

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМ-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Рассматривается возможность модификации битума лигнином из отходов Селенгинского целлюлозно-картонного комбината в качестве компонента композиционного материала, улучшающего свойства битума. Введение наполнителя от 2 до 10 мас. % значительно изменяет свойства битума и превосходит аналоги по ряду реологических показателей. Полученные данные подтверждают наличие положительного технического эффекта применения лигносодержащих отходов в качестве модификатора остаточных битумов для улучшения свойств. Созданный битум-полимерный композиционный материал позволяет изменять реологические свойства битумного вяжущего, используемого в строительстве.

Ключевые слова: *остаточный битум, модифицированный битум, лигнин, сульфолгнин, битум-полимерный композиционный материал, наполнитель, реологические свойства, пенетрация, дуктильность, температура хрупкости*

Y. V. Tonevitsky

STUDY OF RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF BITUMEN- POLYMER COMPOSITE MATERIAL

The possibility of modification of bitumen by lignin from waste of the Selenginsky pulp-and-paper plant as a component of composite material improving its properties bitumen considered. Introduction of a filler from 2 to 10 mass. % considerably changes properties of bitumen and surpasses analogs in a number of rheological indicators. The obtained data confirm existence of positive technical effect of application of lignin-containing waste as a modifier of residual bitumens for properties improvement. The created bitumen - polymeric composite material allows changing rheological properties of bitumen binder used in construction.

Keywords: *residual bitumen, modified bitumen, lignin, sulfolignin, bitumen-polymer composite material, filler, rheological properties, penetration, ductility, brittleness temperature*

Низкое качество дорожных битумов, неудовлетворительное для условий России, (трещиностойкость, эластичность и адгезия ГОСТ 22245-90), является определяющим фактором преждевременного разрушения дорожных, мостовых и аэродромных асфальтобетонных покрытий. Одним из способов комплексного подхода к решению проблемы качества дорожных битумов является применение полимерных добавок для модифицирования свойств битумов.

Преимуществом модифицированных битумов по сравнению с традиционными вяжущими материалами является то, что уменьшается термочувствительная зависимость вяжущего вещества. Кроме того, использование битум-полимерных композиций (БПК) в асфальтобетоне придает дорожному покрытию ряд специфических качеств: повышается

эластичность, устойчивость к резким температурным колебаниям и обратимым деформациям, что приводит к увеличению сроков службы дорожного покрытия.

С технической точки зрения для создания на основе битумов композиционных материалов с заданным комплексом свойств могут применяться только те модификаторы, которые:

- не разрушаются при температуре приготовления асфальтобетонной смеси;

- совместимы с битумом при проведении процесса смешения на обычном оборудовании при температурах, традиционных для приготовления асфальтобетонных смесей;

- в жаркое время года повышают сопротивление битумов в составе дорожного покрытия к воздействию сдвиговых напряжений без увеличения их вязкости при температурах смешения и укладки, а также не придают битуму жесткость или ломкость при низких температурах в покрытии;

- химически и физически стабильны и сохраняют присущие им свойства при хранении, переработке, а также в реальных условиях работы в составе дорожного покрытия.

Установлено, что экономически эффективными модификаторами свойств нефтяных битумов являются те, которые доступны и недороги.

Большое внимание уделяется комплексной переработке сырья, а также утилизации отходов производства, обеспечивающих полное использование как природных ресурсов, так и исключаящих или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду.

Поставленные задачи можно решать созданием композиционных материалов на основе рационального использования отходов. Одним из источников сырьевой базы композиционных материалов являются отходы гидролизных производств, основную массу которых составляют лигнинные вещества. Особенностью лигнина является значительная роль реакций сшивания цепей, известных в химии лигнина как реакции конденсации. К ним относят все реакции сшивания цепей с образованием новых углерод-углеродных связей, независимо от механизма, приводящие к увеличению молекулярной массы, снижению растворимости и реакционной способности лигнина.

Так же большой интерес представляют реакции концевых звеньев лигнина, общепризнанно, что это звенья *n*-гидроксикоричных спиртов и альдегидов. В последнее время допускают возможность существования в небольшом числе ФПЕ (фенилпропановой единицы) с насыщенными пропановыми цепями типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, а также содержащими γ -метильные группы, присутствие которых в природном лигнине ранее отрицалось. Реакции концевых звеньев находят лишь применение для качественного определения лигнина по характерным реакциям, что не исключает возможного их участия в реакциях присоединительного типа [1-6].

