

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

<sup>1</sup>Куклева А.С., <sup>1</sup>Полоник В.Д., <sup>1</sup>Антонюк С.Н., <sup>2</sup>Дударева Т.В.,  
<sup>2</sup>Красоткина И.А., <sup>2</sup>Никольский В.Г., <sup>1</sup>Наумова Ю.А.\*

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

\*naumova\_yulia@mail.ru

*В лабораторных условиях было проведено сравнение способов получения полимерно-битумного вяжущего ПБВ 60, полученного смешением на базе гомогенизатора ИКА и методом вихревого слоя (АВС). Исследовались верхние температуры эксплуатации по классификации PG (Performance Grade), которые основаны на методологии Superpave и позволяют определить сдвиговую устойчивость по параметрам колееобразования  $G^*/\sin\delta$  и  $J_{nr}$  (MSCR-тест). Построены кривые течения, при помощи которых можно описать особенности реологического поведения битумных вяжущих. Было выдвинуто предположение, что в АВС образцах идет деструкция полимерного модификатора в битумном вяжущем, приводящая к уменьшению его молекулярной массы, наряду с изменением структуры исходного битума. Предложены направления дальнейших работ в направлении регулирования технологических параметров метода вихревого слоя, чтобы сохранить стабильность основных характеристик ПБВ, снизить потери молекулярной массы и обеспечить большую экологичность и конкурентоспособность технико-экономических параметров процесса изготовления битумных вяжущих.*

**Ключевые слова:** дорожный битум, стирол-бутадиен-стирольный термоэластопласт, полимерно-битумное вяжущее, вихревой слой, гомогенизатор ИКА.

## INFLUENCE OF THE METHOD OF PRODUCING OF POLYMER-BITUMEN MATERIALS ON THEIR RHEOLOGICAL STRUCTURAL PARAMETERS

<sup>1</sup>Kukleva A.S., <sup>1</sup>Polonik V.D., <sup>1</sup>Antonyk S.N., <sup>2</sup>Dudareva T.V.,  
<sup>2</sup>Krasotkina I.A., <sup>2</sup>Nikol'skii V.G., <sup>1</sup>Naumova Yu.A.

<sup>1</sup>*MIREA – Russian Technological University*

<sup>2</sup>*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*

*In laboratory conditions, a comparison was made of methods for obtaining a polymer-bitumen binder PBB 60, obtained by mixing on the basis of an IKA homogenizer and the vortex layer method (ABC). We studied the upper operating temperatures according to the PG (Performance Grade) classification, which are based on the Superpave methodology and make it possible to determine the shear stability by the rutting parameters  $G^*/\sin\delta$  and  $J_{nr}$  (MSCR test). The flow curves are constructed, with the help of which it is possible to describe the features of the rheological behavior of bituminous binders. It was suggested that in the ABC samples, the degradation of the polymeric modifier in the bitumen binder occurs, leading to a decrease in its molecular weight, along with a change in the structure of the original bitumen. Directions for further work are proposed in the direction of regulating the technological parameters of the vortex layer method in order to maintain the stability of the main characteristics of PMB, reduce molecular weight losses and ensure greater environmental friendliness and competitiveness of the technical and economic parameters of the bituminous binder manufacturing process.*

**Keywords:** road bitumen, styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomer, polymer-bitumen binder, vortex layer, IKA homogenizer.

## **Введение**

На сегодняшний день причиной снижения качества дорожного покрытия является увеличение транспортной нагрузки на дорожное полотно. Основными дефектами являются колея пластичности, усталостные трещины и трещины при отрицательных температурах [1].

Для улучшения качества дорожного покрытия применяют модификацию битумных материалов. Существует множество добавок, которыми можно модифицировать битум, однако, стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты (БСТЭП) являются наиболее востребованными полимерными модификаторами битума в мировой практике [2].

Одним из условий качества полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) как компонента асфальтобетонной смеси (АБС) является степень и однородность диспергирования модификатора в битумных материалах. Как в лабораторных, так и в промышленных способах получения ПБВ сохраняется важность выбора аппаратного оформления и технологических параметров полимерно-битумных материалов (ПБМ). Повышение качества битумного вяжущего и надежности дорожного покрытия возможно за счет реализации как рецептурных [3], так и технологических решений [4]. Наряду с достижением высокой степени диспергирования компонентов в битумных материалах, актуальной задачей является разработка инновационных технологических линий производства, нового оборудования, обеспечивающих эффективный комплекс технико-экономических результатов [4].

