

На сегодняшний день до 70 процентов выпускаемых в России и странах СНГ битумов по ассортименту и качеству не соответствуют требованиям современного рынка.

# СОВРЕМЕННЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ (ПФМ) ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ И БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО ОСВОЕНИЮ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ НТЦ «ПРИРОДНЫЕ БИТУМЫ» КГТУ

А.Ф. КЕМАЛОВ  
Р.А. КЕМАЛОВ

д.т.н., профессор, член-корр. РАЕН, МАХ – директор НТЦ «Природные битумы»  
к.т.н., доцент, советник РАЕН

г. Казань

Так анализ результатов испытаний «Центра лабораторного контроля, диагностики и сертификации» ФДС России показывает, что 68% битумов марок БНД, применяемых для асфальтобетонных смесей, не удовлетворяет требованиям ГОСТ 22245-90 хотя бы по одному из физико-механических показателей. При этом по показателю «глубина проникания иглы при 0 °С» требованиям ГОСТ 22245-90 не соответствует 31% проб битума, 26% проб – по показателю «растяжимость при 0 °С», 21% проб – по «изменению температуры размягчения после прогрева», 16% проб – по «растяжимости при 25 °С» и 6% проб – по показателю «температура хрупкости».

Как следствие, недостаточное качество битумов ведет к преждевременному износу дорожных покрытий и в итоге приводит к увеличению капитальных затрат на проведение трудоемких ремонтных работ. Так за последние десятилетия в 2-3 раза сократился срок службы асфальтобетонных покрытий на автодорогах, мостах и аэродромах; более 90% материальных, трудовых и энергетических ресурсов, выделяемых дорожной отрасли, идет на ремонт и реконструкцию, а не на строительство асфальтобетонных покрытий. Положение усугубляется непрерывным

увеличением грузоподъемности и интенсивности движения транспортных средств, приводящих к значительному росту динамических нагрузок на дорожное покрытие и тем самым по-вышению требований к качеству битума.

Основными причинами преждевременного разрушения асфальтобетонных покрытий является:

1. Применение органических битумных вяжущих материалов, которые не удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемым к ним условиями эксплуатации покрытий на территории России.

2. Температурная трещиностойкость, так как их температура хрупкости выше, чем температура наиболее холодных суток заданного района эксплуатации покрытий;

– для битумов дорожных марок температура хрупкости не ниже минус 18 °С;

– средняя зимняя температура в России колеблется от минус 20 до минус 60 °С;

– расчетная температура трещиностойкости дорожных покрытий – от минус 19° до минус 42° С.

Вследствие этого через год на покрытии появляются трещины, которые являются очагами разрушения покрытий (выбоины, выкрашивания).

3. Эластичность – способность к большим обратимым деформациям.

По данным фирмы «SHELL» (рис.1), интенсивность процесса старения битума на стадии приготовления асфальтобетонных смесей намного выше, чем при транспортировке и эксплуатации.

Необходимо отметить, что для повышения качества асфальтобетонных покрытий в верхних слоях автомобильных дорог I–II технических категорий рекомендовано применять **модифицированные битумы**, соответствующие современным требованиям качества на марки БДУ (ТУ 38.1011356-91) в составе асфальтобетонных смесей, обладающие, по сравнению с традиционными дорожными битумами, в соответствии с нормами ГОСТ 222-45-90, более высоким уровнем физико-механических и адгезионно-прочностных показателей. Битумы марок БНД характеризуются наименьшей растяжимостью, значительной потерей массы образца при испытании по методике ASTM D 1754, что объясняет более низкую трещиностойкость асфальтобетона, особенно при переходах температуры через 0 °С.

По этим причинам одним из перспективных и экологически приемлемых путей радикального решения проблемы улучшения качества отечественных битумов является создание интенсивной технологии производства битумов, основанной на научном подходе к выбору и применению иницирующих добавок к тяжелому нефтяному сырью: высоковязким нефтям, природным (ВВН и ПБ) и окисленным битумам. Таким образом, необходимо осуществлять перевод битумов из класса термопластов в эластомеры, которые способны в этом случае выполнять роль комплексных органических вяжущих (КОВ), т.е. битум-полимерных вяжущих (БПВ) в производстве долговечных асфальтобетонов, а также одновременно являются высококачественным сырьем в производстве мастичных материалов для санации дорожного полотна от выбоин и трещин.

