УДК 665.775.4:625.85.06:625.752.1

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ДОРОЖНОГО БИТУМА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

Д-р хим. наук, профессор **И.В. Голиков,**
канд. техн. наук, доцент **А.А. Игнатьев,**
д-р техн. наук, профессор **В.М. Готовцев,**
магистрант **А.Р. Калашян**
(Ярославский государственный технический университет)
Конт. информация: golikov.i@yandex.ru; alexassis@ya.ru; gotovtsev_vm@mail.ru; rimake76@gmail.com

В статье приведены результаты исследований, связанные с вопросом улучшения свойств дорожного битума путем его модификации полиэтилентерефталатом. Определено оптимальное содержание полиэтилентерефталата для модификации битума, способствующее улучшению свойств готового материала путем повышения его водостойкости с сохранением исходной эластичности битума.

Ключевые слова: *дорожные асфальтобетонные покрытия, долговечность, дорожный битум, полиэтилентерефталат, модификация битума.*

Проблема долговечности асфальтобетонных покрытий в настоящее время является одной из наиболее актуальных для дорожной отрасли. На сегодняшний день совершенствование автомобильных дорог осуществляется сразу по нескольким направлениям, одним из которых является улучшение физико-механических свойств дорожных битумов. В осенне-весенний период одновременное сочетание таких неблагоприятных факторов, как переувлажнение дорожной одежды и земляного полотна, смена циклов *замораживания и оттаивания* и, как следствие, значительное ослабление прочности дорожной одежды приводит к интенсивному разрушению покрытия. Все это подтверждает необходимость проведения исследований в области модификации дорожных битумов с целью улучшения водостойкости готового материала, уменьшения водопоглащения и увеличения долговечности асфальтобетонных покрытий.

За последние годы уже накоплен значительный объем знаний, базирующийся как на результатах научных исследований, так и на практическом опыте использования модифицированных битумов, но

наибольший интерес представляют эффективные и недорогие модификаторы.

Однако опыт использования модифицированных битумов в асфальтобетонных смесях показывает, что не всегда удается получить требуемые характеристики для готового материала.

В некоторых случаях положительный эффект достигается путем введения сразу нескольких модификаторов, каждый из которых улучшает только определенные показатели. В случае получения композиционных вяжущих такими компонентами могут быть: полимер, растворитель или пластификатор, поверхностно-активные добавки. Достигаемый при этом эффект может быть соизмерим с экономическими затратами и технологическими сложностями процесса модифицирования вяжущего.

К настоящему времени в полимерно-битумных материалах испытаны практически все известные полимеры. Однако на практике применяются лишь некоторые типы высокомолекулярных соединений. Основная проблема полимерной модификации дорожного битума заключается в том, что при введении полимеров резко увеличивается вязкость битума. Одним из вариантов решения этой проблемы (улучшения свойств битума) является введение в битум полимеров, находящихся в мелкодисперсном состоянии.

Рассматриваемая в данной статье работа посвящена вопросам модификации битума полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Использование этого полимера обусловлено доступностью сырья (отходы в виде бутылок), высокими физико-механическими свойствами, такими как прочность, эластичность, светостойкость и влагостойкость.

Известны попытки использовать ПЭТФ в качестве модификатора битума, но почти во всех работах по модифицированию дорожного битума полиэтилентерефталатом используется механически измельченный полимер, что резко повышает энергетические затраты и стоимость такого материала **[1]**.

В представленном исследовании полимеру была отведена структурирующая функция: использование ПЭТФ как мелкодисперсного наполнителя, который не повышает вязкость системы.

Полимер вводился в обезвоженный дорожный битум марки БНД 60/90 в виде дисперсии. Были найдены условия, при которых образуется мелкодисперсная система, состоящая из частиц полимера микронного размера. В расплавленный битум при температуре более 250 °С вводили заданное количество ПЭТФ. Процесс растворения полимера велся при непрерывном перемешивании до гомогенного состояния битумно-полимерного расплава. При снижении температуры из расплава до 81 °С полимер в расплаве переходил в кристаллическое состояние, и его