При поиске технологических решений, реализующих баланс стойкости АБС к образованию колеи, сопротивлению образованию усталостных трещин, в лабораторных условиях были сопоставлены результаты смешения битумных вяжущих методом вихревого слоя (АВС) [5–7] и с использованием традиционных технологий гомогенизации битумных вяжущих [4]. Данные методы изготовления модифицированных битумных вяжущих принципиально отличаются как по аппаратному оформлению, так и по технологическим аспектам, в связи с этим основной задачей являлось выявление их роли в формировании структуры и свойств получаемых модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП на основании реологических исследований.

## **Объекты и методы исследования**

В данной работе объектами исследования являлись полимерно-битумные материалы, отвечающие по своим характеристикам вяжущим марки ПБВ 60 на основе битума БНД 100/130 («Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», Россия), модифицированного бутадиен-стирольным термоэластопластом, полученные разными методами смешения – на базе гомогенизатора ИКА и вихревым способом смешения. В ПБВ содержалось 3,3 масс. % стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (ДСТ Л 30-01). Выбор состава модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП основывался на результатах ранее выполненной работы авторским коллективом [3] по оптимизации составов ПБВ.

При изготовлении материалов использовались принципиально разные технологические схемы изготовления ПБВ, эффективность которых сравнивалась согласно достигнутому комплексу свойств битумных материалов. В лабораторных условиях одна группа образцов была получена согласно традиционной схеме: предварительный разогрев битума в термощкафу 15 мин при температуре 160–175 °С; смешение битума и СБС при температуре 175 °С 30 мин на гомогенизаторе ИКА (режим 8 тыс. об/мин). Гомогенизированный материал в течение 1,5 часов перемешивали с помощью верхнеприводной лопастной мешалки, при 175 °С и скорости вращения 400 об/мин; далее образец помещали в термощкаф и оставляли на 6 часов при тех же температурных условиях.

Вторая группа образцов была получена в аппарате, реализующем принцип вихревого слоя. Данный аппарат позволяет интенсифицировать процесс диспергирования компонентов битумных материалов и их переработки за счет комплексного воздействия сил акустической и электромагнитной природы, трения и высоких локальных давлений в объеме материала [5, 6]. Ключевым элементом аппарата АВС являются неравновесные ферромагнитные элементы из углеродистой стали. Они хаотично перемещаются внутри объема смесительной камеры под действием внешнего вращающегося магнитного поля с большой скоростью, создавая своеобразный вихревой слой в битумном материале [7]. Характеристики аппарата и условия проведения эксперимента приведены в работе [8]. Объемный коэффициент заполнения вихревого слоя ферромагнитными элементами составлял 5 %, время обработки 60 с, температура 140 °С [7].

Процесс изготовления образцов включал в себя следующие этапы: предварительный разогрев битума до 160–170 °С; смешение СБС и битума на лопастной мешалке в течение 10 мин на парафиновой бане при температуре 150–160 °С и его охлаждение до температуры 140 °С; введение в битумный материал ферромагнитных элементов установки в рабочей камере смеси; установка рабочей камеры в аппарат вихревого слоя, подключение прибора и обработка смеси в течение 60 с; после 10 минутного перерыва, во избежание перегрева оборудования, процедуру повторяли 4 раза.

Анализ способа изготовления ПБВ осуществлялся путем определения следующих показателей: верхние температуры эксплуатации по классификации PG (Performance Grade), которые основаны на методологии Superpave и позволяют определить сдвиговую устойчивость по параметру колееобразования  $G^*/\sin\delta$ , относительная необратимая деформация ( $J_{nr}$ ) (MSCR-тест) и кривые течения, при помощи которых можно описать особенности реологического поведения битумных вяжущих.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В первый год эксплуатации существенным дефектом дорожного покрытия является образование колеи пластичности, которая формируется вследствие действия постоянной деформации, вызванной большой нагрузкой от движущихся транспортных средств [9].

В табл. 1 представлены результаты определения фактической и классификационной верхней температуры эксплуатации ( $T_{фв}$  и  $T_{в}$ ) [10] по параметру  $G^*/\sin\delta$  образцов битумных вяжущих, модифицированных СБС, не подвергавшихся процедуре старения, и их маркировки в соответствии с PG-классификацией [11].