Для увеличения срока службы дорожных покрытий на мостах и искусственных сооружениях необходимо не только корректировка нормативных требований к физико-механическим свойствам битумов, но и разработка, внедрение в практику дорожного строительства модифицированных битумов улучшенного качества и новых материалов на их основе, способных обеспечивать более высокую прочность и долговечность дорожных покрытий. Этот подход позволит:

– повысить качество и увеличить срок службы дорожных покрытий за счет улучшения их трещиностойкости, сдвигу устойчивости, водо- и морозостойкости;

– расширить температурный диапазон работоспособности за счет более высокого динамического предела текучести;

– увеличить в 1,5-3 раза срок службы асфальтобетонов;

– повысить вязкость и прочность;

– увеличить температуру размягчения регулированием состава при сохранении требуемой эластичности и температуры хрупкости;

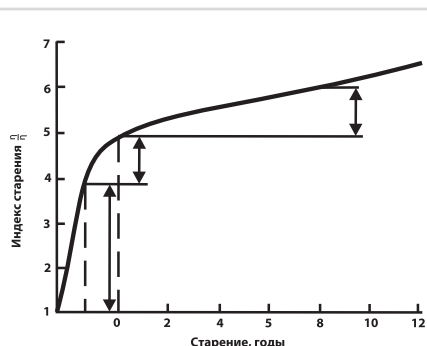
– регулировать свойства органических вяжущих в зависимости от исходных компонентов и условий эксплуатации конструкций;

– повысить производительность работ по приготовлению вяжущих;

– снизить энергозатраты;

– получить материалы с требуемыми в данных условиях свойствами;

– расширить ассортимент органических



а – при изготовлении асфальтобетонной смеси; б – при хранении, транспортировке и укладке; с – за 8 лет работы в составе асфальтобетонного покрытия

Рис. 1. Изменение индекса старения битума во время смешения с минеральным материалом при изготовлении горячих асфальтобетонных смесей, при хранении и транспортировке, при работе в составе дорожного асфальтобетона.

Рис. 1

вяжущих;

– увеличить темпы строительства дорог с твердым покрытием, особенно в осваиваемых сельскохозяйственных районах Севера и Сибири.

Для этого с технической точки зрения при создании битумных композиционных материалов с заданным комплексом свойств могут применяться те модификаторы, которые:

– не разрушаются при температуре приготовления асфальтобетонной смеси;

– совместимы с битумом при температурах приготовления асфальтобетонных смесей;

– в летнее время повышают сопротивление битумов в составе дорожного покрытия к воздействию сдвиговых напряжений без увеличения вязкости при температурах смешения и укладки;

– не придают битуму жесткость, ломкость при низких температурах в покрытии;

– химически и физически стабильны при хранении, переработке и в реальных условиях работы в составе дорожного покрытия.

В настоящее время на основании результатов испытаний битумов дорожных, модифицированных различными добавками, ФГУП СоюздорНИИ рекомендовано применение следующих полимеров:

• блок-сополимеры бутадиена и стирола типа СБС (в виде порошка и крошки) ДСТ-30-01

1 группы по ТУ 38 103267-80, ДСТ-30Р-01

1 группы по ТУ 38 40327-90; их зарубежные аналоги: Финапрен 502, Финапрен 411;

Кратон Д 1101, Кратон Д 1184, Кратон Д 1186; Европрен Сол Т 161; Калпрен 411, предназначенные для получения полимерно-битумных вяжущих марок ПБВ в соответствии с ОСТ 218.010-98;

• «Каудест-Д» – система полимеров типа синтетических бутадиенальфаметилстирольных каучуков (СКМС) – предназначен для получения вяжущих на основе композиции «Каудест-Д» в соответствии с ТУ 2257-045-05766793-96;

• растворы синтетических каучуков стирольных типа СКС, предназначенные для приготовления битумно-каучуковых вяжущих марок БКВ.

