is facilitated by swelling of rubber in light low molecular weight bitumen fractions.

An analysis of the process of modifying bitumen with crumb rubber showed that rubber crumb of various sizes can be used in a bitumen-rubber composition.

Key words: rubber crumb, modification of petroleum bitumen, physical and mechanical characteristics.

For citation: Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Influence of rubber crush on the properties of oil bitumen. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 172–175 (In Russian).

Введение. Проблема рециклинга отработанных автомобильных покрышек в Республике Беларусь находится на ранней стадии разрешения. Нельзя утверждать, что этой проблемой в стране не занимаются, однако законодательство Республики Беларусь никак не поощряет промышленный рециклинг таких отходов.

Одним из способов промышленного рециклинга отходов шин является использование резиновой крошки в составе композиций на основе битумов. При этом резиновая крошка добавляется либо в битум для получения резинобитумного вяжущего, либо в сухую асфальтовую смесь [1, 2]. Как известно [3–5], опробованные в промышленности различные технологии с использованием резиновой крошки в композициях для ремонта и строительства дорог поло-

жительного результата не показали. Это доказывает необходимость проведения дополнительных исследований.

Анализ размеров резиновой крошки, выпускаемой в промышленности, показал, что в основном резиновая крошка выпускается размером до 1 мм, от 1 до 3 мм и 5–8 мм. Важно было установить, какая из фракций наиболее пригодна для получения резинобитумных композиций.

Основная часть. Целью работы является получение качественных дорожных покрытий путем разработки технологии повышения физико-механических показателей нефтяного дорожного битума за меньшее время с наименьшими энергозатратами.

Нами были проведены исследования процесса модификации нефтяного битума резино-

вой крошкой, полученной при измельчении изношенных автомобильных шин, оценка физико-механических характеристик получаемой резинобитумной композиции и кинетических параметров процесса модификации нефтяных битумов. Исследования проводились на битуме марки БНД 60/90. Физико-механические показатели битума и резинобитумных композиций определяли по ГОСТ 11501–78, ГОСТ 11505–75 и ГОСТ 11506–73. Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110–86. Физико-механические характеристики исходного битума и требования ГОСТ приведены в табл. 1.

Для приготовления композиции резиновая крошка смешивалась с битумом, который является матрицей, в количестве 6 мас. % При контакте с битумом протекают два процесса:

- набухание, сопровождающееся увеличением массы крошки;
- вымывание растворимых в среде ингредиентов с уменьшением массы крошки.

Одновременно с процессом набухания при производстве резинобитумной композиции идет процесс термодеструкции резиновой крошки в среде битума.

Таблица 1

Физико-механические свойства битума

Наименование	Пенетрация при температуре 25°C, 0,1 мм	Температура размягчения по кольцу и шару, T, °C, не ниже	Растяжимость при температуре 25°C, Д, см, не менее
Требования ГОСТ 22245–90	61–90	47	55
Битум БНД 60/90	88	48	57

Степень и скорость этих процессов определяются температурой и продолжительностью процесса смешения. Температура процесса ограничивается максимальной температурой переработки битума, которая для дорожного битума составляет 160°C. Действие более высоких температур в течение длительного времени приводит к деградации битума. С другой стороны, температура процесса модификации определяется значениями, необходимыми для термодеструкции резиновой крошки. Процесс диспергирования резиновой крошки в битуме идет в две стадии: первая стадия – набухание резиновой крошки в битуме, вторая – деструкция.

Степень набухания и степень деструкции определяли с помощью ацетонового и хлороформного экстракта по стандартной методике. В связи с тем что битум – сложная коллоидная

система, необходимо провести предварительную экстракцию в ацетоне для исключения всех низкомолекулярных фракций, участвующих в процессе набухания (табл. 2, 3).