кристаллы выполняли функцию либо тонкодисперсного наполнителя битума, либо создавали собственную структурную сетку. И то и другое способствовало повышению степени структурированности битума, что будет обеспечивать повышение физико-механических свойств асфальтобетонного покрытия. Эффект упрочнения композиционных материалов путем введения в матрицу мелкодисперсного наполнителя известен давно. Основные положения формирования идеальных композиционных материалов были сформулированы разработчиком нового научного направления физико-химической механики академиком П.А. Ребиндером, который утверждал: «*Самый простой путь повышения прочности любого твердого тела почти до идеального потолка состоит в измельчении его до частиц, по порядку величины соответствующих расстояниям между опасными слабыми местами. Если такие частицы плотно упаковать или склеить тончайшими, а также высокопрочными после затвердевания прослойками, полученный материал будет плотным, непроницаемым для жидкостей и газов, макрооднородным, высокопрочным и долговечным*» **[2]**.

Далее обратимся к анализу структуры полимера. Полиэтилентерефталат растворялся в циклогексаноне при температуре кипения ($t_{кип}$ = 155,6 °С), который является хорошим растворителем для данного полимера. При температуре 150 °С образовался гомогенный раствор, который при охлаждении превращался в полимерную дисперсию ПЭТФ в растворителе.

В выбранных условиях формируется дисперсия, микрофотография которой представлена на **рис. 1**. Микрофотографии полимерной дисперсии получены в среде растворителя – циклогексаноне.

Как видно из **рис. 1**, полимерная дисперсия ПЭТФ в основном состоит из частиц размеров 5-8 мкм.

Влияние дорожного битума на физические состояния полиэтилентерефталата показано на **рис. 2**.

На **рис. 2** представлены термограммы битума *(кривая 1)*, полимера ПЭТФ *(кривая 2)* и битума с добавлением 10 % по массе ПЭТФ *(кривая 3)*, сформированные методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 200 PC Phox (Netzsch) **[3]**. Метод заключался в регистрации тепловых эффектов, происходящих в исследуемом образце при нагревании с постоянной скоростью, в сравнении с эталоном (в данном случае – пустым тиглем).

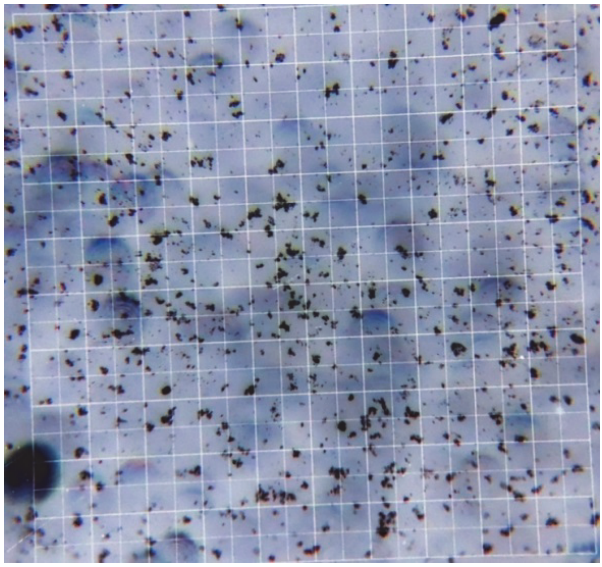

Рис. 1. Микрофотография полимерной дисперсии полиэтилентерефталата в циклогексаноне;
масштаб: одна грань квадрата равна 30 мкм

