

О. Н. Опанасенко, доцент Института общей и неорганической химии НАН Беларуси; Э. Т. Крутько, профессор;
 Е. Ф. Островская, мл. науч. сотрудник Института общей и неорганической химии НАН Беларуси;
 О. В. Лукша, мл. науч. сотрудник Института общей и неорганической химии НАН Беларуси;
 О. В. Щурко, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИТУМОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Influence of quantity of amine-type addition that improving adhesion of bitumen to the rock material on kinetics of achievement of plastic strength of the composite addition in bitumen on basis of epoxy resin and on structural-rheological characteristics of the bituminous-polymer composition has been studied. It was established that improvement of strength and viscoelastic properties of the bituminous-polymer composition is bound up with passing chemical reaction between the composite chemical addition and surfactant (amine-type adhesion addition) with formation three-dimensional cell in the bitumen structure. Formation of the structure in the bituminous-polymer composition on basis of epoxy resin regulates by temperature effect.

Введение. Одно из перспективных направлений повышения качества асфальтобетонов [1] – введение добавок олигомеров, которые, занимая промежуточное положение между полимерами и мономерами, имеют, как правило, жидкую консистенцию, что обеспечивает существенные технологические преимущества их использования по сравнению с полимерами [2, 3]. В связи с этим определенный интерес представляет использование эпоксидной смолы в качестве модификатора битума. Химическая реакция между эпоксидной смолой и отвердителем приводит к образованию трехмерной решетки в битуме. Битумополимерная композиция (БПК) после реакции полимеризации приобретает все свойства твердого тела, обладающего высокой когезией и обеспечивающего хорошее соединение с минеральными материалами. Однако применение этой композиции не дает возможность получить материалы с пластичными свойствами. Вследствие этого перспективным направлением является разработка комплексных вяжущих на основе битумов с пластифицирующими низкомолекулярными и структурирующими высокомолекулярными компонентами.

Целью работы является исследование влияния количества добавки аминного типа, усиливающей адгезию битума к минеральным материалам, на кинетику набора пластической прочности композиционной добавки в битум на основе эпоксидной смолы и структурно-реологические характеристики полученных битумополимерных композиций.

Основная часть. Объекты исследования. Для исследования использовали битум нефтяной дорожной марки БНД 90/130. Композиционная химическая добавка (КХД) в битум представляла собой смесь, состоящую из эпоксидно-диановой неотвержденной смолы марки ЭД-20 и пластификатора – смеси диоксановых спиртов и

их высококипящих эфиров при соотношении компонентов 1/3. В качестве отвердителя использовали присадку адгезионную аминного типа Белэм Д (ТУ РБ 190512898.001-2004).

Для проведения исследования были приготовлены образцы, состоящие из КХД и отвердителя при следующем весовом соотношении соответственно: 20 : 1 (образец № 1); 20 : 3 (образец № 2); 20 : 5 (образец № 3).

С целью исследования структурно-реологических свойств БПК были приготовлены образцы битума, модифицированного КХД и отвердителем. В битум при $T = 100^\circ\text{C}$ вводили в необходимом количестве отвердитель, перемешивали и добавляли КХД. Для равномерного распределения компонентов по всему объему БПК нагревали до $T = 110^\circ\text{C}$ и перемешивали в течение 10 мин. Было получено 4 образца: БПК1 – без отвердителя; БПК2, БПК3 и БПК4 на основе образцов № 1–3 соответственно.

Методы испытаний. Измерения объемной плотности образцов, характеризующей степень их отверждения, проводились с использованием пенетрационного конуса на полностью автоматическом компьютеризированном приборе «Процессор-тензиометр К100 МК2» (рис. 1) фирмы «Gruss» (Германия). Регистрация данных и расчет производился с использованием программного обеспечения LabDesk™.

Сущность метода пенетрации заключается в определении силы, затраченной на проникновение конуса с известными параметрами (длина, диаметр, угол наклона и вес) в исследуемый образец, как функции глубины погружения.

Структурно-реологические свойства БПК изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием коаксиального цилиндрического измерительного устройства Searle, принцип которого основан на измерении вязкости материала, помещенного в кольцевую щель, образующуюся между двумя коаксиаль-

ными цилиндрами. Исследования структурно-реологических параметров БПК проводили при температурах 25 и 50°C.



Рис. 1. Процессор-тензиометр K100 МК2

Результаты и их обсуждение. Важнейшей механической характеристикой дисперсных структур является прочность – способность сопротивляться разрушению под действием приложенных механических напряжений. Анализируя графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу для погружения его в систему, от глубины погружения конуса (рис. 2–4), можно сделать вывод о том, что прогрев в течение 30 мин при 50°C практически не влияет на изменение прочностных характеристик исследуемых образцов.