По данным ЕАРА (таблица 1), наблюдается рост доли потребления модифицированных битумов по сравнению с 1995 г. от общего

объема битумов, используемых для строительства и ремонта дорожных покрытий.

Таблица 1. Доля модифицированных битумов в общем объеме дорожных битумов, используемых для строительства и ремонта дорожных покрытий в Европе (по данным ЕАРА).

Количество модифицированных дорожных битумов в 2001 г. в Европе составило 7% (рис.2). Характер распределения объема потребления модифицированных битумов по видам модификаторов (рис.2) свидетельствует о наибольшем применении полимеров: полиолефины (9%), EVA (12%), полибутадиен (14%), типа СБС (41%).

Производство модифицированных битумов полимерами типа СБС в Европе к 2001 г. возросло до 50% и составило во Франции 80%, в Германии – 95%, в Испании – 65%, Бельгии – 80%, в Италии – 100% от всего объема модифицированных битумов (сведения предоставлены фирмой «KRATON POLYMER»).

В настоящее время в зарубежной практике для устройства и ремонта дорожных покрытий используются композиционные ма-

териалы на основе битума и модификаторов, таких как сера, каучук (полибутадиеновый, натуральный, бутилкаучук, хлоропрен и др.), органо-марганцевые компаунды, термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA), термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополимеры, а также блок-сополимеры стиролбутадиенстирола (СБС).

В настоящее время масштабное применение модифицированных битумов ограничено из-за отсутствия строгих критериев к использованию модификаторов, анализ опыта применения которых показал, что для повышения реологических и физико-механических характеристик битумов обычно используют различные виды полимеров, синтетических каучуков, резиновую крошку и т.д.

Способы применения характеризуются тем, что модификаторы вводятся в битумы в чистом виде в небольших количествах от 1 до 5% мас.

Для совмещения битума с полимером требуется специальное оборудование (в нашем случае им выступает роторно-пульсационное акустическое (РПАА), обеспечивающее активное совмещение компонентов).

Зарубежный и отечественный опыт применения модифицированных битумов показывает принципиальные отличия:

– по выбору исходных компонентов;

– по проектированию составов БПВ;

– по регламентированию комплекса их физико-механических свойств;

– по выбору объектов, на которых наиболее целесообразна замена дорожного битума на новый вид вяжущего.

Известно, что высокомолекулярные полимеры-модификаторы выпускают на производстве в виде гранул, крошки, кусочков, т.е. мелких частиц, расщепление которых в растворителе намного упрощается.

Отечественная и зарубежная практика показала, что такие модификаторы легко совмещаются с остаточными битумами, в структуре которых гораздо больше свободных молекулярных связей, чем в окисленных; таким образом, введение высокомолекулярных полимеров создает практические сложности.

Качество дорожных покрытий, долговечность зависят от прочности сцепления битумных вяжущих с минеральными материалами. Отметим, что существенным недостатком

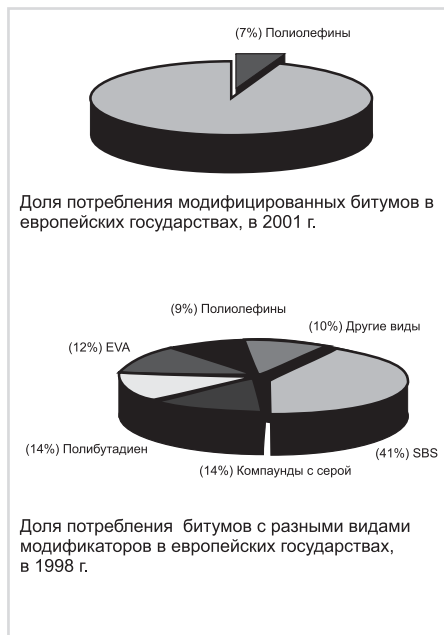


Рис. 2

Страна	Модифицированные битумы %						
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Австрия	8	8	8	8	нд	11	нд
Бельгия	3	7	13	12	16	15	18
Чехия	11	16	15	17	16	13	18
Дания	5	5	5	5	5	5	5
Фин-дия	1	1	1	1	1	1	1
Франция	10	10	10	10	10	10	<10
Испания	5	4	8	5	нд	нл	нд
Голл-дия	-7	7	6	-6	7	7	7
Ирландия	3	5	5	7	7	8	10
Германия	7	8	8	9	8	нд	14
Норвегия	2	2	1	2	<1	<1	3

