

На правах рукописи

Чечулин Дмитрий Валентинович

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ**

Специальность 05.17.06 -

Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Саратов 2004

Работа выполнена в Саратовском государственном техническом университете

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Артеменко Серафима Ефимовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Демахин Анатолий Григорьевич
кандидат технических наук, доцент
Шошин Евгений Александрович

Ведущая организация: ФГУП «Саратовский НИИ полимеров»,
г. Саратов

Защита состоится " 29 " декабря 2004 года в 13 час, в ауд. 237 на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 413100 Саратовская обл. г. Энгельс, пл. Свободы, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77).

Отзыв на автореферат просим направлять по адресу: 410054 г. Саратов, ул. Политехническая 77, Саратовский государственный технический университет.

Автореферат разослан 26 ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время отсутствуют эффективные технологии полимербитумных вяжущих, являющихся основой высококачественного дорожного строительства. Вместе с тем обеспечение морозо- и теплоустойчивой конструкции дороги приоритетно. Добиться соответствия высоким требованиям стандартов можно только при использовании современных полимерных композиционных материалов и технологий.

Важнейшим составляющим дорожного покрытия является битумное вяжущее, от качества которого зависят технические и эксплуатационные характеристики автомобильных дорог.

Сокращение сроков службы дорожного покрытия определяется, в частности, образованием структурных дефектов при пониженных температурах вследствие резкого снижения эластичности битумного вяжущего. При отрицательных температурах битум становится хрупким, и воздействие интенсивных колесных нагрузок на дорожное покрытие приводит к образованию трещин и других дефектов поверхности, количество и глубина которых при заполнении водой и последующем замораживании - оттаивании лавинообразно возрастают. При повышении температуры увеличивается пластичность дорожного полотна, возрастает газовыделение. В результате протекания этих процессов происходит быстрое разрушение дорожного покрытия, приводящее в итоге к необходимости ежегодного проведения дорогостоящего ремонта.

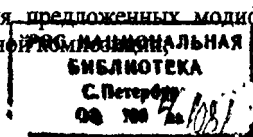
Цель диссертационной работы - разработка технологии композиционных материалов - модифицированных полимербитумных вяжущих.

Для достижения поставленной цели в **задачи исследования** входило:

- изучение влияния модифицирующих добавок на свойства полимербитумного вяжущего (ПБВ);
- изучение влияния рецептуры и технологических особенностей различных способов введения модификаторов на характеристики ПБВ с целью их направленного регулирования;
- построение математической модели полимербитумного вяжущего на основе промышленных битумов марки БНД и предложенных модификаторов.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- установлены общие закономерности процесса структурообразования полимербитумного вяжущего на основе нефтяных дорожных битумов и полимерных модификаторов. Доказана возможность направленного регулирования свойств вяжущего путем введения добавок, что позволяет управлять процессом структурообразования;
- доказана эффективность модифицирующих добавок - кубового остатка, ацетатных волокон - техногенных отходов промышленных предприятий для регулирования свойств получаемого полимербитумного вяжущего;
- установлен механизм взаимодействия предложенных модифицирующих добавок в составе полимербитумной композиции.



- создана математическая модель ПБВ на примере композиции состава нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90 - каучук СКЭПТ 50 ДЦПД - кубовый остаток - отходы ацетатного волокна.

Практическая значимость работы:

- разработаны параметры и технология получения полимербитумного вяжущего на основе установленных закономерностей формирования структуры;
- доказана технико-экономическая целесообразность применения кубового остатка - многотоннажного отхода производства поликапроамида в качестве добавки в полимербитумное вяжущее, которая, в сочетании с другими модифицирующими добавками, повышает характеристики ПБВ, особенно в области низких температур, и позволяет снизить стоимость ПБВ и экологическую напряженность в регионе.

На защиту выносятся:

- эффективность применения модифицирующих добавок - кубового остатка, ацетатных волокон - техногенных отходов промышленных предприятий для регулирования свойств получаемого полимербитумного вяжущего;
- механизм взаимодействия предложенных модифицирующих добавок в составе полимербитумной композиции;
- математическая модель, использование которой позволяет направленно регулировать свойства полимербитумного вяжущего.

Достоверность результатов работы подтверждается применением комплекса современных независимых и взаимодополняющих методов: инфракрасной спектроскопии (ИКС), хромато-масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа (ТГА), стандартных методов испытания технологических характеристик.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях, в том числе: Международной конференции «Композит» (Саратов, 2001); Всероссийской конференции «Перспективы развития Волжского региона» (Тверь, 2001), Десятой международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2001), Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных городов», (Саратов, 2003); Международной конференции «Композит» (Саратов, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 научных трудов, в том числе 2 статьи в центральной печати и 7 статей в научных сборниках.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованной литературы.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту кандидату технических наук, доценту Саратовского государственного технического университета Арзамасцеву С.В. за помощь в работе над диссертацией.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В первой главе дан анализ современного состояния проблемы и перспективных направлений модификации нефтяных дорожных битумов и получения полимербитумного вяжущего; рассмотрены вопросы его использования при производстве асфальтобетона, а также перспективные направления высококачественного дорожного строительства; использования методов математического моделирования для решения задач оптимизации состава и технологических режимов получения композиционных материалов.

Во второй главе приведены объекты исследования, методы и методики проведения экспериментов.

Объектами исследования служили бутадиенстирольные каучуки марок СКС и СКМС, этиленпропиленовые каучуки марок СКЭПТ 50 ЭНБ и СКЭПТ 50 ДЦПД, кубовый остаток (КО) - отход полимеризации капролактама производства поликапроамидного волокна и ацетатное волокно - отход производства нетканого материала.

Свойства модифицированного вяжущего оценивались по основным показателям нефтяных дорожных битумов - дуктильности (растяжимости) при 0 и 25°С, пенетрации (глубине проникновения иглы в образец битума) при 0 и 25 С и температуре размягчения, определяемой по методике «кольцо и шар» (КиШ).