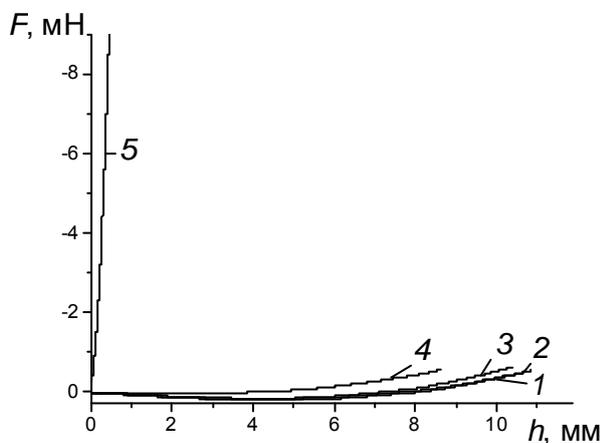


Рис. 2. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 1:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

Для образца № 1 (рис. 2) формирование структуры наблюдается только через трое суток после его приготовления, в то время как образец № 2 начинает интенсивно набирать прочность уже через сутки (рис. 3).

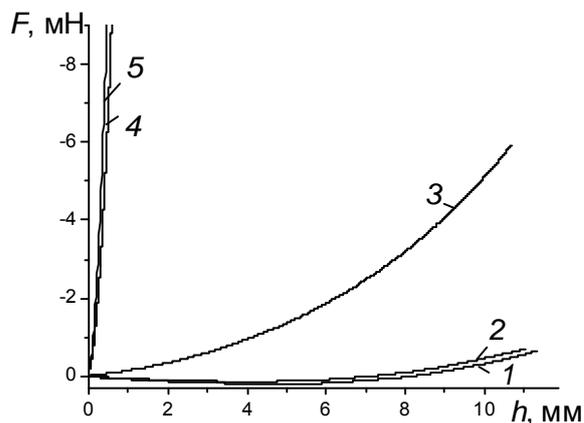


Рис. 3. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 2:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

В образце № 3 нарастание когезионной прочности происходит очень медленно, и значительных изменений прочностных характеристик с течением времени и после прогрева не наблюдается (рис. 4).

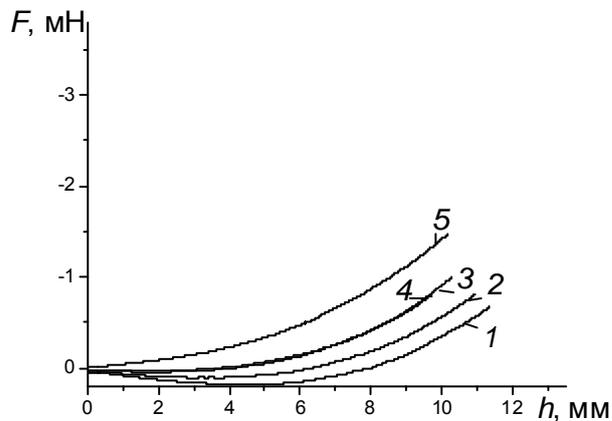


Рис. 4. Графики зависимости усилия, прилагаемого к конусу, от глубины его погружения для образца № 3:
1 – после приготовления образца;
2 – после прогрева при 50°C в течение 30 мин;
3 – через сутки после приготовления;
4 – после прогрева при 130°C в течение 10 мин;
5 – через 3 сут после приготовления

Величина пластической прочности образцов рассчитана по формуле

$$P_m = K_\phi M / h^2,$$

где K_ϕ – коэффициент пропорциональности, учитывающий величину угла при вершине конуса ($K_\phi = 1,109 \cdot 10^4$ для конуса $\phi = 30^\circ$); M – нагрузка, г; h – глубина погружения конуса, мм.

Значения пластической прочности образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения пластической прочности образцов

Измерение	Пластическая прочность, Н/м ²		
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
После приготовления	5	6	6
После прогрева при 50°C	5	6	8
Через сутки после приготовления	6	59	10
После прогрева при 130°C	8	20 284	10
Через 3 суток после приготовления	15 839	31 277	16

Как видно из представленных данных, в образце № 3 значительных структурных изменений не наблюдается. Пластическая прочность образца № 2 через сутки увеличилась в 10 раз, а после прогрева при 130°C он приобрел характеристики твердого тела, в то время как в образце № 1 сформировалась прочная структура лишь через трое суток. Таким образом, образец № 2 характеризуется наиболее интенсивным набором когезионной прочности, причем формирование структуры можно регулировать температурным воздействием.

Основные технологические и эксплуатационные свойства битумных материалов определяются, прежде всего, совокупностью их структурно-механических свойств, прочностью структуры и условиями разрушения ее в потоке [4, 5]. Поэтому для получения БПК с оптимальными прочностными и вязкоупругими свойствами необходимо знать механизм образования и разрушения в них структур в зависимости от состава композиционной химической добавки и величины приложенных сил. В связи с этим представляется необходимым провести исследование БПК с использованием методов реологии.