нд – нет данных

Таблица 1

Страна	Модифицированные битумы %						
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Польша	7	-	6	7	6	6	6
Порт-лия	1	1	2	1	0	3	11
Словакия	нд	13	12	нд	нд	нд	20
Словения	3	5	6	7	9	8	9
Швей-рия	5	5	нд	5	нд	нд	нд
Швеция	2	2	3	2	3	3	2
Венгрия	4	3	4	4	1	1	10
Англия	4	нд	4	4	нд	нд	5
Италия	3	4	5	6	7	7	7
Япония	7	7	7	10	10	11	11
США	5	5	4-5	нд	нд	нд	нд

производимых в Татарстане дорожных и строительных битумов являются низкие адгезионно-прочностные и упруго-деформационные свойства.

Средний срок службы дорожных покрытий в РТ не достигает 5-6 лет (на практике эта цифра колеблется от 1 до 3 лет), в то время как за рубежом эта цифра достигает 10-15 лет.

Известно, что для производства дорожных и строительных битумов подходят нефти высокосмолистые и малопарафинистые. Однако в связи с ограниченностью запасов таких нефтей используют остатки практически любых нефтей, что приводит к низкому качеству битумных материалов. Содержащиеся в битуме полициклические ароматические соединения, смолы и гетероатомсодержащие соединения не обеспечивают требуемую адгезию как к минеральной части асфальтобетона, так и в случае использования строительных и специальных марок битумов в производстве битумно-кровельных, мастично-лаковых материалов к металлической и железобетонной основе, т.е. для изоляции крыш и оснований промышленных и гражданских объектов, нефте- и газотрубопроводов, подземных коммуникаций и различных хранилищ, устройств изоляционных материалов для защиты от коррозии мостовых сооружений, а также объектов водного транспорта. Кислородсодержащие соединения, образующиеся при окислении гудрона, также мало влияют на адгезионные свойства битумов. Расширение сырьевой базы битумного производства за счет вовлечения тяжелых нефтяных остатков (ТНО) смолисто-парафинового основания регионального происхождения подтверждает несомненную актуальность данного проекта.

Разнообразие климатических и эксплуатационных условий требует разработки научно-обоснованных путей регулирования структуры мастик и вяжущих для дорожного строительства в широких пределах с целью получить оптимальные для данных условий свойства.

Многие современные производители композиционных мастик поставляют на рынок менее качественную продукцию, дезориентируя потребителей, подрывая заслуженный имидж статуса битум-полимерного материала. Такие мастичные материалы формально являются битумно-полимерными, не обладая требуемыми эксплуатационными характеристиками настоящих БПМ, будет правильнее их называть псевдо-БПМ. Для достижения нормируемых ГОСТом показателей теплостойкости и низкотемпературной гибкости, производители, не имея более высокоэффективных добавок, используют окисленные битумы, более теплостойкие. Это приводит к получению материала, обладающего высокой стоимостью за счет большего содержания полимера для обеспечения требуемой пластичности, который можно вводить в систему до критического содержания, что приведет к нарушению целостности мастичного материала, и система расслаивается.

Для производства высококачественных битумов и материалов на их основе руководствовались:

- многолетним обширным научно-практическим опытом;
- знаниями в области химического

структурно-группового состава ТНО и битумов различной природы;

– способами их добычи (термодеструктивные);

– режимами выработки (температура, продолжительность, расход воздуха).

А так как в большинстве своем у современного рынка потребителей битумных материалов отсутствует основная взаимосвязь между существующими способами добычи высоковязких нефтей и природных битумов (ВВН и ПБ), условиями их дальнейшей переработки и предъявляемыми требованиями качества к битумам (дорожного и гражданского назначения), то **задача получения высококачественных битумов и их материалов становится трудной выполнимой.** Это связано с негативным влиянием химического структурно-группового состава деструктивных ТНО и битумов на адгезионно-прочностные свойства полученных на их основе материалов. В дальнейшем это приводит к преждевременному износу дорожных покрытий и к увеличению капитальных затрат на проведение ремонтных работ. Положение усугубляется непрерывным увеличением грузоподъемности и интенсивности движения автотранспорта, приводящих к значительному росту динамических нагрузок на дорожное покрытие.