Материалы и методы исследования

Подготовка исходного компонента композиции. Гидролизный сульфолигнин лигнохранилища Селенгинского целлюлозно-картонного комбината обработали в течение 24 ч концентрированным раствором гидроксида натрия, с последующим упариванием раствора и отделением лигнина фильтрованием. Лигнин промыли водой до pH 7 и высушили в сушильном шкафу при температуре 105-110⁰С, до постоянной массы. Далее лигнин просеяли через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Получение битум-полимерных композиционных материалов (БПКМ). Измельченный до порошкообразного состояния воздушно-сухой лигнин при перемешивании добавляли в разогретый до 60⁰С битум марки БНД 90/130 Ангарского нефтеперерабатывающего завода. Затем постепенно повышали температуру смеси до 170⁰С и перемешивали при этой температуре 2-2,5 ч, после чего охладили до комнатной температуры.

Полученные образцы БПК на основе битума марки БНД 90/130, модифицированного лигнином были исследованы для установления технического эффекта по основным реологическим показателям, характеризующим битум как дисперсную систему коллоидных размеров по вязкоупругим свойствам. Для рассмотрения влияния концентрации полимерного компонента композиции на свойства битума его основные показатели определяли по действующим ГОСТам 11501-78, 11506-73, 11505-75 и 11507-78.

Результаты и их обсуждение

Зависимость реологических свойств полученных БПКМ от массы наполнителя – лигнина приведены графики (рис. 1-4). Характер изменения зависимости реологических свойств от массы лигнина прямолинейный, это позволяет полагать, что БПКМ, произведенные из окисленного битума и лигнина, однородны по фазовому и химическому составу и по своей структуре являются стабильными композиционными материалами.

В современной научной литературе существует большое количество публикаций на тему применения различных типов модификаторов остаточных битумов. Так, например, широко известны результаты разработки корпорации «Дюпон» – модификатор битумов «Элвалой 4170», представляющий собой гранулы сополимера этилена с бутилакрилатом и глицидилметакрилатом. Модификатор остаточных битумов «Элвалой», обладающий, по мнению разработчиков существенным техническим эффектом, который был показан при применении в окисленных битумах Татарстана различных марок: дорожном, кровельном и строительном. Основным недостатком «Элвалой 4170» является стоимость приобретения у производителя, что исключает его широкое применение в условиях дефицита финансовых средств [4-5]