Основное содержание экспериментальной части работы

Глава 3. Влияние модифицирующих добавок и особенностей технологии на свойства полимербитумного вяжущего

Важнейшей составляющей асфальтобетона является битумное вяжущее, от качества которого зависят технические и эксплуатационные характеристики дорожного покрытия. Сокращение сроков службы дорожного полотна определяется, в частности, образованием структурных дефектов при пониженных температурах вследствие резкого снижения эластичности битумного вяжущего. Известно, что даже при применении в производстве асфальтобетона битумов марки БНД, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 22245-90, эксплуатационные характеристики и долговечность дорожного покрытия остаются крайне невысокими. До сих пор остаются нерешенными вопросы высококачественного дорожного строительства. Поэтому проблема использования для дорожного строительства более качественного полимербитумного вяжущего, получаемого модификацией промышленных битумов, является весьма актуальной.

Широкое использование выпускаемых промышленностью модификаторов нефтяных битумов сдерживается значительным удорожанием дорожного покрытия. Кроме того, в условиях значительного разброса характеристик нефтяных дорожных битумов, связанных с различием составов исходной нефти, способам и глубины переработки и рядом других технологических факторов, требуется использование комплексного модификатора, состоящего из нескольких компонентов. При этом дозирование каждого компонента комплексного модификатора должно производиться раз-

дельно в зависимости от требуемых характеристик полимербитумного вяжущего. Кроме того, компоненты комплексного модификатора должны быть недороги и недефицитны. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений решения проблемы модификации нефтяных дорожных битумов с экономической и экологической точек зрения является использование различных отходов химических производств, в первую очередь крупнотоннажных. В работах кафедры химической технологии Технологического института СГТУ показана эффективность использования в сочетании с различными видами промышленно выпускаемых каучуков таких отходов, как, в частности, кубовый остаток и ацетатное волокно.

Известно, что слабым местом всех битумов является значительное снижение дуктильности в области низких температур. Показано, что при введении в битум различных марок каучуков в качестве компонента, повышающего эластические свойства, наблюдается повышение растяжимости ПБВ, что особенно проявляется в области низких температур (рис. 1).

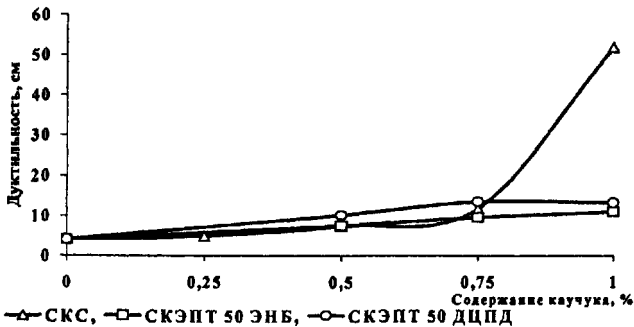


Рис. 1. Зависимость дуктильности ПБВ от содержания каучука при 0°C

Содержание каучука марки СКС в составе ПБВ более 0,75-1,0% оказывается достаточным для того, чтобы молекулы эластомера смогли в значительной степени оказать влияние на дуктильность композиции при 0°C, в отличие от этиленпропиленовых каучуков СКЭПТ-50 ЭНБ и СКЭПТ-50 ДЦПД, обладающих меньшей эластичностью.

Таблица 1

Зависимость характеристик ПБВ от вида и количества модификатора

Вид и количество модификатора, масс. %	Дуктильность, см 0°C/25°C	Пенетрация, x 0,1 мм 0°C/25°C	Температура размягчения по КиШ, °C
Исходный битум	4/более 100	24,0/60,0	50,0
0,25% СКС	4,8/более 100	27,0/77,0	47,5
0,5% СКС	7,1/более 100	29,0/73,0	48,0
0,75% СКС	8,6/более 100	21,0/85,0	48,0
1,0% СКС	52,7/более 100	35,0/91,0	48,0
1% СКМС	32,4/более 100	48,6/161,0	42,0
2% СКМС	48,2/более 100	55,3/147,3	42,0
3% СКМС	78,8/более 100	121,6/195,3	39,0

При введении в состав исходного битума каучука СКМС в количестве 1-3%, как и в случае с СКС, наблюдается повышение в 2,5 раза дуктильности при 0°С, пенетрации (пластичности) 1,2 - 2,5 раза при температурах 25°С и 0°С соответственно, и плавное снижение температуры размягчения по КиШ до 39 °С (табл. 1).

Для направленного регулирования свойств нефтяных битумов, используемых в дорожном строительстве, перспективным является использование в качестве добавки этиленпропиленовых каучуков марок СКЭПТ-50 ЭНБ и СКЭПТ-50 ДЦПД.

Показано, что введение в состав битума каучуков (табл. 2) приводит к увеличению дуктильности при 0°С в 2-3 раза. Одновременно с увеличением содержания каучука в системе происходит пропорциональное увеличение пенетрации и небольшое снижение температуры размягчения по КиШ в случае введения СКЭПТ-50 ЭНБ. В данном случае оптимальное количество вводимого в битум модификатора-каучука составляет 2%. Увеличение содержания вышеуказанного количества нецелесообразно, поскольку приводит к непропорциональному (по сравнению с улучшением свойств) удорожанию ПБВ.