Таблица 1

Верхняя температура эксплуатации и маркировка в соответствии с PG-классификацией несостаренных образцов модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП, полученных в лабораторных условиях разными способами смешения

Образец		Фактическое значение температуры ( $T_{фв}$ ) при сдвиговой устойчивости ( $G^*/\sin\delta$ ) не менее 1 кПа, °С	Значение верхней температуры эксплуатации ( $T_{в}$ ) при сдвиговой устойчивости ( $G^*/\sin\delta$ ) не менее 1 кПа, °С	PG-класс
Материал	Способ изготовления			
ПБВ60	Метод АВС	78	76	PG76
	Гомогенизатор ИКА	74	70	PG70

Образец битумного вяжущего, изготовленный вихревым смешением, показал более высокую верхнюю температуру, чем образец, изготовленный на гомогенизаторе, продемонстрировав лучший результат по верхней температуре PG.

Затем образцы ПБВ были подвергнуты кратковременному старению под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT), которое имитирует высокотемпературное окислительное старение в процессе приготовления асфальтобетонной смеси и ее укладки [12]. Также была проведена маркировка по верхнему значению температуры эксплуатации  $T_{в}$  и присвоен PG-класс. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Верхняя температура эксплуатации и маркировка в соответствии с PG-классификацией образцов модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП, подвергнутых кратковременному старению (RTFOT-методу), полученных в лабораторных условиях разными способами смешения

Образец		Фактическое значение температуры ( $T_{фв}$ ) при сдвиговой устойчивости ( $G^*/\sin\delta$ ) не менее 2,2 кПа, °С	Значение верхней температуры эксплуатации ( $T_{в}$ ) при сдвиговой устойчивости ( $G^*/\sin\delta$ ) не менее 2,2 кПа, °С	PG-класс
Материал	Способ изготовления			
ПБВ60	Метод АВС	75	70	PG70
	Гомогенизатор ИКА	62	58	PG58

Как можно видеть из данных, приведенных в табл. 2, образец ПБВ, изготовленный методом АВС и подвергнутый старению по методу RTFOT, также показал более высокую верхнюю температуру эксплуатации по сравнению с битумным материалом, изготовленным в гомогенизаторе.

Определение верхней температуры эксплуатации не описывает полной картины поведения ПБВ и его колееустойчивости при многократных нагрузках на дорожное полотно, поэтому для полного представления изменений в битумном материале был проведен MSCR-тест [13]. Он описывает способность битумных материалов сопротивляться деформациям, которые создаются в асфальтобетоне при нагрузке транспортных средств на дорожное покрытие, исследуя явления ползучести и восстановления под действием многократно повторяющейся нагрузки (ГОСТ Р 58400.6-2019). Предварительно образцы ПБВ были подвергнуты RTFO-старению. Полученные результаты представлены в *табл. 3*.

*Таблица 3*

Значения относительной необратимой деформации для образцов ПБВ  
при температурах  $T = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Образец		Относительная необратимая деформация $J_{nr}$ , $\text{kPa}^{-1}$	
		0,1 кПа	3,2 кПа
$T = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Материал	Способ изготовления		
ПБВ60	Метод АВС	0,443	0,735
	Гомогенизатор ИКА	0,256	0,396
$T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$			
Материал	Способ изготовления		
ПБВ60	Метод АВС	1,12	1,82
	Гомогенизатор ИКА	0,671	1,12

Согласно полученным результатам, представленным в *табл. 3*, видно, что способ изготовления ПБВ влияет на показатель относительной необратимой деформации ( $J_{nr}$ ). В битумном вяжущем, полученном в гомогенизаторе, при температуре  $64\text{ }^{\circ}\text{C}$   $J_{nr}$  снижается, следовательно, материал становится более стойким к колееобразованию по сравнению с материалом, полученном методом АВС. Та же тенденция наблюдается при повышении температуры испытания до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Количественную оценку особенностей реологического поведения битумных вяжущих в зависимости от их способа изготовления проводили путем аппроксимации данных кривых течения с использованием уравнения Оствальда де Ваале:

$$\tau = K \left( \frac{dv}{dr} \right)^n, \quad (1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $(dv/dr)$  – скорость сдвига,  $n$  – индекс течения;  $K$  – коэффициент консистентности.

Были определены реологические константы: коэффициент консистентности  $K$  и индекса течения  $n$  при температурах  $60$ ,  $70$  и  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На основании уравнения Аррениуса, отражающего зависимость коэффициента консистентности  $K$  от температуры, был выполнен расчет энергии активации  $E_a$  [14].

Результаты определения реологических показателей приведены в *табл. 4*.

Как видно из *табл. 4*, у всех исследованных образцов при трех температурах индекс течения  $n$  меньше 1, что указывает на неньютоновское поведение материалов. Большее отклонение от ньютоновского поведения при данных температурах наблюдается у ПБВ, изготовленного с использованием традиционных технологий гомогенизации битумных вяжущих. Более низкие значения коэффициента консистентности и энергии активации вязкого течения для образцов, полученных на аппарате АВС, предположительно можно связать с уменьшением молекулярной массы БСТЭП в результате действия на битумный материал сил акустической и электромагнитной природы, трения и высоких локальных давлений в объеме материала.

