

Специфика топологии СБС-полимеров, проявляющаяся при модификации битумных вяжущих

П.А. Дужий¹, Л.Р. Люсова¹, С.В. Чернышов¹, В.Е. Николаевский², Д.Ю.
Небратенко²

¹МИРЭА-Российский технологический университет, Москва

²Российский университет транспорта, Москва

Аннотация: В ходе работы проведено исследование физико-механических свойств, а также структурно-реологических показателей смесевых композиций на основе битумов нефтяных дорожных вяжущих (БНД 100/130) и трех новых марок бутадиен-стирольных термоэластопластов (СБС-полимеров KRATON 0243, KRATON 0246, KRATON 1192) различного состава и строения. Показано влияние топологии полимерного модификатора на свойства итоговых смесевых битумно-полимерных композиций. Установлено, что изменение состава полимера влияет на весь комплекс технических, технологических и эксплуатационных показателей полимерно-битумных вяжущих. Так, наличие 75% диблочных структур в составе KRATON 0243 и 55% диблочных структур в составе KRATON 0246 существенно влияют как на пенетрацию, так и на дуктильность битумно-полимерных смесей при 0⁰С.

Ключевые слова: бутадиен-стирольные термоэластопласты различной топологии, битумы нефтяные дорожные вяжущие, битумы нефтяные дорожные вяжущие.

Введение

С момента первого промышленного синтеза бутадиен-стирольных термоэластопластов (СБС-полимеров) в конце 50-х годов прошлого столетия началось широкомасштабное апробирование указанного класса полимеров в качестве модифицирующего агента для широкого круга смесевых композиций [1]. Так, в 60-х годах 20 века в России были начаты комплексные исследования по изучению влияния бутадиен-стирольных термоэластопластов на свойства полимерно-битумных вяжущих, а уже в 1974 году сотрудником АО «Союздорнии» Л.М. Гохманом была защищена диссертационная работа по теме «Регулирование процессов структурообразования и свойств дорожных битумов добавками дивинил-стирольных термоэластопластов», положившая начало нормирования требований к СБС-модифицированным битумным вяжущим [2].

Однако доступной на тот момент для применения в качестве битумного модификатора являлась только одна, и то редко выпускаемая на АО «Воронежский завод синтетического каучука», марка линейного бутадиен-стирольного термоэластопласта ДСТ-30-01 [3]. Она характеризовалась тем, что при синтезе полибутадиенового блока полимеризация шла по механизму 1,4 и двойная связь сохранялась в основной цепи. При этом количество стирольных мономеров в среднем соответствовало оптимальному соотношению 30/70, но колебалось в достаточно широких пределах от 27 до 32 % масс. Процентное содержание диблочных структур, то есть степень завершенности синтеза трехблочного сополимера, в товарных паспортах не отражалась.

На текущий момент мировая и отечественная наука все активнее предлагают дорожному сообществу новые марки СБС-полимеры иного состава. Так, известны не только просто марки линейного или радиального строения, но и марки с широким спектром значений показателя текучести расплава (ПТР), марки 1,2 и 1,4 присоединения, марки с повышенным, средним и низким содержанием диблочных компонентов, марки с широким и узким молекулярно-массовым распределением и т.д. и т.п. При этом наибольший интерес при модификации высоковязких битумных материалов вызывают марки СБС-полимеров, улучшающие итоговые эксплуатационные свойства, но не изменяющие существенным образом технологические показатели смесевых полимерно-битумных композиций.

Поскольку устройство автомобильных дорог всегда осуществляется на открытых пространствах, то в ходе эксплуатации характерно протекание поверхностных окислительных и термоокислительных процессов, для замедления которых может быть полезно использование антиоксидантов и УФ-противостарителей. В литературе рассмотрено применение различных антиоксидантов, в том числе фосфитов, фенолов и соединений цинка.