Введение в состав нефтяных дорожных битумов марки БНД 60/90 кубового эффективно в сочетании с каучуками различной природы и позволяет повысить допустимый температурный интервал применения битумного вяжущего без ущерба для его эластических характеристик. Для этого использовали КО Энгельского предприятия по выпуску поликапроамидных волокон, а в качестве каучуков применяли выпускаемые промышленностью бутадienstирольный марки СКМС (аналог СКС) и этиленпропиленовые марок СКЭПТ 50 ЭНБ и СКЭПТ 50 ДЦПД. Выбор в качестве модификатора кубового остатка основывался также на предположении о возможности формирования пространственной трехмерной сетки за счет взаимодействия его реакционноспособных групп с функциональными группами битума

Таблица 2

Зависимость характеристик ПБВ от вида и количества вводимого каучука

Вид и количество модификатора, масс. %	Дуктильность, см 0°С/25°С	Пенетрация, х0,1мм 0°С/25°С	Температура размягчения по КиШ, °С
Исходный битум	4/более 100	24/60	50,0
0,5% СКЭПТ 50 ЭНБ	7,4/36,4	28/96	48,4
0,75% СКЭПТ 50 ЭНБ	9,5/49,3	34/81	49,0
1,0% СКЭПТ 50 ЭНБ	10,9/35,6	36/86	48,3
2,0% СКЭПТ 50 ЭНБ	11,5/45,7	90/139	48,0
3,0% СКЭПТ 50 ЭНБ	11,6/47,3	90/148	47,0
0,5% СКЭПТ 50 ДЦПД	10,1/63,4	28/70	52,2
0,75% СКЭПТ 50 ДЦПД	12,8/52,8	25/70	52,2
1,0% СКЭПТ 50 ДЦПД	9,3/71,3	28/80	52,2
2,0% СКЭПТ 50 ДЦПД	12,7/89,1	63/105	52,2
3,0% СКЭПТ 50 ДЦПД	13,2/93,6	72/150	49,0

Количество вводимого измельченного в шаровой мельнице кубового остатка варьировалось от 1 до 15% от массы полимербитумного вяжущего.

Анализ полученных данных свидетельствует, что при увеличении содержания кубового остатка с 1 до 15 масс. %, происходит значительное снижение дуктильности полимербитумного вяжущего с 90-100 см на исходном ПБВ до 18-24 см в случае содержания 15% кубового остатка при температуре испытания 25°C (рис. 2).

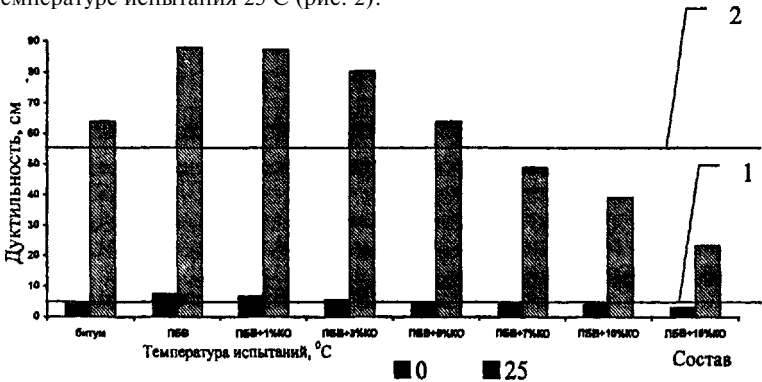


Рис.2. Зависимость дуктильности ПБВ (битум+2%) от количества введенного кубового остатка (1 - показатели дуктильности для битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90 при 0°C и 2 - при 25°C)

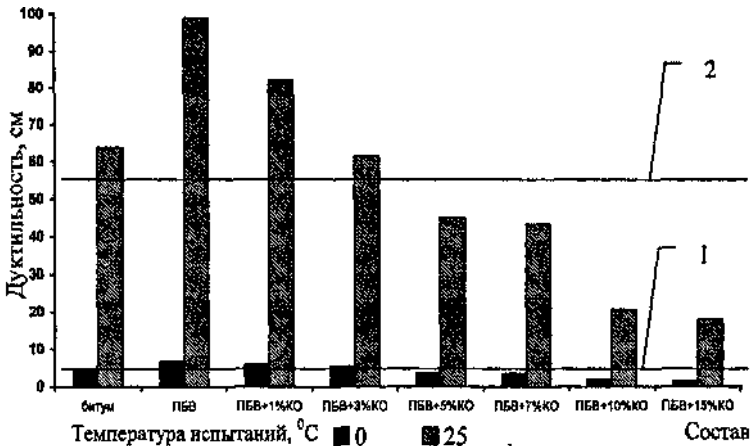


Рис.3. Зависимость дуктильности ПБВ (битум+2% СКЭПТ 50 ДЦПД) от количества введенного кубового остатка (1 - показатели дуктильности для битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90 при 0°C и 2 - при 25°C)

В случае ПБВ, модифицированного 2% каучука СКЭПТ 50 ДЦПД, снижение носит более резкий характер (рис. 3) по сравнению с композицией, модифицированной каучуком СКЭПТ 50 ЭНБ.

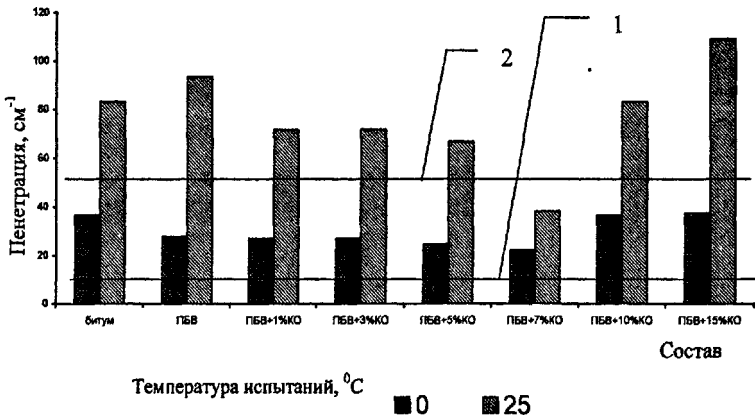


Рис.4. Зависимость пенетрации ПБВ (битум+2% СКЭПТ 50 ЭНБ) от количества введенного кубового остатка (1 -показатели дуктильности для битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90 при 0°С и 2 - при 25°С)