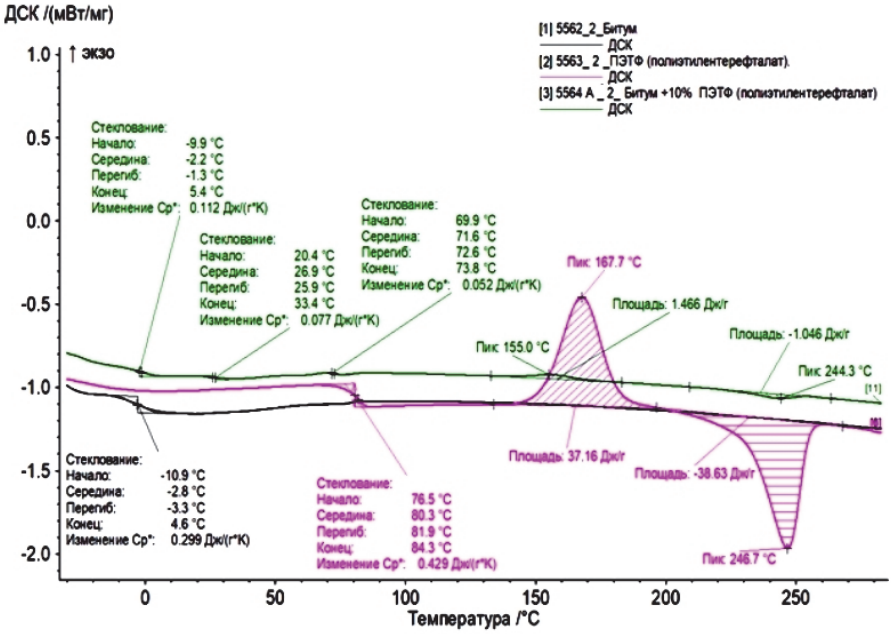

Рис. 2. Термограммы влияния нефтяного битума на фазовые и физические состояния полиэтилентерефталата

Как видно из полученных данных, для битума фазовые переходы в исследованном интервале температур отсутствуют, а для ПЭТФ *(кривая 2)* четко обозначаются три перехода. Первый в диапазоне температур, соответствующих температуре начала стеклования (76,5 °С). Второй, в районе начала кристаллизации полимера (155 °С). Третий переход происходит с поглощением тепловой энергии и начинается в районе температуры 200 °С, а заканчивается около 260 °С, что соответствует температурному интервалу плавления данного полимера.

Полученные данные позволили установить степень влияния битума на ряд свойств полимера (температура стеклования, плавления и кристаллизации). Кроме этого, была установлена предельная концентрация полиэтилентерефталата (15 % по массе битума), в которой можно ввести ПЭТФ в расплав дорожного битума, при этом система *битум–полимер* остается макрогомогенной. Эластичность системы начинает уменьшаться при концентрациях более 20 % по массе, при этом образцы растрескиваются.

Приведенные данные термографического анализа позволили оценить и степень влияния концентрации битума в смеси с полимером на его фазовые переходы. Как видно из представленных данных (**рис. 2**), наличие битума в композиции с ПЭТФ приводит к снижению величины температуры фазовых переходов полимера. Так, например, исходный полиэтилентерефталат (100 %) имеет начальную температуру стеклования 81,9 °С. В присутствии битума температура стеклования понижается до 70,5 °С. Аналогично снижаются температуры кристаллизации и плавления. Полученные данные представлены в **табл. 1**.

Таблица 1

Температуры фазового перехода композиции битум-ПЭТФ

Композиция битум-ПЭТФ	***Температура, °С***		
	Стеклования	***Кристаллизации***	***Плавления***
Битум + 10 % ПЭТФ	72,6	155,0	244,3
Битум + 15 % ПЭТФ	**70,5**	**150,0**	**234,0**
100 % ПЭТФ	81,9	167,7	246,7

Битум является основной непрерывной фазой в асфальтобетонной смеси, а минеральные наполнители, занимающие наибольшую объемную долю, являются дискретным материалом. По этой причине слой битума рассматривается как основной фактор, влияющий на диффузионную проницаемость воды в асфальтобетон.

Оценка уровня энергии поверхностной энергии битумно-полимерного состава в зависимости от доли полимера проводилась путем измерения краевых углов смачивания пары растворителей поверхности системы *битум-полимер*. В качестве растворителей использовались бидистиллированная вода и бензиловый спирт **[4]**. В результатах математических преобразований были определены составляющие поверхностной энергии, которые представлены в **табл. 2**.

Таблица 2

Дисперсионная и полярная составляющие в зависимости от концентрации ПЭТФ

Концентрация ПЭТФ, %	***Дисперсионная составляющая, мН/м***	***Полярная составляющая, мН/м***
0	9,8	19,2
5	11,38	19,09
10	17,43	10,58
15	22,21	6,96
100	32,83	6,84

Из анализа результатов, приведенных на **рис. 3** и **4,** видно, что при увеличении содержания полимера в системе происходит изменение поверхностной энергии материала, причем примерно после 20 % по массе от массы битума, поверхностная энергия остается практически постоянной.