Считается, что они работают на удаление свободных радикалов или разложения гидропероксидных соединений, возникающих в процессе окисления [4-6]. Показано, что в лабораторных условиях антиоксиданты способствуют снижению переокисления битумов и полимеров. Однако, использование твердофазных УФ-противостарителей может вызвать проблемы при их введении в состав вяжущего, поскольку крайне сложно добиться равномерного распределения в высоковязкой битумной среде даже мелкодисперсного компонента в твердом виде. Более того, в случае агломерации твердых частиц велика вероятность уменьшения диаметра отверстий форсунок, используемых при впрыске вяжущего при изготовлении асфальтобетонной смеси. При этом, необходимо помнить о высокой стоимости антиоксидантов, что существенно ограничивает их широкомасштабное использование дорожной отраслью [7, 8].

Поэтому представляло интерес провести сравнительное исследование поведения нескольких новых марок СБС-полимеров, уже производимых крупнотоннажно, с целью последующего изучения поведения битумно-полимерных композиций на их основе, поскольку понимание свойств ингредиентов смеси позволит разработать оптимальный состав сложной многокомпонентной композиции, каковой являются асфальтобетонные смеси.

Объекты и методы исследования

Для проведения сравнительных испытаний использовались блоксополимеры стирол-бутадиен-стирол (СБС-полимеры) производства компании KRATON®: KRATON D0246 – линейной структуры с пониженным содержанием стирола, KRATON D 0243 – линейной структуры с повышенным содержанием диблочных структур, KRATON D 1192 – линейной структуры с повышенным содержанием дивинильных звеньев (табл. 1), опудренные аморфным SiO₂ [9-11].

Таблица № 1

Физико-механические показатели использованных линейных СБС-полимеров

№ п/п	Марка СБС KRATON®	Содерж. стирола, %	Содерж. диблока, %	Предел прочности, МПа	Отн. удл., %	Модуль 300%, МПа
1	D 0243	30	75	2	820	1,0
2	D 0246	26	55	2	880	2.9
3	D 1192	30	менее 10	33	1000	4,8

Уникальность СБС-полимеров состоит в их строении: полимер фактически представляет собой двухфазную систему, домены полистирола в которой образуют дисперсионную среду. Получающееся в результате синтеза распределение частиц дисперсной фазы (бутадиеновые звенья) узкое, а расстояние между ними имеет единственный максимум в области 25 нм [12-14].

Схематично строение макромолекул бутадиен-стирольных термоэластопластов, используемых в работе, представлено на рис.1.

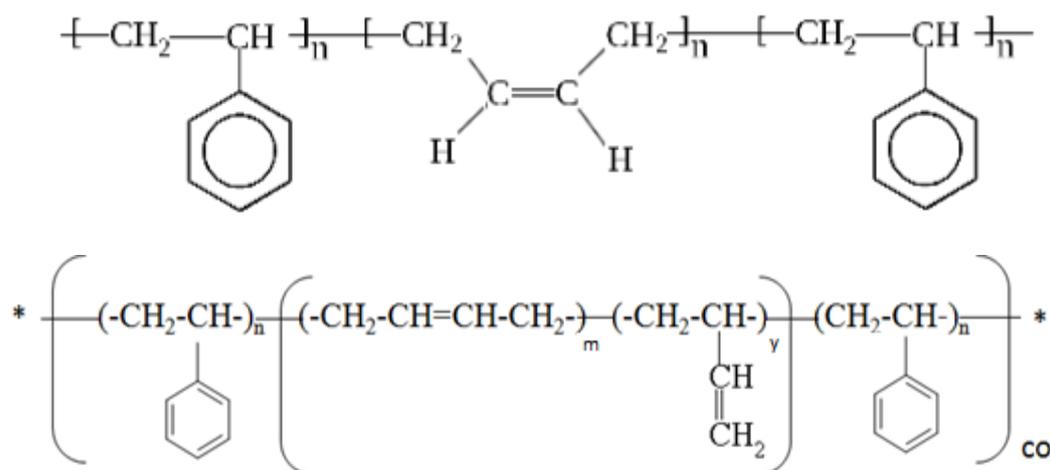


Рисунок 1. Структурные формулы макромолекул бутадиен-стирольных термоэластопластов: KRATON D0243 и KRATON D0246 (вверху, значения коэффициента n для разных марок отличаются), KRATON D1192 (внизу)

При таком существенном различии в строении, которое наблюдается у использованных в исследовании марок СБС-полимера, все они обладают близкими по виду ИК-спектрами (рис. 2).

