

О РОЛИ СЕРЫ КАК МОДИФИКАТОРА ПБВ ПРИ АНАЛИЗЕ КРИВЫХ ТЕЧЕНИЯ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Шляпцева М.Д.*, ²Гордеева И.В., ²Горбатова В.Н.,
¹Пшихачева М.С., ³Зверева У.Г., ¹Наумова Ю.А.

¹*МИРЭА-Российский технологический университет*
²*Федеральный исследовательский центр химической физики*
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
³*ООО «ЛЛК-Интернешнл»*

*maria.shlyaptseva@ya.ru

Построены и проанализированы кривые течения битумных композиций, модифицированных бутадиен-стирольным термоэластопластом (БСТЭП) отечественного производства в комбинации с серой полимерной. Выявлены закономерности совместного влияния системы модификаторов БСТЭП-серы на реологическое поведение дорожных битумных материалов. Определены реологические константы: коэффициент консистенции K и индекс течения n при температурах испытания 40, 60 и 80 °С на основании аппроксимации экспериментальных данных согласно уравнению Оствальда де Ваале. Выявлено, что процесс термостатирования образцов, содержащих серу, приводит к повышению показателя консистенции, что свидетельствует о протекании процессов структурирования в полимерно-битумном материале.

Ключевые слова: полимерно-битумные композиции, кривые течения, модификаторы, сера, бутадиен-стирольный термоэластопласт, вязкость, реология.

SULFUR AS A PMB MODIFIER ACCORDING TO THE RESULTS OF THE ANALYSIS OF THE FLOW CURVES OF BITUMEN MATERIALS

¹Shlyaptseva M.D.*, ²Gordeeva I.V., ²Gorbatova V.N.,
¹Pshikhacheva M.S., ³Zvereva U.G., ¹Naumova Yu.A.

¹*MIREA – Russian Technological University»*
²*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*
³*LLC «LLK-International»*

The flow curves of bituminous compositions modified with domestically produced styrene-butadiene thermoplastic elastomer (BSTEP) in combination with gray polymer are constructed and analyzed. Regularities of the joint influence of the BSTEP-sulfur modifier system on the rheological behavior of road bitumen materials are revealed. The rheological constants were determined: the consistency coefficient K and the flow index n at test temperatures of 40, 60 and 80 °C based on the approximation of experimental data according to the Ostwald de Waale equation. It was found that the process of temperature control of samples containing sulfur leads to an increase in the consistency index, which indicates the occurrence of structuring processes in the polymer-bitumen material.

Keywords: polymer-bitumen compositions, flow curves, modifiers, sulfur, styrene-butadiene thermoplastic elastomer, viscosity, rheology.

В настоящее время является общепринятым, что реологические свойства битумных вяжущих позволяют объективно и достоверно характеризовать эксплуатационные показатели материалов на их основе [1–3]. Введение за последние пять лет ряда стандартов в отечественную практику дорожного строительства (ГОСТы серии Р 58400, разработанные на основе стандартов международной системы объёмного проектирования асфальтобетонных смесей Supergravel), основанных на оценке реологических

свойств битумных вяжущих, являются наглядным тому подтверждением. При выполнении научных исследований данные о реологическом поведении вяжущих позволяют выявлять закономерности влияния рецептурно-технологических факторов на структуру битумных материалов, что в свою очередь, открывает возможности направленного регулирования комплекса их свойств [4–6].

В данной статье представлены результаты изучения реологического поведения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), содержащих систему модификаторов бутадиен-стирольный термоэластопласт (БСТЭТ) – сера. В продолжение работ, направленных на оптимизацию составов данных ПБВ [7] и выявление механизмов модифицирующего действия данной системы модификаторов, выявление роли серы представляло научно-практический интерес в формировании структуры битумных материалов.

Объекты и методы исследования

В работе объектами исследования являлись модельные полимерно-битумные вяжущие. Для их изготовления был использован нефтяной дорожный битум марки БНД 100/130 («Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», Россия), характеристики которого приведены в *табл. 1*. Данная марка рекомендована для применения в климатических зонах со среднемесячной зимней температурой от –20 до +5 °С.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства битума БНД 100/130

Показатель	Значение	Метод испытания
Глубина проникновения иглы при 25 °С, 0,1 мм	91–130	ГОСТ 11501
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	43	ГОСТ 11506
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–17	ГОСТ 11507

Изученные образцы отличались содержанием полимерной серы (0, 0,5, 1, 3 и 5 мас. ч на 100 мас. ч термоэластопласта) при постоянной концентрации БСТЭП марки ДСТ Л 30-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук», Россия) 3,3 % мас. в общем составе ПБВ.