Сырье для получения битумов и их материалов должно быть высокосмолистым с минимальным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (УВ). Это объясняется тем, что дисперсная структура битума значительно зависит от содержания н-парафиновых структур, где при содержании более 3% возникает кристаллизационный каркас, сообщающий системе жесткость и уменьшающий интервал пластичности. Вместе с этим известно, что в процессе окисления нефтяных остатков количество низкомолекулярных ароматических масляных УВ непрерывно убывает, а относительное количество н-парафинов повышается. Вследствие этого уменьшается сходство дисперсионной среды к асфальтенам, которых, кроме того, становится больше, что приводит к ухудшению когезионных и адгезионно-прочностных свойств битумов.

Таким образом возникает необходимость использования таких химически активных модификаторов, которые за счет эффективной межмолекулярной диффузии подвергали бы сегменты парафиновых цепей химическому структурированию с последующим образованием полярных макромолекулярных полициклических нафтеновых фрагментов.

**Единственным решением в сложившейся ситуации является:**

1. Разработка фундаментальных основ создания битумов с улучшенным комплексом свойств и материалов на их основе для дорожной и гражданской отраслей, регламентируемых современными российскими, европейскими и западными стандартами качества ISO, ASTM, DIN на базе основных принципов физико-химической механики нефтяных дисперсных систем (НДС);

2. Синтез серии универсальных полифункциональных модификаторов (ПФМ), обладающих высокими структурообразующей, пластифицирующей и, что не менее важно, адгезионной способностями, в битумных матрицах за счет кластерного эффекта при физико-химическом взаимодействии

компонентов «ПФМ» и битумов на любых типах подложек в различных условиях применения.

Это подтверждается качеством модифицированных битумных мастик с участием добавок серии «ПФМ», компоненты которых обеспечивают высокую химическую стойкость, адгезионно-прочностную, упруго-деформационную, низкотемпературную способность материалов к сдвиговым напряжениям. С использованием современных методов анализа проведены исследования влияния ПФМ-модификаторов на химический и структурно-групповой состав, свойства ПБ различной природы, производимые и добываемые в Татарстане.

Оригинальность и новизна разработки заключается в отсутствии взаимосвязи «состав сырья – качество» за счет высокоизбирательного протекания необратимых превращений с н-парафино-асфальтовыми ассоциатами битумов с образованием полиэфиров, которые по своей молекулярной массе относятся к смолам. Последние адсорбируют ароматические мальтены битума, набухая в них; при этом размеры частиц «ПФМ» увеличиваются в 6 - 9 раз. Высокополярность, ароматичность, низкая вязкость ПФМ способствуют диспергированию, необратимой физико-химической диффузии с компонентами битума. Загущая дисперсионную среду, «ПФМ» активно влияет одновременно на адгезионно-прочностные и упруго-деформационные свойства битумов, понижая их температуру хрупкости и повышая адгезионную способность, температуру размягчения и одновременно пенетрацию, т.е. переводя БПМ в тип эластомеров, таким образом способствует переходу битума в битумное вяжущее, и, как следствие, при приложении нагрузки возникают только упругие деформации, а течения мастики при действии нагрузки не происходит. Этот факт увеличивает более чем в 3 раза срок службы асфальтобетонных межремонтный период эксплуатации покрытий, снижаются энергозатраты. В то же время применение известных полимеров не позволяет получить мастики, обладающие одновременно и высокой теплостойкостью, и высокой пенетрацией.

Температура смешения битумов с СБС до 220°C, что вызывает расфракционирование, окисполимеризацию мальтенов, – первопричина охрупчивания БПВ-материалов. ПФМ омогенизируются уже при 120°C. Взаимодействие СБС-модификаторов с татарстанскими битумами ограничено их растворяющей способностью. Дополнительно необходимо отметить, что отсутствие азотсодержащих соединений и легкокипящих компонентов в составе разработанного модификатора позволяет существенно образом улучшить экологичность производства как самого модификатора, так и битумных материалов на его основе.