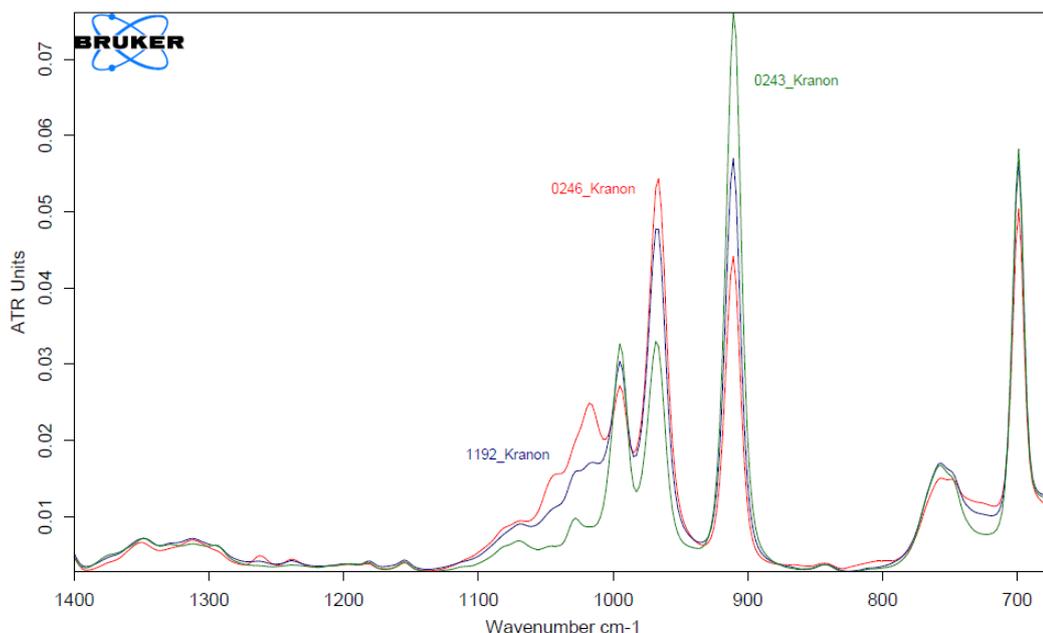


Рисунок 2. ИК-спектры СБС-полимеров, использованных в исследовании.

Как и ожидалось, спектр марки KRATON D 0243 с повышенным содержанием диблока отличается максимальной для исследованного набора марок полимеров интенсивностью при частоте 910 см^{-1} ; для марки KRATON D0246 с пониженным содержанием стирольных мономеров максимум спектральная линия достигает максимума при 965 см^{-1} ; линия спектра для марки KRATON D 1192 практически во всем диапазоне частот занимает промежуточное положение.

Прежде чем изучать влияние состава и строения СБС-полимеров на свойства битумно-полимерных композиций под действием УФ-излучения, было исследовано воздействие данного типа излучения непосредственно на СБС-полимеры разного состава и строения.

С указанной целью первоначально были изучены данные инфракрасной спектроскопии для исследуемых марок блок-сополимеров. При сравнении исходных ИК-спектров линейных марок сополимеров, а также сополимеров, подвергнутых в течение 20 часов УФ-облучения при длине волны 345 нм, эффект старения отслеживался по следующим показателям (рис.3):

- накопление до уровня детектирования поверхностных карбонильных групп в диапазоне 1740 см^{-1} при образовании лактона и эфиров карбоновых кислот;

- проявление окисленных участков центрального полибутадиенового блока СБС-полимеров (фиксируется пик поглощения при 1250 см^{-1});

- снижение полосы поглощения бутадиена при 970 см^{-1} и полистирола при 700 см^{-1} .