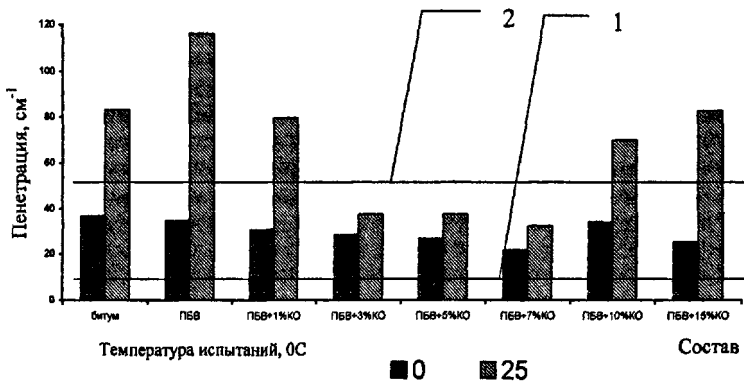


Рис.5. Зависимость пенетрации ПБВ (битум+2% СКЭПТ 50 ДЦПД) от количества введенного кубового остатка (1 -показатели дуктильности для битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90 при 0°С и 2 - при 25°С)

Изучение влияния кубового остатка на пластические свойства ПБВ показало, что увеличение содержания кубового остатка с 1 до 7% вызывает некоторое снижение пластических свойств, однако дальнейшее увеличение содержания до 10-15% приводит к повышению пластических свойств полимербитумной композиции (рис. 4-5). Это связано с тем, что при содержании кубового остатка 10-15% молекулы последнего, равномерно распределяясь по объему ПБВ, за счет их меньшего размера действуют как прослойка-пластификатор, увеличивая тем самым пластические свойства ПБВ при наложении механической нагрузки.

При введении в состав ПБВ кубового остатка температура размягчения по КиШ несколько повышается (рис. 6), оставаясь до 10% содержания кубового остатка не ниже температуры размягчения исходного битума.

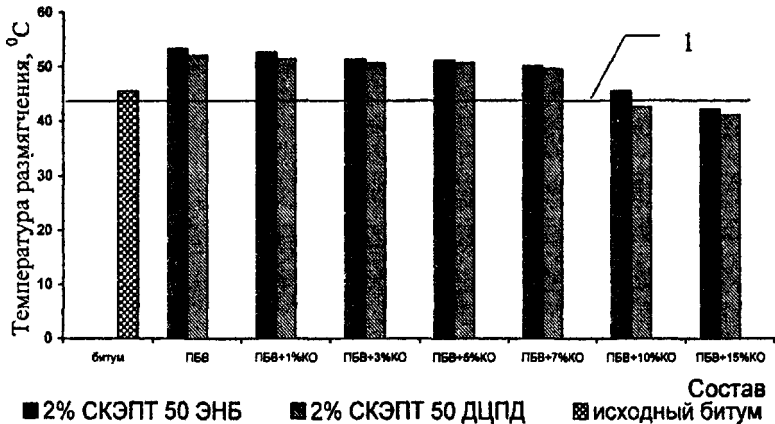


Рис. 6. Зависимость температуры размягчения по КиШ ПБВ (битум+2% СКЭПТ) от количества введенного кубового остатка (1 - требуемые показатели температуры размягчения по КиШ для битума марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90)

Как отмечалось ранее, введение в состав битума каучуков приводит к увеличению дуктильности при 0°C в 2-3 раза, и снижению ее при 25°C в 1,2-2,5 раза. Одновременно с увеличением содержания каучука в системе происходит пропорциональное увеличение пенетрации и небольшое снижение температуры размягчения по КиШ в случае введения СКЭПТ 50 ЭНБ. В данном случае оптимальное количество вводимого в битум модификатора-каучука, как видно из приведенных данных, составляет 2%. Увеличение содержания вышеуказанного количества нецелесообразно, поскольку приводит к непропорциональному, по сравнению с улучшением свойств, удорожанию ПБВ.

С целью повышения температуры размягчения по КиШ в состав битума вводили отходы ацетатного волокна, образующиеся при производстве нетканого материала (табл. 3).

Введение волокна в битум до 2 масс. % повышает температуру размягчения до 10%, однако величины дуктильности и пенетрации снижаются. Использование комплексной добавки каучук + волокно позволяет несколько скомпенсировать падение этих характеристик, особенно при использовании более эластичного бутадиенстирольного каучука СКМС.

Введение в битум тройного модификатора каучук- волокно- кубовый остаток расширяет пределы регулирования характеристик ПБВ. Однако и в этом случае наиболее критичной остается такая характеристика как дуктильность при 0°C (табл. 4).

Таблица 3

Зависимость характеристик ПБВ от количества вводимого ацетатного волокна и каучука

Состав Битум +	Пенетрация, $\times 0,1$ мм при		Дуктильность, см при		Температура размягчения по КиШ, °С
	0°С	25°С	0°С	25°С	
Волокно					
0,5%	32,0	67,0	3,2	48,5	51,0
1,0%	31,0	58,0	2,3	34,5	54,0
2,0%	28,0	54,0	1,4	20,9	55,0
Волокно + СКМС					
0,5%+1%	46,0	56,0	5,9	52,0	51,0
1%+1%	40,0	50,0	4,2	39,8	54,0
2%+1%	29,0	43,0	2,9	29,8	56,0
Волокно + СКЭПТ 50 ДЦПД					
0,5%+1%	35,0	53,5	4,5	42,8	52,5
1%+1%	33,5	52,0	3,5	36,0	53,0
2%+1%	33,5	30,3	2,3	17,9	53,0
Волокно + СКЭПТ 50 ЭНБ					
0,5%+1%	35,5	86,6	3,1	21,3	53,0
1%+1%	34,5	85,0	2,4	18,7	53,5
2%+1%	26,0	62,0	1,7	13,8	54,0

Таблица 4

Зависимость характеристик ПБВ от количества вводимого волокна, каучука и кубового остатка

каучук + волокно + КО	Пенетрация, $\times 0,1$ мм при		Дуктильность, см при		Температура размягчения по КиШ, °С
	0°С	25°С	0°С	25°С	
СКМС					
3%+0,3%+5%	57,7	86,3	5,2	20,8	55,3
3% + 0,4% + 5%	45,6	73,0	4,8	19,8	62,5
3% + 0,5% + 10%	40,5	65,5	2,1	10,7	64,0
СКЭПТ 50 ДЦПД					
3%+0,3%+5%	49,0	93,6	5,0	19,5	60,3
3% + 0,4% + 5%	43,0	72,6	4,2	18,6	61,0
3% + 0,5% + 10%	40,5	66,0	2,0	13,1	65,5
СКЭПТ 50 ЭНБ					
3%+0,3%+5%	59,3	101,0	4,9	28,9	52,8
3% + 0,4% + 5%	44,0	81,6	3,8	22,9	52,8
3% + 0,5% + 10%	35,5	76,0	3,2	15,9	66,0

Исследование полимербитумной композиции, в состав которой вводили каучук марки СКМС в количестве 3 масс. %, отходы ацетатного волокна в количестве 0,3-0,4% и кубовый остаток 2,5-5% показали, что увеличение содержания в композиции кубового остатка с 2,5 до 5% крайне

негативно сказывается на дуктильности композиции. Так, при 0°С снижение дуктильности с увеличением содержания КО с 2,5 до 5% составило 75%, а при 25°С - 72% (табл. 5).