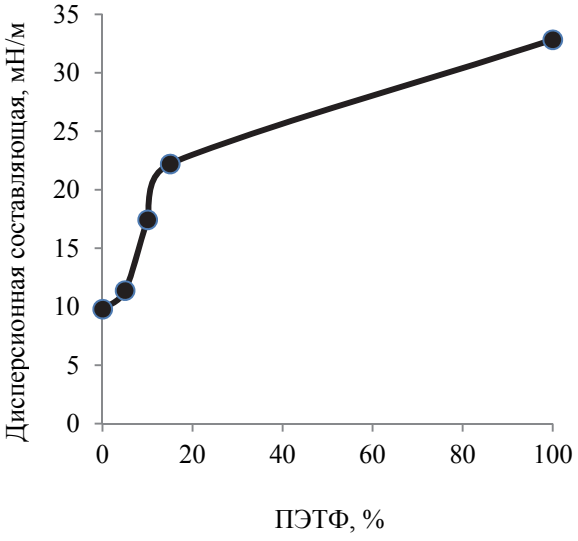

Рис. 3. Зависимость дисперсионной составляющей от концентрации полимера

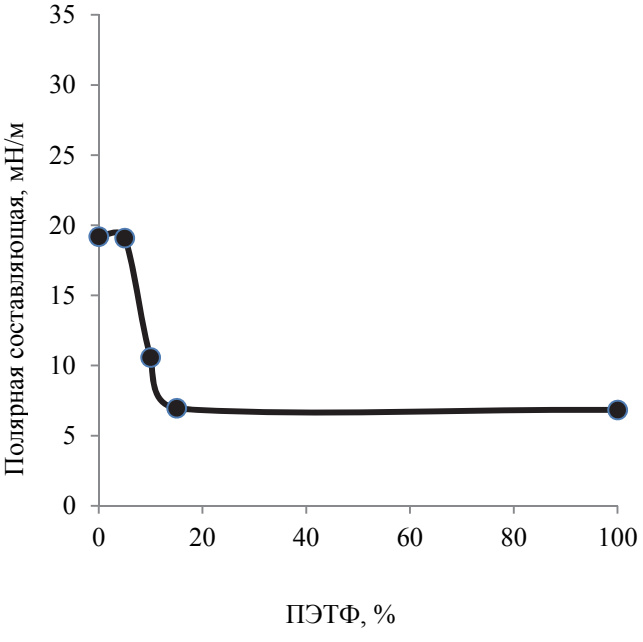

Рис. 4. Зависимость полярной составляющей от концентрации полимера

Постоянство значения обусловлено тем, что примерно до 15-20 % полимера по массе от массы битума наблюдаются антибатные линейные зависимости изменения дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии. Рост дисперсионной составляющей компенсируется уменьшением полярной составляющей. Рост дисперсионной составляющей с высоким коэффициентом корреляции описывается уравнением $y = 0,8656x+8,713$, а падение полярной – уравнением $y = -0,9046x+20,742$. Если продифференцировать оба уравнения и сравнить коэффициенты роста по модулю (соответственно $0,8656$ и $-0,9046x$), то можно определить, у какой из составляющих скорость изменения больше.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что с точки зрения водопоглощения повышение концентрации полимера ПЭТФ в системе выше 15 % от массы битума нецелесообразно, так как падение полярной составляющей прекращается, а именно она и определяет главным образом водопоглощение за счет водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия.

В настоящее время водостойкость является важнейшим показателем асфальтобетона. Вода проникает в битумные поры, а в период заморозков кристаллизуется, тем самым расширяясь и разрушая битумный слой. Это негативно сказывается на целом ряде физико-механических свойств покрытия. Теоретически, ожидалось понижение скорости водопоглощения данной системой в зависимости от концентрации введенного полиэтилентерефталата.

Водопоглощение определялось в соответствии с методикой, разработанной Карякиной М.И. **[5]**. Были построены кривые роста массы образца на подложке и определены скорости поглощения воды. Данные представлены на **рис. 5**.

Так, например, через трое суток скорость поглощения воды образцами на первом участке уменьшается. В режиме нестационарной диффузии (**рис. 5**, участок I) у образца без полимера скорость водопоглощения уменьшается с 2,5 г/день до 1 г/день, а у образца с наличием 15 % полимера от массы битума уменьшается с 1,5 г/день до 0,4 г/день. Исходя из этого, можно также сделать вывод, что присутствие 15 % полимера от массы битума снижает скорость диффузии воды в 2,5 раза. Первый участок нестационарной диффузии воды. Второй участок (**рис. 5**, участок II) иллюстрирует стационарный режим диффузии, при котором влияние модификатора битума – ПЭТФ минимально.