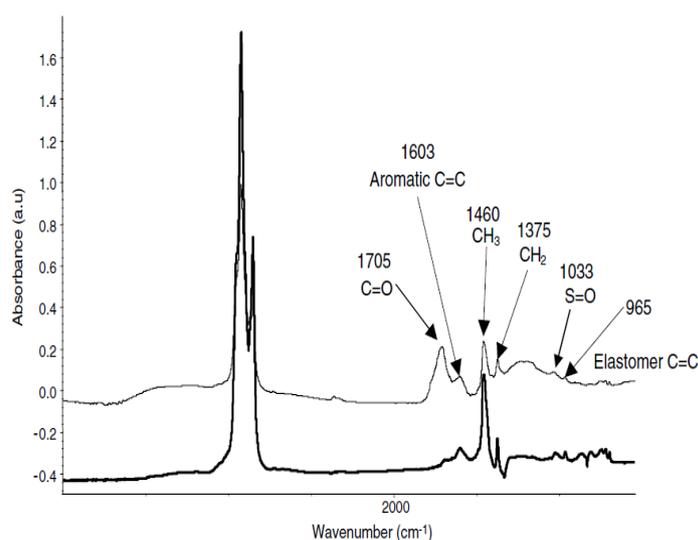


Рис. 3. ИК-спектр модифицированного СБС вяжущего до (нижняя кривая) и после 48 ч УФ-воздействия при 345 нм (верхняя кривая) [15].

В ходе оценки процесса старения по полученным спектрам вяжущих, содержащих СБС-полимеры, наиболее показательными являются изменения

двух характеристических полос: карбонильных связей С-О (с центром около 1700 см^{-1}) и двойных связей бутадиена С=C (с центром около 965 см^{-1}).

Отслеживание полосы поглощения С-О позволяет контролировать протекание процесса кислородного окисления всех, в том числе низкомолекулярных, компонентов связующего, а отслеживание полосы С=C позволяет отслеживать изменение состояния сополимерного компонента при модификации вяжущего за счет уменьшения его содержания, детектируемое по снижению интенсивности полосы поглощения, характерной для двойной связи. Традиционно процесс осуществляется либо путем определения площади под кривой для соответствующих зон, либо путем расчета структурных индексов, позволяющих минимизировать влияния внешних факторов, в том числе толщины исследуемого образца [15, 16].

Температурный режим проведения процесса ультрафиолетового облучения был выбран на уровне $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом термоокислительным старением битума и полимера можно было пренебречь.

На рисунке 4 представлено изменение индексов старения в ходе проведения УФ-обработки полимера в течении 15 часов на примере бутадиен-стирольного термоэластопласта марки Kraton D0246. Характер изменения состава СБС-полимеров при старении в ходе облучения представляет собой рост карбонильного индекса, что соответствует литературным данным [16, 17]. При этом индекс стирола остается практически постоянным.

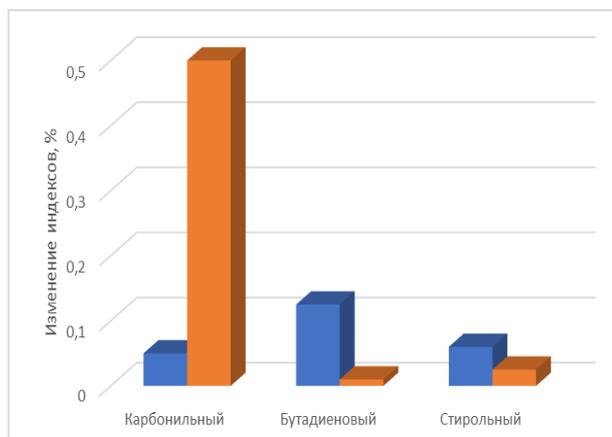


Рис. 4. Изменение индексов старения в ходе УФ-обработки полимера KRATON D0246: значения для исходного полимера слева, после УФ обработки – справа.