В табл. 2 приведены значения структурно-реологических параметров БПК, определенные при $T = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 2

Структурно-реологические параметры БПК при 25°C

Образец	$P_{k1}, 10^{-1}$ Па	$P_{k2}, 10^{-1}$ Па	$P_m, 10^{-1}$ Па
БПК1	2080,52	3000	7201,8
БПК2	2080,52	3750	7201,8
БПК3	2240,56	3850	7201,8
БПК4	2240,56	4500	7201,8

На основании анализа данных показано, что использование в составе композиционной химической добавки отвердителя в количестве 3 и 5% способствует увеличению значения статического предела упругости (P_{k1}) в 1,1 раза по сравнению с этим значением для образца, не содержащего в своем составе отвердителя (БПК1). Этот факт свидетельствует о том, что трехмерная структура, образовавшаяся в композициях БПК3 и БПК4, характеризуется максимальной когезионной прочностью. Установлено, что с повышением содержания отвердителя в БПК наблюдается увеличение условного динамического предела текучести (P_{k2}). Наиболее оптимальными упругопластичными свойствами обладает образец БПК4. Все исследуемые образцы, независимо от соотношения компонентов, обладают одинаковым пределом прочности (P_m), при котором наступает разрушение системы.

Значения динамической вязкости при $T = 25^\circ\text{C}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения динамической вязкости БПК при 25°C

Образец	$\eta^0, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\eta_{\min}, \text{мПа}\cdot\text{с}$
БПК1	1 248 062	720 180
БПК2	1 248 062	800 200
БПК3	1 344 067	800 200
БПК4	1 344 067	800 200

Показано, что максимальное увеличение значений вязкости практически неразрушенной структуры наблюдается для образцов БПК3 и БПК4, содержащих в своем составе 3 и 5% отвердителя соответственно.

Значения структурно-реологических параметров БПК, определенные при 50°C, приведены в табл. 4.

Анализ данных показал, что при указанной температуре для всех исследуемых образцов показатель P_{k1} одинаков, т. е. оценить влияние отвердителя на когезионную прочность битума не представляется возможным.

Таблица 4

Структурно-реологические параметры БПК при 50°C

Образец	$P_{k1}, 10^{-1}$ Па	$P_{k2}, 10^{-1}$ Па	$P_m, 10^{-1}$ Па
БПК1	64,32	–	5453,6
БПК2	64,32	1500	7218
БПК3	64,32	2700	7218
БПК4	64,32	2300	7218

Экспериментальное определение величин P_{k2} , характеризующих упругопластичные свойства БПК, выявило различие между

исследуемыми композициями. Установлено, что рост упругопластических свойств при увеличении напряжения сдвига наблюдается для образца, содержащего в своем составе 3% отвердителя (БПК3). Образцы, в составе которых присутствует отвердитель, обладают одинаковым пределом прочности (P_m) и разрушаются при меньших скоростях сдвига по сравнению с образцом БПК1.

В табл. 5 приведены значения динамической вязкости БПК при 50°C.

Таблица 5
Показатели вязкости БПК при 50°C

Образец	η_0 , мПа·с	η^* , мПа·с	η_{min} , мПа·с
БПК1	38 584,28	25 500	20 198,52
БПК2	38 584,28	20 000	9 901,23
БПК3	38 584,28	35 000	26 673,33
БПК4	38 584,28	23 500	29 703,70

Показано, что все исследуемые образцы, независимо от соотношения компонентов, обладают одинаковым значением наибольшей вязкости практически не разрушенной структуры (η_0). Значение наибольшей пластической вязкости (η^*) образцов увеличивается с повышением содержания отвердителя, достигая своего максимального значения для образца БПК4. Этот показатель в 1,4 раза выше значения η^* для БПК1.

В целом проведенные исследования показали, что оптимальными структурно-реологическими свойствами характеризуются БПК, в составе которых присутствует отвердитель. Повышение

прочностных и вязкоупругих свойств БПК объясняется протеканием химической реакции между композиционной добавкой и поверхностно-активным веществом с образованием трехмерной решетки. Наиболее оптимальными характеристиками обладает образец БПК3.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние различных концентраций отвердителя, в качестве которого использовали присадку адгезионную аминного типа Белэм Д, на процессы структурообразования в композиционной добавке на основе эпоксидной смолы и структурно-реологические характеристики полимербитумных композиций.

Литература

1. Бонченко, Г. А. Асфальтобетон. Сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером / Г. А. Бонченко. – М.: Машиностроение, 1994. – 242 с.
2. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. – Л.: Химия, 1976. – 288 с.
3. Розенталь, Д. А. Модификация битума полимерными добавками / Д. А. Розенталь, В. И. Куценко, Е. П. Мирошников // Строительные материалы. – 1995. – № 9. – С. 23.
4. Вязкость полимербитумных вяжущих / А. Г. Филипова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 832–836.
5. Руденская, И. М. Реологические свойства битумов / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – М.: Высшая школа, 1967. – 118 с.