Таблица 2

Зависимость степени набухания композиции от размера крошки

Размер крошки, мм	Степень набухания, % / время набухания, ч			
До 1,0	8 / 0,5	18 / 1	31 / 2	48 / 3
1,0–3,0	35 / 0,5	38 / 1	41 / 2	48 / 3
5,0–8,0	41 / 0,5	45 / 1	48 / 2	48 / 3

Как показали исследования, степень набухания возрастает с увеличением размера крошки, причем оптимум набухания для крошки большего размера достигается значительно быстрее.

Полученные зависимости укладываются в общую теорию набухания полимеров и объясняются следующими причинами:

– ограничением набухания является то, что между молекулами резиновой крошки существуют поперечные химические связи, так как полимер имеет сетчатое строение и это не позволяет макромолекулам оторваться и перейти в битум. В результате увеличения объема крошки при набухании в пространственной сетке появляются напряжения, что и приводит к прекращению набухания;

– причиной прекращения набухания является наличие в резиновой крошке молекул технического углерода, которые выступают в роли барьера на пути молекул битума.

Таблица 3

Зависимость степени деструкции композиции от размера крошки

Размер крошки, мм	Степень деструкции, % / время набухания, ч			
До 1,0	13 / 0,5	17 / 1	18 / 2	18 / 3
1,0–3,0	20 / 0,5	24 / 1	25 / 2	25 / 3
5,0–8,0	20 / 0,5	25 / 1	25 / 2	25 / 3

В процессе термодеструкции резиновой крошки ее пространственная структура частично разрушается. Разрыв пространственной сетки при термодеструкции происходит как по связям –S–S–, –C–S–, так и в основных молекулярных цепях по связям –C–C–. Процесс разрушения пространственной сетчатой структуры облегчается набуханием резины в легких низкомолекулярных фракциях битума.

Известно, что битум окисляется под действием температуры, при которой идет процесс, т. е. происходит его термическое старение, однако как показал анализ физико-механических показателей битумно-резиновой композиции (БРК) (табл. 4), введение в его состав резиновой крошки, полученной при измельчении изношенных шин, замедляет этот процесс за счет содержащихся в крошке стабилизаторов.

При изучении БРК наблюдалась стабильность физико-механических показателей, следовательно, использование резиновой крошки различных размеров не влияет на однородность композиций.

Таблица 4

**Физико-механические показатели
резино-битумных композиций
при смешении крошки в течение 2 ч**

Размер крошки, мм	Показатели			
	Пенетрация при температуре 25°C, 0,1 мм	Температура размягчения по кольцу и шару, T, °C	Растяжимость при температуре 25°C, Д, см	Эластичность по отскоку при температуре 25°C, Э, %
До 1,0	88	52	8,5	40
1,0–3,0	78	52	6	30
5,0–8,0	70	52	5	20

Как видно использование различных фракций резиновой крошки практически не влияет на комплекс физико-механических свойств битума. Однако использование резиновой крошки размером 5–8 мм в составе БРК позволяет получить достаточно высокие показатели температуры размягчения, эластичности и растяжимости при одинаковом времени смешения. Это обусловлено более высоким содержанием в битуме макромолекул каучука. Битум ослабляет межмолекулярные силы в резиновой крошке, действующие между частицами теуглерода и между частицами каучука и теуглерода. Все это приводит к увеличению подвижности элементов структуры и тем самым способствует изменению физико-механических показателей композиции в целом.

Кроме того, повысить физико-механические показатели можно при больших размерах резиновой крошки и за счет увеличения времени смешения, хотя это и не дает возможности полностью исключить термоокислительные процессы в битуме.

Использование резиновой крошки крупного фракционного помола экономически более вы-

годно и технологично, так как требует меньших энергозатрат и не нужно использование дополнительного оборудования, которое необходимо при получении более тонких фракций.

Использование крупной фракции резиновой крошки для модификации нефтяных битумов путем их диспергирования в среде битума будет облегчаться набуханием их в его масляных фракциях и напряжением макромолекул в набухшем каучуке, что позволит существенно повысить содержание в нем низкомолекулярных цепных молекул каучука.