Таблица 5
Зависимость характеристик ПБВ, модифицированного 3% СКМС от количества КО и ацетатного волокна

Состав ПБВ	Пенетрация, x 0,1 мм при		Дуктильность, см при		Температура размягчения по КиШ, °С
	0°С	25°С	0°С	25°С	
0,3%-волокна + 2,5% КО	54,0	75,0	18,2	73,2	51,0
0,4% волокна + 2,5% КО	20,0	73,0	15,2	71,1	52,0
0,3% волокна + 5% КО	58,0	97,0	5,2	20,8	55,0
0,4% волокна + 5% КО	45,0	73,0	4,8	19,8	63,0

Изменения дуктильности при увеличении содержания отходов ацетатного волокна с 0,3 до 0,4% в составе композиции с 3% СКМС незначительно сказываются на дуктильности в исследуемом интервале температур (табл. 5).

Исследование полимербитумной композиции, в состав которой вводили каучук марки СКЭПТ 50 ЭНБ в количестве 3 масс. %, отходы ацетатного волокна в количестве 0,3-0,4% и кубовый остаток 2,5-5% показали практически аналогичную зависимость. Увеличение содержания в композиции кубового остатка с 2,5 до 5% также отрицательно сказывается на дуктильности композиции. Так, при 0°С падение дуктильности с увеличением содержания КО с 2,5 до 5% составило 40-70% (табл. 6). Снижение пенетрации при увеличении содержания отходов волокна в составе композиции с 0,3 до 0,4% тем меньше, чем больше содержится в ней кубового остатка. Очевидно, что кубовый остаток играет некоторую демпфирующую роль, смягчая падение пенетрации. Величина температуры размягчения практически не изменяется.

Таблица 6
Зависимость характеристик ПБВ, модифицированного 3% СКЭПТ 50 ЭНБ от количества КО и ацетатного волокна

Состав ПБВ	Пенетрация, *0,1 мм при		Дуктильность, см при		Температура размягчения по КиШ, °С
	0°С	25°С	0°С	25°С	
0,3% волокна + 2,5% КО	9,8	22,2	78	140	52
0,4% волокна + 2,5% КО	8,0	17,0	34	124	54
0,3% волокна + 5% КО	4,9	28,9	59	101	53
0,4% волокна + 5% КО	3,8	22,9	44	82	53

В случае полимербитумной композиции, в состав которой вводили каучук марки СКЭПТ 50 ДЦПД в количестве 3 масс. %, отходы ацетатного волокна в количестве 0,3-0,4% и кубовый остаток 2,5-5% падение дуктильности было значительно более плавным (табл. 7). Увеличение содержания в композиции кубового остатка с 2,5 до 5% вызывает при 0°С падение дуктильности на 48%, а при 25°С - 22%.

Таблица 7

Зависимость характеристик ПБВ, модифицированного
3% СКЭПТ 50 ДППД от количества КО и ацетатного волокна

Состав ПБВ	Дуктильность, см при		Пенетрация, x0,1 мм при		Температура размягчения по КиШ, °С
	0°С	25°С	0°С	25°С	
0,3% волокна + 2,5% КО	9,6	24,8	34	100	50
0,4% волокна + 2,5% КО	4,5	23,9	21	88	57
0,3% волокна + 5% КО	5,0	19,5	49	94	60
0,4% волокна + 5% КО	4,2	18,6	39	73	61

Использование отходов ацетатного волокна, имеющего карбоксильные и гидроксильные полярные группы, позволяет в некоторой степени реализовать потенциальные возможности кубового остатка, также содержащего полярные амидные группы. В результате такого взаимодействия будет происходить образование редкой сетчатой структуры полимербитумного вяжущего. Частоту этой сетки, оказывающей влияние на свойства вяжущего, можно направленно регулировать, изменяя количество вводимого кубового остатка и ацетатного волокна.

Глава 4. Взаимодействие в композиции битум - модифицирующие добавки и структурообразование в полимербитумном вяжущем

Изучение взаимодействия в системе битум- каучук - кубовый остаток-волокно проводили методом инфракрасной спектроскопии.

Инфракрасные спектры исследуемых композиций и их составляющих регистрировались на инфракрасном Фурье-спектрофотометре Infalum FT-801. Спектры композиций и битума регистрировались с пленок, полученных из расплавов, спектры каучуков в пленках, полученных горячим прессованием, спектры волокна и кубового остатка в таблетках с КВг.

При анализе спектров поглощения композиций, содержащих кубовый остаток (рис. 7), и сравнении их со спектрами исходных веществ отмечено смещение полосы (1658 см^{-1}) в спектре композиции относительно положения полосы амид-1 (1640 см^{-1}) в спектре кубового остатка, что позволяет сделать вывод об образовании водородных связей между амидными группами кубового остатка и кислород-азотсодержащими соединениями битума.