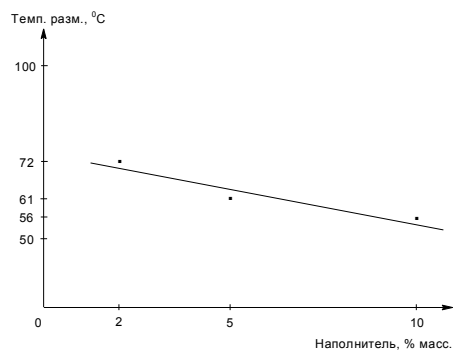


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения от содержания лигнина

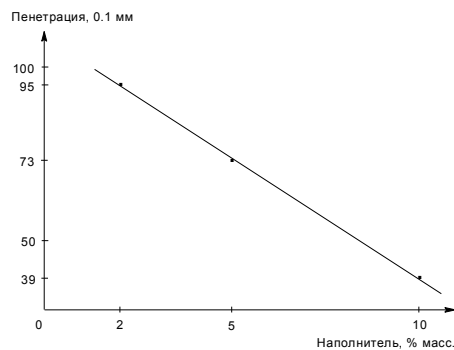


Рис. 2. Зависимость пенетрации от содержания лигнина

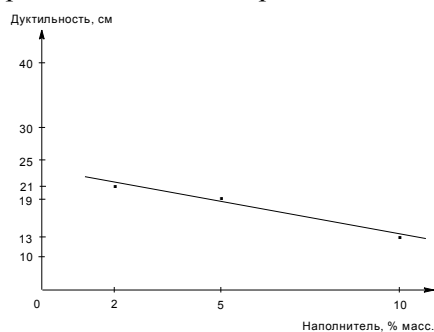


Рис. 3. Зависимость растяжимости (дуктильность) от содержания лигнина

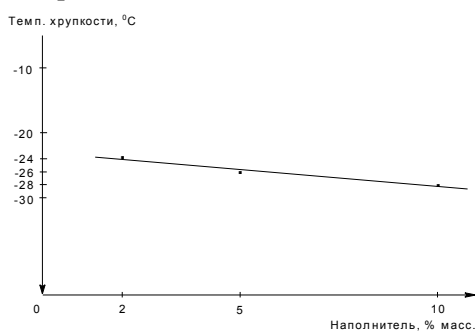


Рис. 4. Зависимость температуры хрупкости от содержания лигнина

Таблица

Реологические показатели битума и битум-полимерных композиций

Состав	Тем-ра раз- мягчения, °C	Пенетра- ция, мм	Дуктиль- ность, см	Тем-ра хрупкости (по Фраасу), °C
БНД 90/130	46	129	72	-17
БНД 90/130 + 2% лигнин	72	95	21	-24
БНД 90/130 + 5% лигнин	61	73	19	-26
БНД 90/130 + 10% лигнин	56	39	13	-28 (макс. по прибору), нет видимых трещин
БНД 90/130 + 1,5% «Элвалой»	64	91	19	не определялась
БНД 90/130 + 5% резиновый регенерат	54	65	9	не определялась

Интересным представляется сравнение полученных и известных реологических данных различных типов полимерных модификаторов битума:

- гибкоцепных линейных синтетических сополимеров алифатического характера - «Элвалой»;
- мелкодиспергированного резинового регенерата с остаточными участками редкосшитых плоских сеток;
- густосшитых плоских сеток состоящих из ароматических и алифатических фрагментов содержащих функциональные гетероатомные группировки - лигнин.

В табл. приведены сравнительные реологические данные битума БНД 90/130 и его модифицированных составов в виде битум-полимерных композиций с лигнином, «Элвалоем» и резиновым регенератом.

Из табличных данных следует, что содержание лигнина в битуме от 2 до 10% в общем сопоставимы по техническому эффекту как с 1,5%-ным содержанием «Элвалоя», так и 5%-ным содержанием резинового регенерата, а по показателю хрупкости не имеют аналогов.

Заключение

Полученные данные в ходе исследования подтверждают наличие положительного технического эффекта применения лигносодержащих отходов в качестве модификатора остаточных битумов для улучшения реологических свойств.

Полученный БПКМ с диапазоном концентраций полимерного компонента (2, 5 и 10%) позволяет регулировать реологические свойства битумного вяжущего при его применении в дорожном строительстве.

С учетом накопленных и образующихся объемов отходов лигнина в целлюлозно-бумажной промышленности результаты исследования могут являться не только перспективным направлением рационального использования природных ресурсов, но, и связаны с решением экологических проблем, в том числе и в Байкальском регионе.

Литература

1. Эпштейн Я. В., Ахмина Е. И., Раскин М. Н. Рациональное направление использования гидролизного лигнина // Химия древесины. – 1977. - № 6. – С. 24-44.
2. Арбузов В. В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. – М.: Экология, 1991. – 208 с.
3. Смирнов Н. С. Новая жизнь «выжатых» битумов. Вяжущие материалы БИТРЭК на основе химически обработанных окисленных битумов и мелкодисперсной резиновой крошки // Дороги России XXI века. – 2002. - № 6. – С. 70-78.
4. Аюпов Д. А., Потапова Л. И., Мурафа А. В., Фахрутдинова В. Х., Хакимуллин Ю. Н., Хозин В. Г. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами // Изв. КазГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2011. – № 1. – С. 140-146.

5. Аюпов Д. А., Мурафа А. В., Хакимуллин Ю. Н., Хозин В. Г. Модифицированные битумные вяжущие строительного назначения // Изв. КазГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2009. – № 8. – С. 50-51.

6. Гохман Л. М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.

7. Сурмели Д. Д., Красновская О. А., Мизонова В. И., Пискарев В. А. Влияние вида резины на параметры производства и качество резинобитумных материалов // Строительные материалы. – 1976. - № 5. – С. 21-22.

Тоневицкий Юрий Витальевич, кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и органической химии, Бурятский госуниверситет, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, химический факультет, e-mail: svtonev@gmail.com

Tonevitsky Yuriy Vitalievich, candidate of chemical sciences, associate Professor, Department of Inorganic and Organic Chemistry, Buryat State University, e-mail: svtonev@gmail.com