Изготовление полимерно-битумных композиций осуществляли в лабораторных условиях с помощью гомогенизатора ИКА в течение 30 мин при скорости 8000 об/мин: в предварительно разогретый до 175 °С битум последовательно вводили БСТЭП, затем серу. Далее материал направляли на динамическое (лопастная верхнеприводная мешалка, 1,5 ч, 400 об/мин, 175 °С) и статическое дозревание (термошкаф, 6 ч, 175 °С).

Для интенсификации физико-химических процессов взаимодействия серы с компонентами модельных ПБВ, полученные образцы через 7 суток подвергали дополнительно термостатированию при $T=180\text{ °С}$ в течение 0,5 ч.

Исследования реологических характеристик проводили на реометре динамического сдвига SmartPave 101 («Anton Paar», Австрия). При проведении испытаний применяли измерительную систему «плоскость-плоскость» с рабочим зазором 2 мм. Испытания проводили при температурах 40, 60, 80 °С. Диапазон скоростей сдвига составлял $\dot{\gamma} = 0,01\text{--}10\text{ с}^{-1}$, верхний предел данного параметра при проведении испытаний был ограничен наличием эффекта «срыв струи».

Результаты и их обсуждение

Для описания особенностей реологического поведения битумных композитов были построены кривые течения (*рис. 1–2*), представляющие собой зависимости напряжения сдвига τ и вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в двойных логарифмических координатах [6, 8, 9].

В качестве примера на *рис. 1* приведены кривые течения, полученные при температуре испытания 60 °С, для образцов ПБВ с различным содержанием серы до (*рис. 1а*) и после (*рис. 1б*) термостатирования.