Для оценки качественного и количественного состава выделяемых фракций при нагревании битума использовали масс-селективный детектор Trace DSQ (ThermoFinnigan, USA). Показано (рис. 8), что модификация способствует уменьшению концентраций летучих компонентов в паровой фазе, но не приводит к изменению состава паровой фазы битума при нагреве до 70°C (рис. 9-11). Это результат добавления в битум кубового остатка, который содержит в своем составе преимущественно высокомолекулярные компоненты, начиная с C_{20} . Добавление кубового остатка приводит к изменению состава битума в сторону увеличения концентрации высокомолекулярных компонентов. При этом содержание низкомолекулярных компонентов остается на том же уровне.

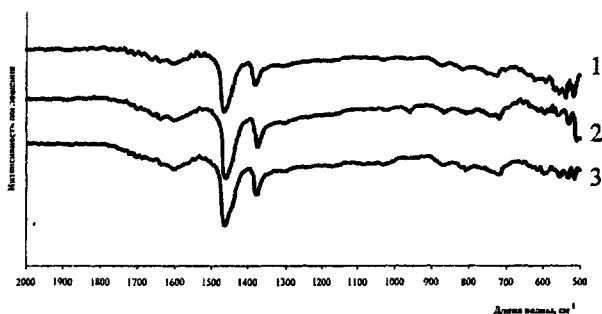


Рис.7. Данные ИКС (1 - исходный битум; 2 - композиция битум +3%СКС+0,3% волокна+2,5%КО; 3 - композиция битум + 3%СКЭПТ 50 ЭНБ+0,3% волокна+2,5%КО)

Введение волокна также способствует уменьшению количества газовой фазы. При введении волокна в объем битума образуется гетерогенная система с высокоразвитой поверхностью, способной сорбировать на своей поверхности низкомолекулярные соединения.

Детальная расшифровка масс-спектров показала, что газовая фаза сформирована главным образом деканом, додеканом, тридеканом, додеканом. Присутствие указанных веществ в газовой фазе битумов обусловлено достаточно высоким парциальным давлением их паров в исследуемом интервале температур 60–70°С и связанной с этим их достаточной летучестью, благодаря относительно низким температурам кипения указанных компонентов.

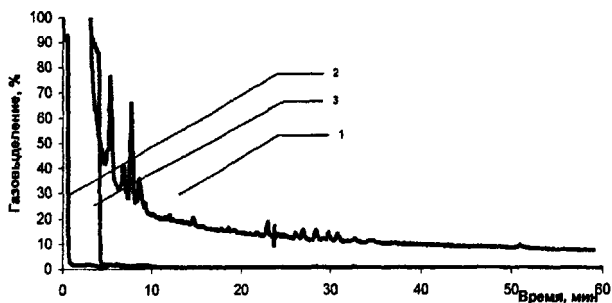


Рис.8. Изменение характера газовыделения при нагревании до 70°С (1- исходный битум; 2 - битум + 3% СКЭПТ 50 ДЦПД + 5%КО + 0,4% волокна; 3 - битум + 3% СКЭПТ 50 ЭНБ + 5%КО + 0,4% волокна)

Установлено, что газовая фаза немодифицированного и модифицированных битумов представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из углеводородов различного состава и строения. Исходный битум имеет чрезвычайно насыщенную газовую фазу, о чем свиде-

тельствует высокий уровень шумов (соотношение сигнал/шум=1:5.5). При введении в битум модифицирующих добавок соотношение сигнал/шум уменьшается до 1:45, что свидетельствует об обеднении газовой фазы модифицированных битумов. Особых различий между составами газовой фазы модифицированных битумов не обнаружено. Газовые фазы исходного и модифицированных битумов имеют близкий состав (декан (~38%), додекан (~12%), тридекан (~38%), додекен (~10%)) и близкое соотношение компонентов. Модификация битума приводит к образованию связей между молекулами кубового остатка, волокна и битума, что подтверждается уменьшением количества газовой фазы.

В масс-спектрах (рис. 9-11) представлены ионы следующих масс: 41 ($C_3H_3^+$), 42 ($C_3H_6^+$), 43 ($C_3H_7^+$), 55 ($C_4H_7^+$), 57 ($C_4H_9^+$), 69 ($C_5H_9^+$), 71 ($C_5H_{11}^+$), 85 ($C_6H_{13}^+$), 91 ($C_7H_7^+$), 106 ($C_8H_{10}^+$), среди них представлены ионы, принадлежащие к гомологическим рядам алканов, алкенов и алкилбензолов.

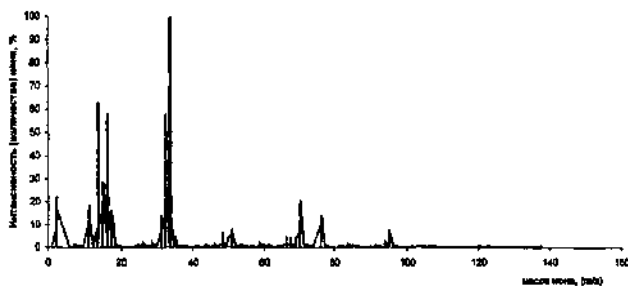


Рис.9. Масс-спектр исходного битума

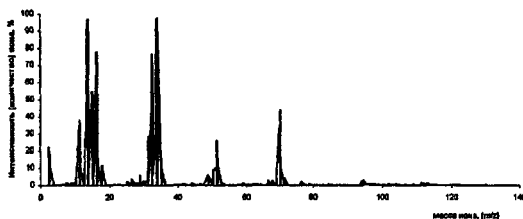


Рис.10. Масс-спектр ПБВ состава битум+3% СКЭПТ 50 ДЦПД+5%КО+0,4% волокна

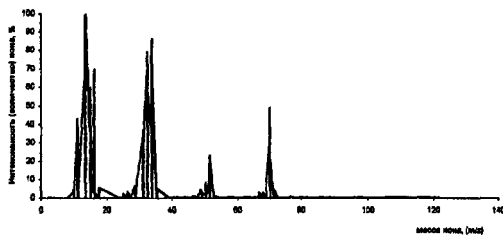


Рис.11. Масс-спектр ПБВ состава битум + 3% СКЭПТ 50 ЭНБ + 5%КО + 0,4% волокна

Масс-спектры для всех изученных образцов представляют собой серию мультиплетов (широких полос с близкими значениями масс), что свидетельствует о сложном составе газовой фазы битума и как результат наложении спектров осколочных ионов различных соединений друг на друга. Интенсивности более тяжелых компонентов, которым соответствуют ионы более высоких масс (более 120) находятся на уровне шумов.