Технические и технологические показатели битумно-полимерных композиций, полученных с применением полимеров, подвергнутых в течение 15 часов ультрафиолетовому облучению с длиной волны 345 нм, представлены в таблице 3. В качестве пластификатора использовалось индустриальное масло И-20А.

Таблица № 3

Показатели модельных вяжущих

№ п/п	Наименование показателя	БНД 100/130 +3% СБС-полимера+3% масла		
		KRATON D-0243	KRATON D-0246	KRATON D-1192
1	Глубина проникания иглы, 0,1 мм, при 25 ⁰ С	103	76	70
2	Растяжимость, см, при 0 ⁰ С	6,3	11	106
3	Эластичность при 25 ⁰ С	82	89	93
4	Температура размягчения по кольцу и шару, ⁰ С	46	49	56
5	Температура хрупкости, ⁰ С	- 24	- 22	- 23

Таким образом показано, что изменение состава/структуры исследованных марок СБС-полимеров в ходе УФ-облучения практически не приводит к изменению основных технологических показателей дорожных вяжущих до уровня, не удовлетворяющего современным нормативным требованиям [18].

Литература

1. Southwick, J.G., Vonk, W.C. For rigidity plus elasticity: Styrenic block copolymers copolymers. // Chemical Engineering. 2002. № V. 109. С. pp.50-53.
2. Колбановская А. С., Гохман Л. М., Давыдова К. И. Регулирование процессов структурообразования нефтяных битумов добавками дивинилстирольного термоэластопласта // Коллоидный журнал. 1972. №т. XXXIV. № 4. С. 617-618.
3. Люсова Л.Р., Евтушенко В.Ю., Дорохова Т.Н., Небрятенко Д.Ю. Модификация битума бутадиен-стирольными ТЭП и их смесями // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2012. №4. С. 11-14.
4. Amit K., Priyadarsini K.I. Free radicals, oxidative stress and importance of antioxidants in human health // J Med Allied Sci . 2011. № 1(2). pp. 53–60.
5. Cíž M., Čížová H., Denev P., Kratchanova M., Slavov A., Lojek A. Different methods for control and comparison of the antioxidant properties of vegetables // Food Control. 2010. №21. pp. 518–523
6. Moein S., Moein M.R. New usage of a fluorometric method to assay antioxidant activity in plant extracts // Iran J Pharm Sci. 2012. №8(1). pp. 71–78.
7. Свиридова А. А., Ищенко А. А. Солнцезащитные средства. Классификация и механизм действия органических УФ фильтров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2006. № Т. 49. №11. С. 3-14.
8. Высоцкий М.М. Рыбина А.С., Савицкий В.В., Небрятенко Д.Ю. Модификация окисленного битума термопластичными эластомерами

различной топологии // Известия КГАСУ. 2024. №1(67). С. 14-22., DOI: 10.48612/NewsKSUAE/67.2, EDN: AGMZLQ

9. Техническая спецификация K0552 Europe 9/25/2019 на KRATON™ D0243 E Polymer.

10. Техническая спецификация K0622 Europe 9/25/2019 на KRATON™ D0246 E Polymer.

11. Техническая спецификация K0523Europe1/30/2020 на KRATON™ D1192E Polymer.

12. Чалых А.Е., Тимофеева В.Ф., Рябчикова Г.Г., Матвеев В.В., Алиев А.Д. Диффузия низкомолекулярных веществ в привитые бутадиен-стирольные блок-сополимеры и их структура // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 27. №11. С. 2297-2302.

13. Моисеев В. В. Термоэластопласты. М.: Химия, 1985. 184 с.

14. Drodny J.G. Handbook of thermoplastic elastomers. NY. Elsevier, 2014. p. 38.

15. Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J. Comparison by FTIR spectroscopy of different ageing techniques; application to road bitumens // Fuel. 2001. №80. pp. 483–488.