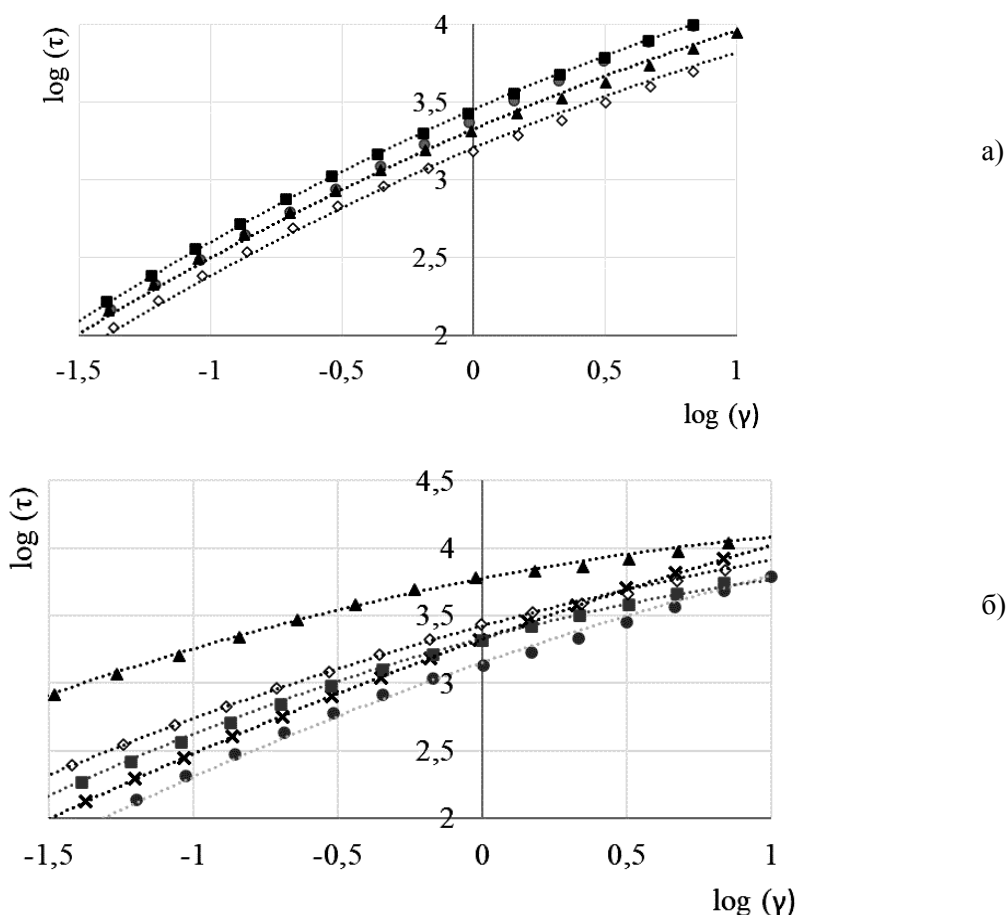
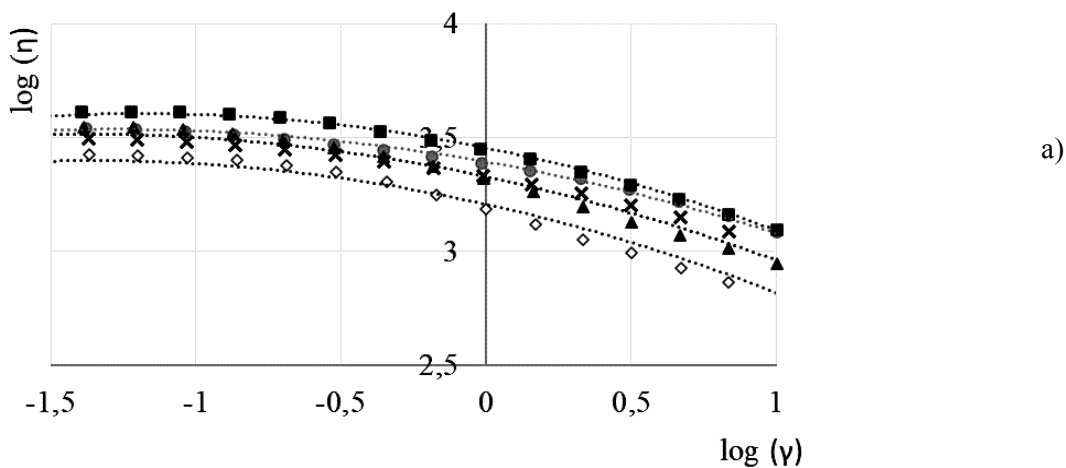
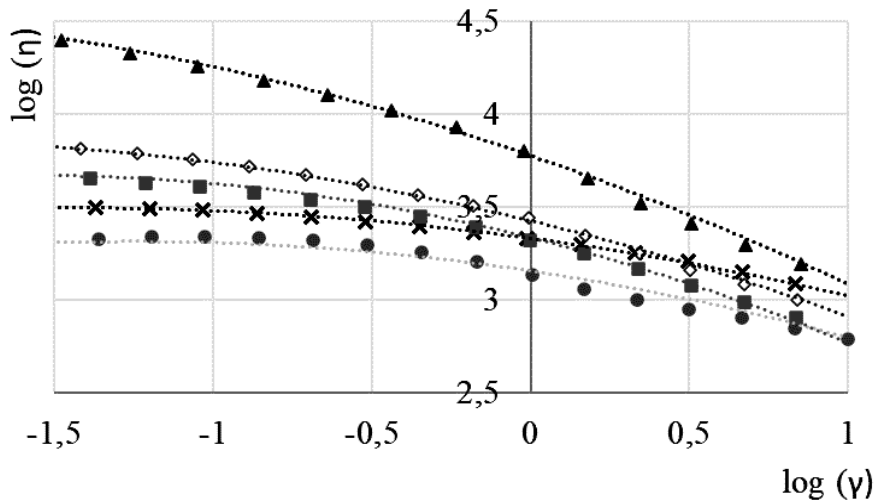


Рис. 1. Кривые течения при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов ПБВ, отличающихся содержанием серы: \times – 0 %; \bullet – 0,5 %; \blacksquare – 1 %; \diamond – 3 %; \blacktriangle – 5 % до (а) и после (б) термостатирования

Согласно результатам, приведенным на рис. 1, исследуемые образцы ПБВ относятся к неньютоновским псевдопластическим жидкостям. При анализе зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 2) отмечено, что кривые течения немодифицированного серой ПБВ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в наименьшей степени отклоняются от поведения идеальной жидкости или жидкости Ньютона–Стокса, подчиняющейся закону Ньютона. Реологическое поведение полимерно-битумного композита в выбранном температурном интервале определяется концентрацией модифицирующих добавок в системе битум-БСТЭП-сера (рис. 1 и 2). Причём более заметное отклонение от поведения идеальной жидкости проявляется для образцов, модифицированных серой после процесса термостатирования.





б)

Рис. 2. Зависимость вязкости η от скорости сдвига γ при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов ПБВ, отличающихся содержанием серы: \times – 0 %; \bullet – 0,5 %; \blacksquare – 1 %; \diamond – 3 %; \blacktriangle – 5 % до (а) и после (б) термостатирования

Количественную оценку особенностей реологического поведения образцов битума и модельных ПБВ в зависимости от содержания серы и наличия процедуры их термовыдержки проводили путём определения реологических констант n и K на основании обработки массива полученных данных с использованием уравнения Оствальда-Ваале (1):

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

где τ – напряжение сдвига, (dv/dr) – скорость сдвига, n – индекс течения, характеризующий степень неньютоновского поведения материала; K – коэффициент консистентности.