Термогравиметрический анализ (рис.12) показал, что введение в состав битума комплексного модификатора не снижает термостойкость полимербитумного вяжущего.

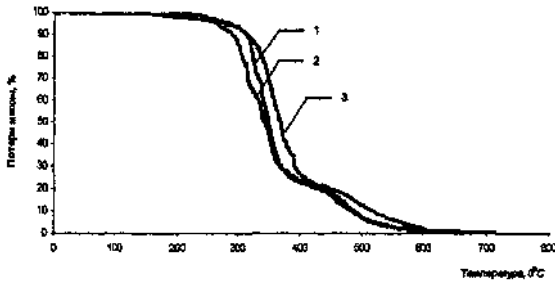


Рис.12.Потери массы (данные ТГА) (1-исходный битум; 2-битум + 3% СКЭПТ 50 ДЦПД + 5%КО + 0,4% волокна; 3-битум + 3% СКЭПТ 50 ЭНБ + 5%КО + 0,4% волокна)

Деструкция начинается при нагреве выше 200°C, что значительно превышает верхнюю границу температурного режима эксплуатации.

Глава 5. Создание математической модели состав - свойства композиционного материала статистико-экспериментальными методами.

Для составления математической модели полимербитумного вяжущего использовались статистико-экспериментальные методы. Разработка математической модели производилась методом Бокса-Уилсона на примере композиции состава нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90 - каучук СКЭПТ 50 ДЦПД - кубовый остаток - отходы ацетатного волокна.

Одной из важнейших характеристик, определяющих эластические свойства полимербитумного вяжущего, является дуктильность при 0°C. Эта характеристика была выбрана в качестве основного параметра оптимизации (обозначено Y_1). В силу того, что выбранная характеристика не в полной мере отражает все потребительские свойства полимербитумного вяжущего, в качестве дополнительных параметров оптимизации выбраны дуктильность при 25°C (обозначено Y_2), пенетрация полимербитумного вяжущего при 0 и 25°C (обозначено соответственно Y_3 и Y_4) и температура размягчения по КиШ (обозначено Y_5).

На основании наработанного экспериментального материала в качестве факторов, оказывающих определяющее влияние на параметры оптимизации были выбраны:

1. Содержание каучука марки СКЭПТ 50 ДЦПД в составе полимербитумного вяжущего.
2. Количество вводимого в композицию кубового остатка.
3. Количество вводимых в композицию отходов ацетатного волокна.

Проверка результатов воспроизводимости (вычисление значения критерия Кохрена и сравнение его с табличным значением) дала положительный результат для всех выбранных параметров оптимизации.

Математическое описание процесса определяли при помощи метода полного факторного эксперимента в виде отрезка ряда Тейлора, ограничиваясь в первом приближении его линейной частью:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \beta_{12} X_1 X_2 + \dots + \beta_{(n-1)n} X_{n-1} X_n + \dots + \beta_{11} X_1^2 + \dots + \beta_{nn} X_n^2 + \dots$$

Для проведения полного факторного эксперимента строили матрицу планирования и ставили опыты согласно плану.

Расчет коэффициентов уравнения регрессии, оценка их значимости и проверка адекватности полученных уравнений велись по стандартной методике.

В результате проведенных расчетов были получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 7,125 + 1,35 X_1 - 2,975 X_2 - 2,75 X_3 - 0,55 X_1 X_2 + 1,9 X_2 X_3$$

$$Y_2 = 28,35 + 6,25 X_1 - 3,45 X_2 - 1,325 X_3 - 0,875 X_2 X_3$$

$$Y_3 = 37,75 + 11,75 X_1 - 4,75 X_2 + 5,25 X_3 - 1,25 X_1 X_2 - 3,75 X_2 X_3$$

$$Y_4 = 115,125 + 29,375 X_1 + 5,375 X_2 + 14,375 X_3 + 16,625 X_1 X_2 - 2,875 X_2 X_3$$

$$Y_5 = 59,75 + 0,875 X_1 - 0,625 X_2 + 3 X_3 - 1,0 X_1 X_2 - 0,125 X_2 X_3$$

Известно, что величина коэффициента уравнения регрессии - количественная мера его влияния. О характере влияния факторов говорят знаки коэффициентов. Знак «плюс» свидетельствует о том, что с увеличением значения фактора растет величина параметра оптимизации, а при знаке «минус» - убывает. На основании полученных уравнений регрессии можно сделать следующие выводы:

1. В исследованной области на дуктильность при 0°С наибольшее влияние оказывают факторы X_2 и X_3 - содержание в составе композиции кубового остатка и отходов ацетатного волокна, причем с уменьшением их количества вводимой золы значение этого параметра оптимизации будет возрастать. Меньшее влияние оказывает содержание каучука СКЭПТ 50 ДЦПД в композиции; характер этого влияния положительный, т.е. с увеличением доли связующего дуктильность увеличивается.
2. Сохраняется аналогичный характер влияния факторов и на дуктильность при 25°С. Однако следует отметить изменение силы влияния факторов в соответствии с абсолютной величиной соответствующих коэффициентов уравнения регрессии. Так, наибольшее влияние оказывает фактор X_1 - содержание каучука и далее, в порядке убывания значимости, содержание кубового остатка X_2 и ацетатного волокна X_3 .
3. В исследованной области на пенетрацию при 0°С наибольшее влияние оказывает фактор X_1 - содержание каучука в композиции; характер этого влияния прямо пропорционален, т.е. с увеличением доли каучука пенетрация увеличивается. Значительно меньше по силе, при аналогичном

характере, влияет фактор X_3 - содержание в композиции отходов ацетатного волокна, т.е. с увеличением количества вводимого волокна значение этого параметра оптимизации будет возрастать. Фактор X_2 - содержание кубового остатка в составе композиции по силе практически равен фактору X_3 , но прямо противоположен по характеру, т.е. с увеличением количества вводимого кубового остатка значение этого параметра оптимизации будет уменьшаться.