16. Mouillet V., Lamontagne J., Durrieu F., Planche J.P., Lapalu L. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers // Fuel. 2008. №87. pp. 1270–1280.

17. Тюкилина П. М., Гуреев А.А., Тыщенко В.А. Производство нефтяных дорожных битумов. М.: Недра. 2021. 501 с.

18. Рожков И. М., Харпаев А. В., Небратенко Д.Ю., Кретов В.А. Метод ABCD для определения низкотемпературных свойств ординарных и модифицированных вяжущих // Вестник СибАДИ. 2024. Т. 21. № 2. С. 324-340. DOI: 10.26518/2071-7296-2024-21-2-324-340.

References

1. Southwick J.G., Vonk W.C. Chemical Engineering. 2002. V. 109. pp. 50-53.
2. Kolbanovskaya A. S., Gokhman L. M., Davydova K. I. Kolloidnyj zhurnal, 1972. Vol. XXXIV. № 4. pp. 617-618.
3. Lyusova L.R., Yevtushenko V.Yu., Dorokhova T.N., Nebratenko D.Yu. Mir nefteproduktov. Vestnik neftejnyh kompanij. 2012. №4. pp. 11-14.
4. Amit K., Priyadarsini K.I. J. Med Allied. Sci 2011. 1(2). pp. 53–60.
5. Číž M., Čížová H., Denev P., Kratchanova M., Slavov A., Lojek A. Food Control. 2010. №21. pp.518–523.
6. Moein S., Moein M.R. Iran J Pharm Sci 2012. №8(1). pp.71–78.
7. Sviridova A. A., Ishchenko A. A. Izvestija VUZov. Himija i himicheskaja tehnologija. 2006. Vol. 49. №11. pp. 3-14.
8. Vysotsky M.M. Rybina A.S., Savitsky V.V., Nebratenko D.Yu. Izvestija KGASU. 2024. №1(67). pp. 14-22. DOI: 10.48612/NewsKSUAE/67.2, EDN: AGMZLQ.
9. Technical Specification K0552 Europe on 9/25/2019 for KRATON™ D0243 E Polymer [Technical Specification K0552 Europe on 9/25/2019 for KRATON™ D0243 E Polymer].
10. Technical Specification K0622 Europe 9/25/2019 for the KRATON™ D0246 E Polymer [Technical Specification K0622 Europe 9/25/2019 for the KRATON™ D0246 E Polymer].
11. Technical Specification K0523Europe1/30/2020 for KRATON™ D1192E Polymer [Technical Specification K0523Europe1/30/2020 for KRATON™ D1192E Polymer].
12. Chalykh A.E., Timofeeva V.F., Ryabchikova G.G., Matveev V.V., Aliev A.D. Vysokomolekuljarnye soedinenija. 1986. T. 27. №11. pp. 2297-2302.



13. Moiseev V.V. Termojelastoplasty [Thermoplastic elastomers]. M.: Chemistry. 1985. 184 p.
14. Drodny J.G. Handbook of thermoplastic elastomers. Elsevier. 2014. 381 p.
15. Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J. Fuel. 2001. №80. pp. 483–488.
16. Mouillet V., Lamontagne J., Durrieu F., Planche J.P., Lapalu L. Fuel. 2008. №87. pp. 1270–1280.
17. Tyukilina P.M., Gureev A.A., Tyshchenko V.A. Proizvodstvo neftjanyh dorozhnyh bitumov [Production of petroleum road bitumen]. M. Nedra, 2021. 501 p.
18. Rozhkov I.M., Khapaev A.V., Nebratenko D. Yu., Kretov V.A. Vestnik SibADI. 2024. Vol. 21. № 2. pp. 324-340. DOI: 10.26518/2071-7296-2024-21-2-324-340.

Дата поступления: 2.05.2024

Дата публикации: 26.06.2024