Для описания зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига использовали математическую модель (2):

$$\ln \tau = a + b \cdot \ln(\gamma), \quad (2)$$

где $a = \ln K$; $b = n$.

Обобщенные результаты по определению реологических констант для изученных битумных материалов приведены на рис. 3 и в табл. 2. В настоящее время считается [10–15], что модифицирующее действие серы в ПБВ обусловлено комплексом физико-химических процессов ее взаимодействия как с компонентами битума, так и полимерным модификатором. Для выявления направленности действия серы как модификатора ПБВ большее внимание в работе уделялось оценке и характеру изменения коэффициента консистентности.

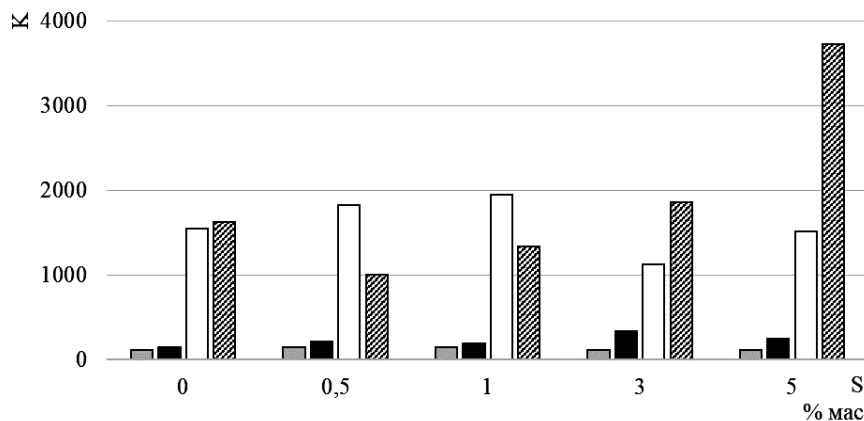


Рис. 3. Влияние содержания серы и термостатирования на коэффициент консистентности битумных вяжущих при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$: битум – \square \blacksquare ; ПБВ – \square \hatched (до и после термостатирования)

Влияние содержания серы и термостабилизации на индекс течения n образцов битума и ПБВ

Образец		Индекс течения n					
		до термостабилизации			после термостабилизации		
		Температура, °С					
Основа	Сера, мас. ч	40	60	80	40	60	80
Битум	0	0,65	0,89	0,87	0,62	0,82	1,08
	0,5	0,65	0,86	0,97	0,63	0,84	0,99
	1	0,64	0,87	0,88	0,65	0,84	1,09
	3	0,62	0,89	0,97	0,60	0,80	0,94
	5	0,60	0,88	1,03	0,65	0,85	0,94
ПБВ	0	0,79	0,78	0,81	0,71	0,76	0,80
	0,5	0,78	0,78	0,84	0,76	0,78	0,80
	1	0,72	0,75	0,80	0,64	0,68	0,71
	3	0,71	0,72	0,73	0,60	0,63	0,68
	5	0,65	0,66	0,70	0,56	0,62	0,67

На первом этапе проводился анализ влияния серы на показатель K образцов битума и полимерно-битумного материала. Обнаружено, что в изученном диапазоне концентраций серы для неподвергнутых стадии термостабилизации образцов наблюдается экстремальный характер изменения данного показателя. Наибольшие значения K присущи образцам битума и полимерно-битумного материала, содержащим серу из расчета: 1 мас. ч. серы на 100 мас. ч. СБС (дозировка ТЭПа в ПБВ составляла 3,3 % мас.). После этапа термостабилизации данная тенденция сохраняется только для битума, однако, максимальные значения K уже смещаются с области дозировки серы – 3 мас. ч. серы на 100 мас. ч. СБС. Для термостатированного полимерно-битумного материала характерна принципиально иная картина: с введением серы (0,5–1,0 мас. ч.) после значимого понижения коэффициента консистенции по сравнению с базовой системой наблюдается его рост почти в 2 раза.

Следует обратить внимание, что для образцов битума во всем диапазоне дозировок серы процесс термостабилизации вызывает повышение K . Для оценки скорости нарастания вязкости был рассчитан коэффициент r :

$$r = K_T / K_H, \quad (3)$$

где K_H и K_T – коэффициенты консистенции образца до и после термостабилизации, соответственно.