4. При оценке влияния выбранных факторов на пенетрацию при 25°C следует отметить прямо пропорциональный характер влияния всех трех факторов, причем наибольшее влияние оказывает фактор X_1 - содержание каучука; намного слабее влияние содержания ацетатного волокна (фактор X_3) и ещё в меньшей степени прослеживается влияние кубового остатка (фактор X_2).
5. На температуру размягчения наибольшее по силе и положительное по характеру влияние оказывает фактор X_3 - содержание ацетатного волокна; приблизительно равные по силе, но противоположное по характеру влияние факторов X_1 - содержания каучука (положительный характер) и содержания ацетатного волокна X_2 (отрицательный характер).

Полученная математическая модель, наглядно показывающая силу и характер влияния факторов на выбранные параметры оптимизации, хорошо согласуется с данными ИКС.

Основные выводы

1. Впервые разработаны полимербитумные вяжущие с регулируемыми характеристиками - дуктильностью, пенетрацией и температурой размягчения путем введения модифицирующих добавок, обеспечивающих повышенные свойства.

2. Установлен механизм процесса структурообразования композиций на основе нефтяных битумов, синтетических этиленпропиленовых каучуков марки СКЭПТ, кубового остатка производства поликапроамида и отходов ацетатного волокна. Методом ИКС доказано образование водородных связей между полярными группами кубового остатка и кислород-азотсодержащими группами битума. Показано, что основные технологические характеристики полимербитумного вяжущего определяются количеством и соотношением вводимых ингредиентов комплексного модификатора.

3. Отмечено значительное уменьшение газовой выделений при температурах 60-70°C, что объясняется взаимодействием между молекулами битума, кубового остатка и ацетатного волокна, что подтверждается данными ИКС.

4. Доказана эффективность использования полимерных модификаторов, в том числе крупнотоннажных отходов предприятий по выпуску химических волокон для направленного регулирования свойств полимербитумного вяжущего путем:

- введения каучуков в количестве до 3%, что позволяет в 2-5 раз повысить дуктильность полимербитумного вяжущего при 0°C;
- введения в состав композиции битум- каучук 5% кубового остатка и отходов ацетатного волокна до 0,4 масс. %, что позволяет повысить

температуру размягчения по КиШ до 62°C и обеспечивающую надежную эксплуатацию дорожного полотна в экстремальных условиях.

5. На примере композиции состава нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90 - каучук СКЭПТ 50 ДЦПД - кубовый остаток - отходы ацетатного волокна методом Бокса-Уилсона создана математическая модель композиционного материала, что позволяет направленно регулировать параметры ПБВ.

6. Разработанные модификаторы ПБВ снижают его стоимость за счет использования отходов химических производств, повышают экологичность покрытия автомобильных дорог за счет резкого уменьшения газовыделения при повышенных температурах.

**Основные положения и результаты диссертационной работы
изложены в следующих публикациях:**

1. Модификация полимерными добавками промышленных битумов/ Д. В. Чечулин, С. В. Арзамасцев, С. Е. Артеменко, И. А. Ионов, В. П. Патронов// Пластические массы. - 2004. — №11. — С.40-41.
2. Использование отходов производств химических волокон для модификации нефтяных дорожных битумов/ Д.В. Чечулин, И. А. Ионов, С. Е. Артеменко, С. В. Арзамасцев// Химические волокна. - 2004. - № 5. - С.52-55.
3. Чечулин Д. В. Оптимизация состава композиции методом Бокса-Уилсона / Д.В. Чечулин, С.В. Арзамасцев, С.Е.Артеменко //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Доклады Межд. конф. «Композит - 2001». - Саратов, 3-5 июля 2001. - Саратов, 2001. - С.290-293.
4. Чечулин Д. В. Математическое моделирование объектов стохастической природы статистико-экспериментальными методами / Д.В. Чечулин, С.В.Арзамасцев // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Сб. работ Десятой международной конференции / Казань, 22-24 мая 2001. - Казань, 2001. - С. 104.
5. Математическое моделирование объектов стохастической природы статистико-экспериментальными методами / Д.В. Чечулин, С.В.Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.В. Андреева // Перспективы развития Волжского региона: Сб. трудов Всероссийской конференции / Тверь, 31 мая 2001.- Тверь, 2001. -С176.
6. Модифицирование дорожного битума при производстве асфальтобетона/ Д.В. Чечулин, С.В.Арзамасцев, С.Е. Артеменко, И.А. Ионов // Перспективы развития Волжского региона: Сб. трудов Всероссийской конференции/Тверь, 31 мая 2001.- Тверь, 2001. - С.121.
7. Модификация битумного связующего для производства асфальтобетона в дорожном строительстве / Д.В. Чечулин, С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, И.А. Ионов //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Доклады Межд. конф. «Композит - 2001». - Саратов, 3-5 июля 2001. - Саратов, 2001. - С.290-293.
8. Использование полимерных отходов для модификации промышленных битумов / Д.В.Чечулин, С.В.Арзамасцев, С.Е.Артеменко, И.О.Ионов //

№27017

Экологические проблемы промышленных городов: Сб. научных трудов / Саратов. гос. техн. ун-т. - Саратов, 2003. - С.219-223.

9. Модификация нефтяных дорожных битумов различными полимерными добавками / Д.В.Чечулин, С.В.Арзамасцев, С.Е.Артеменко // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Доклады Межд. конф. «Композит - 2004». - Саратов, 6-9 июля 2004. - Саратов, 2004. - С.297-300.

ЧЕЧУЛИН Дмитрий Валентинович

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

Ответственный за выпуск доцент, к. т. н. С.Г. Кононенко
Корректор Л.А. Скворцова

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 25.11.04

Бум. тип.

Тираж 100 экз.

Усл. печ.л. 1,16

Заказ 507

Формат 60x84 1/16

Уч.-издл.1,0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Кошшринтер СГТУ 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77