Влияние способа изготовления модельных систем битум БНД 100/130 – БСТЭП на реологические константы уравнения Оствальда де Ваале и энергию активации вязкого течения

Способ изготовления ПБВ60	Метод АВС			Гомогенизатор ИКА		
Показатель	k	n	Ea	k	n	Ea
T, °C						
60	933,5	0,817	99,9	1783,6	0,731	109,5
70	340,8	0,837		578,1	0,77	
80	86,8	0,875		158,4	0,877	

### Выводы

Изготовление полимерно-битумных материалов с использованием традиционных технологий гомогенизации ПБВ активно практикуется в промышленных масштабах, однако, данный способ имеет ряд недостатков: метод неэкологичен, время- и энергозатратен, что обуславливает поиск новых более эффективных технологий [4–7].

Сопоставительный анализ показателей модельных битумных вяжущих, полученных в лабораторных условиях по двум принципиально отличающимся технологическим схемам, показал следующее. Результаты определения верхней температуры эксплуатации (табл. 1 и 2) демонстрируют преимущество образцов АВС: верхний температурный предел и PG-класс у ПБВ, изготовленного методом вихревого слоя выше, чем у образцов, изготовленных с помощью гомогенизатора ИКА. Это отражает положительное влияние ряда факторов при реализации смешения методом АВС – механическое воздействие, магнитострикционный эффект, кавитация, акустическое воздействие на структуру исходных компонентов: битума и БСТЭП, характер их распределения. Однако ПМБ, изготовленное методом АВС, оказалось менее устойчивым к колееобразованию, чем материалы, полученные с использованием гомогенизатора. Также АВС образцы продемонстрировали более низкий уровень показателей вязкости во всем исследованном диапазоне температур и скоростей сдвига, подтверждая изменения в структуре исходных и состаренных по методу RTFOT битумных материалов по сравнению с образцами, изготовленными согласно традиционной для битумных вяжущих технологической схемой. Полученные результаты подталкивают к идее проведения дальнейших работ по оценке влияния технологических параметров процесса изготовления полимерно-битумных вяжущих методом АВС с целью достижения требуемых параметров битумных материалов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5.

### Библиография

1. Partl M.N., Bahia H.U. Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials. State-of-the-Art Report of the RILEM // Springer. 2013. V. IX. P. 19.
2. McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. P. 413.
3. Polonik V.D., Kukleva A.S., Avdeev N.D., Shlyaptseva M.D., Nikol'skii V.G, Gordeeva I.V., Kotova S.V. The Results of the Compromise Task Solution Directed for Development of Polymer-Modified Binder // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 67–72.
4. Тюкилина П.М. Комплексное технологическое регулирование производства современных дорожных битумных вяжущих: дис. ... д-ра тех. наук. М., 2021. 527 с.
5. Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Голованов А.Б. Повышение выхода топливных фракций при перегонке особо легкой нефти за счет активации в аппарате с вихревым слоем // Технологии нефти и газа. 2021. № 5. С. 14–18.
6. Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Андрищенко Н.К., Алиева З.М., Теюбов Х.Ш., Третьяков В.Ф., Иванов С.В., Торховский В.Н. Особенности получения биодизеля первого поколения в аппарате с вихревым слоем // Вестник МИТХТ. 2011. № 6. С. 65–68.
7. Антонюк С.Н., Торховский В.Н. Методы активации углеводородного сырья: учебно-методическое пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2020. 377 с.

8. Торховский В.Н., Антониук С.Н., Голованов А.Б., Воробьев С.И., Николаева М.В., Дворецков П.А. Переработка компаундированного нефтяного сырья с предварительной активацией исходных сырьевых потоков // Технологии нефти и газа. 2021. № 2. С. 3–7.

9. American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO), Strategic Highway Research Program (SHRP) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.transportation.org/>

10. ГОСТ Р 58400.3-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки. М.: Стандартинформ, 2019. 18 с.

11. ГОСТ Р 58400.1-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.

12. ГОСТ 33140-2014 Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT). М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.

13. ГОСТ Р 58400.6-2019 Материалы, вяжущие нефтяные битумные. Метод определения упругих свойств при многократных сдвиговых нагрузках (MSCR) с использованием динамического сдвигового реометра (DSR). М.: Стандартинформ, 2019. 7 с.

14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, предложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.