Наблюдаемый рост r от 1,2 до 2,9 при увеличении содержания серы (0–3 мас. ч.) в образцах битума позволяет отметить, что чем выше концентрация серы, тем более структурированным становится исходный битум.

Для образцов ПБВ изменение коэффициента K носит иной характер после процедуры термостатирования: при содержании серы 0,5 и 1,0 мас. ч во всех температурных диапазонах построения кривых течения наблюдалось снижение коэффициента K в сравнении с базовым составом, при переходе к более высоким концентрациям серы (3–5) значения r были $> 1,0$ и составили 1,6–2,5.

Анализ изменений показателя индекса течения позволил выявить следующие тенденции: с ростом температуры испытания значения n увеличиваются; после термостабилизации для образцов одного состава величина индекса снижается, при этом для полимерно-битумных материалов интенсивность изменения n определяется концентрацией серы.

Заключение

В работе проведена оценка направленности действия серы на битумные и полимерно-битумные композиции с точки зрения анализа реологического поведения материала. Обобщая полученные данные, можно отметить, что наиболее информативным показателем на данном этапе работы, отражающим роль серы в формировании структуры ПБВ, можно рассматривать коэффициент консистенции.

Выявленный характер изменения K исследованных образцов, в зависимости от содержания серы в битуме и в системе битум-БСТЭП до и после проведения процедуры термостатирования, позволяет говорить о химическом взаимодействии серы как с компонентами битума, так и полимерно-битумного

материала. Согласно данным [11–15], сера, обладая высокой химической активностью по отношению к углеводородам битума, в зависимости от температуры, состава и структуры компонентов битумных фракций, способствует протеканию химических превращений структурирующей и полимеризационной направленности. Известно [16], что процесс вулканизации ненасыщенных каучуков в присутствии серы или серосодержащих вулканизирующих агентов сопровождается нарастанием вязкости эластомерных материалов по мере формирования вулканизационной сетки. Тенденции изменения коэффициента консистенции образцов (на основе битума и системы битум – БСТЭП) в зависимости от концентрации серы, до и после термостабилизации, связанные в ростом K при введении серы в исследованном диапазоне концентраций, предполагает протекание химических процессов между серой и компонентами полимерно-битумного материала, приводящие к образованию в нем сетчатых структур.

Библиография

1. Гуреев А.А., Тюкилина П.М. Об эволюции нормативных требований к реологическим характеристикам дорожных вяжущих в России // Химия и технология топлив и масел. 2021. № 1 (623). С. 46–48.
2. Gorbatova V., Gordeeva I., Dudareva T., Krasotkina I., Nikolskii V., Naumova Y. Rheological properties of bitumen with powder rubber modifier obtained by high-temperature shear grinding // Proceedings of EECE 2020. Energy, Environmental and Construction Engineering. Cham, 2021. P. 475–485.
3. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders // Europ. Polym. Journ. 2018. V. 112. P. 766–791.
4. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B.B., Rossi C.O. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances // Appl. Sci. 2019. V. 9, N 4. P. 742.
5. Ezzat E.N., Abed A.H. Enhancement rheological properties of asphalt binder modified with hybrid polymers according to Superpave system // Materials Today Proceedings. 2020. V. 20. P. 572–578.
6. Gordeeva I.V., Naumova Y.A., Nikol'skii V.G., Krasotkina I.A., Dudareva T.V. Analysis of flow curves of modified bitumen composites // Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 151–156.
7. Polonik V.D., Kukleva A.S., Avdeev N.D., Shlyaptseva M.D., Kotova S.V., Nikol'skii V.G., Gordeeva I.V. The results of the compromise task solution directed for development of polymer-modified binder // Key Engineering Materials. 2021. V. 899 KEM. P. 67–72.
8. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2010. 560 с.
9. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
10. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. Обработка экспериментальных данных. СПб.: НОТ, 2015. 618 с.
11. Гохман Л.М. Дорожный полимерасфальтобетон. М.: Экон-Информ, 2017. 477 с.
12. Дошлово И., Калапов А. Новые дорожные битумы на основе органического вяжущего, модифицированного технической серой и полимерными добавками // Вестник ИрГТУ. 2015. № 11 (106). С. 107–111.
13. Галдина В.Д. Серобитумные вяжущие: монография. Омск: СибАДИ, 2011. 124 с.
14. Теляшев И.Р. Исследование закономерностей процесса взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементной серой: автореф. дис... канд. тех. наук: 05.17.07; Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа, 2001. 24 с.
15. Горбик Г.С. Структура и свойства модифицированного серобитумного вяжущего для дорожного строительства: дис. канд. техн. наук: 05.23.05; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. Пенза, 2006. 179 с.
16. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.