**Отличительной особенностью является тот факт, что за счет регулирования концентрации модификатора можно получить на основе известных марок битума широкий ассортимент битумно-полимерных материалов: мастик для строительства и ремонта автодорог, аэродромов, устройства кровель, строительных конструкций, мостовых сооружений, защиты магистральных наземных и подземных нефте-газо- и трубопроводов, а также асфальтобетоны,**

мастики, эмульсии, лаки, рубраксы, рулонно-кровельные гидроизоляционные материалы.

Таким образом, основным отличием от СБС служит высокая адгезионная способность ПФМ-модифицированных битумов к каменным материалам. Особенности и преимущества ПФМ по сравнению с адгезивами «АМДОР», «WETFIX N», «DIAMINE OLBS», серии БП-3 – высокая адгезия, термостабильность при 250-270°C в течение 4-х часов по сравнению со 140-170°C у аналогов-производителей, высокая температура вспышки, высокая технологичность: возможность дозирования ПФМ в битум, выходящий из окислительной колонны с температурой до 280°C. ПФМ включает в себя одновременно характеристики СБС и адгезивов, что сказывается на себестоимости, позволяет получать битум-полимерные мастики и вяжущие, превосходящие производимые битумы по доле обратимых высокоэластических деформаций. Проведены сравнительные исследования отечественных модификаторов по их эффективности в модификации свойств битумов для дорожного и гражданского строительства, доступности, технологической безопасности, совместимости, дороговизне в сравнении с зарубежными модификаторами, стоимость

которых на сегодняшний день колеблется от 2000 до 6000 евро за тонну. Следовательно, использование в массовом строительстве битумных мастик на основе полифункциональных модификаторов серии «ПФМ» позволит получить качество и долговечность конструкций и сооружений, требуемые по российским и ведущим зарубежным стандартам качества.

Проведенные нами исследования установили возможность получить модифицированные комплексные органические вяжущие с помощью добавок серии ПФМ. Это в первую очередь мастики и БПВ, которые не только не уступают нефтяным битумам, но и по ряду показателей превосходят их: доля обратимых высокоэластических деформаций (эластичность) БПВ составляет более 80% при 25°C и более 70% при 0°C, в то время как у битумов эластичность либо практически отсутствует, либо не превышает 20%. Это обуславливает его высокие теплостойкость и сопротивление сдвигу при повышенных температурах (50-70° С), эластичность, пластичность и устойчивость к динамическим воздействиям при низких отрицательных температурах. Температура хрупкости модифицированных таким образом БПВ разного состава на-

ходится в пределах от минус 20° до минус 55°C, чем существенно отличается от битумов, температура хрупкости которых изменяется от минус 4° до минус 20°C. При этом температура размягчения БПВ выше, чем у битумов. Модифицированные асфальтобетоны на основе таких БПВ отличаются повышенными деформативностью при отрицательных температурах и упругостью при положительных (модуль упругости при минус 20°C в 3-6 раз меньше, а при 40°C – в 1,5-2 раза больше, чем асфальтобетона на битуме марок БНД); повышенной устойчивостью к многократным динамическим воздействиям. Такие качества БПВ позволяют существенно (в 2-3 раза) снизить модуль упругости битум-полимерного асфальтобетона по сравнению с асфальтобетоном при отрицательных температурах (минус 20° - минус 30°C) и одновременно в 1,5-2 раза повысить предел текучести и модуль упругости при положительных температурах (40-50°C). Такие покрытия более трещиностойки и сдвигустойчивы, что подтверждено многолетними лабораторными исследованиями и наблюдениями за построенными во всех дорожно-климатических зонах участками дорожных, мостовых и аэродромных покрытий. ■

Время модификации, мин.	Групповой химический состав, % масс.			Содержание парафина, % масс. по ГОСТ 17789-72
	Масла	Смолы	Асфальтены	
30	47,69	41,71	10,60	10,10
40	41,34	45,91	12,75	5,64
50	37,22	48,14	14,64	1,02
60	35,28	48,98	15,74	0,71

Таблица 1 Изменение группового химического состава битума в процессе модификации