Битумно-резиновые композиции, в отличие от битумов, обладают эластичностью, как и полимерно-битумные композиции, где полимер полностью растворяется в битуме. Зависимости показателя эластичности БРК приведены в табл. 4. Однако следует отметить, что введение резиновой крошки в битум существенно снижает растяжимость БРК при 25°C. Это приводит к уменьшению его пластичности и деформируемости. Падение растяжимости БРК в 2 раза по сравнению с исходным битумом отмечается уже за первый час смешения. Такое поведение битумно-резиновых композиций, вероятно, связано, во-первых, с адсорбцией резиновой крошкой масел из битума, во-вторых, с изменением структуры битума в результате длительного температурного воздействия, характеризующимся увеличением количества асфальтенов в его структуре. Возможно, в случае полного растворения резины в битуме растяжимость резинобитумной композиции не будет существенно отличаться от растяжимости битума. Но с другой стороны, повысить растяжимость резинобитумной композиции можно за счет уменьшения фракции резиновой крошки в конце цикла ее приготовления, а также за счет сокращения времени воздействия высоких температур при ее производстве.

Заключение. Таким образом, при смешении битума с резиновой крошкой при длительном воздействии высоких температур изменяется структура битума, характеризующаяся увеличением количества асфальтенов в нем, уменьшается термоокислительная деградация битума.

В то же время показатель растяжимости при 25°C для битумов, по современным представлениям, не является определяющим, так как не характеризует поведение битума при эксплуатации асфальтобетонных покрытий [3, 4].

Анализ процесса модификации битума резиновой крошкой показал, что в БРК можно использовать резиновую крошку различных размеров и, что особенно важно, размером более 5 мм, применение которой очень ограничено в настоящее время.

Список литературы

1. Turenne B. L'intégration de poudrette de pneus dans les bitumes routier // *Routes et transports*. 2000. Vol. 30. No. 1. P. 24–27.
2. Унгер Ф. Г., Эфа А. К., Цыро Л. В. Пиллюля от раковой опухоли битума // *Автомобильные дороги*. 1998. № 11. С. 22–23.
3. Future of reclaim rests in rubberized asphalt // *Rubber and plastics news*. 1981. Vol. 10, no. 23. P. 16–17.
4. Беляев П. С., Забавников М. В., Маликов О. Г., Волков Д. С. Исследование влияния резиновой крошки на физико-механические показатели нефтяного битума в процессе его модификации // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2005. Т. 11. № 4. С. 923–930.
5. Смеситель непрерывного действия для композиционных строительных материалов на основе нефтяных битумов: пат. 2247654 Российская Федерация, МПК 6 В29В7/34, В 29 К 95/0; заявл. 18.08.2003; опубл. 10.02.2005. Бюл. № 7. 6 с.

References

1. Turenne B. L'intégration de poudrette de pneus dans les bitumes routier. *Routes et transports*, 2000, vol. 30, no. 1, pp. 24–27 (In French).
2. Unger F. G., Efa A. K., Tsyro L. V. Bitumen cancer pill. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 1998, no. 11, pp. 22–23 (In Russian).
3. Future of reclaim rests in rubberized asphalt. *Rubber and plastics news*, 1981, vol. 10, no. 23, pp. 16–17.
4. Belyaev P. S., Zabavnikov M. V., Malikov O. G., Volkov D. S. Investigation of the effect of crumb rubber on the physical and mechanical properties of petroleum bitumen in the process of its modification. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta* [Bulletin of the Tambov State Technical University], 2005, vol. 11, no. 4, pp. 923–930 (In Russian).
5. Zabavnikov M. V., Belyaev P. S., Malikov O. G., Habarov S. N. *Smesitel' nepreryvnogo deystviya dlya kompozitsionnykh stroitel'nykh materialov na osnove neftyanykh bitumov* [Continuous mixer for composite building materials based on petroleum bitumen]. Patent RF, no. 2247654, 2003.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.r

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Professor of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.ru

Поступила 30.11.2020