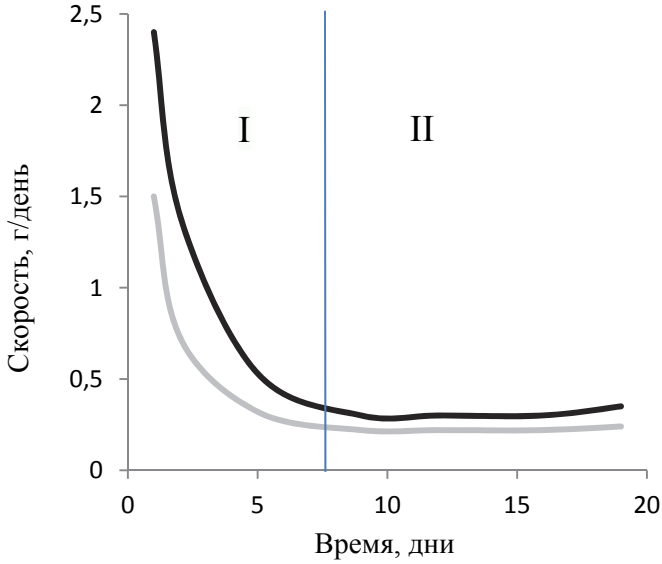

Рис. 5. Зависимость прироста массы воды в образце от времени:
концентрация полимера в битуме:
0 %; 15 %;
I – участок нестационарной диффузии;
II – участок стационарной диффузии

ВЫВОДЫ

1. Введение полиэтилентерефталата в битум с целью его модификации способствует улучшению свойств готового материала путем повышения его водостойкости при сохранении исходной эластичности битума.
2. Оптимальной считается концентрация полиэтилентерефталата в дорожном битуме, не превышающая 15 % от массы битума.
3. Модификация битума полиэтилентерефталатом позволяет снизить температуры стеклования, кристаллизации и температуру плавления готового материала, что способствует получению новых свойств.
4. Модификация битума полиэтилентерефталатом обуславливает снижение скорости диффузии воды в 2,5 раза, что способствует снижению скорости водопоглащения и, как следствие, повышению водостойкости готового материала.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Патент США (US) № 3701741. Purification of impure scrap poly (ethylene terephthalate) / Meyer Max F. JR., Combs Robert L., Wooten Willis C. JR; Eastman Kodak CO. Заявлено 01.02.1971; опубл. 31.10.1972.*
2. *Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Ч. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 469 с.*
3. *ГОСТ Р 56724-2015 (ISO 11357-3:2011). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации. – М.: Стандартинформ, 2016. – 12 с.*
4. *DIN_55660-4_E_2010-03, Teil 4: Bestimmung des polaren und dispensen Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten aus einer Grenzflächenspannung.*
5. *Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 238 с.*

L I T E R A T U R A

1. *Patent SSHA (US) № 3701741. Purification of impure scrap poly (ethylene terephthalate) / Meyer Max F. JR., Combs Robert L., Wooten Willis C. JR; Eastman Kodak SO. Zayavleno 01.02.1971; opubl. 31.10.1972.*
2. *Rebinder P.A. Izbrannye trudy. Poverhnostnye yavleniya v dispersnyh sistemah. CH. Fiziko-himicheskaya mekhanika. – M.: Nauka, 1979. – 469 s.*
3. *GOST R 56724-2015 (ISO 11357-3:2011). Plastmassy. Differencial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya (DSK). Chast' 3. Opredelenie temperatury i ental'pii plavleniya i kristallizacii. – M.: Standartinform, 2016. – 12 s.*
4. *DIN_55660-4_E_2010-03, Teil 4: Bestimmung des polaren und dispensen Anteils der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten aus einer Grenzflächenspannung.*
5. *Karyakina M.I. Laboratornyj praktikum po ispytaniyu lakokrasochnyh materialov i pokrytij / M.I. Karyakina. – M.: Himiya, 1977. – 238 s.*

PECULIARITIES OF ROAD BITUMEN MODIFICATION BY POLYETHENELEPTALATE

Doctor of Chemistry, Professor ***I.V. Golikov,***
Ph. D. (Tech.), Professor ***A.A. Ignatyev,***
Doctor of Engineering, Associate Professor ***V.M. Gotovtsev,***
Master's Degree Student ***A.R. Kalashyan***
(Yaroslavl State Technical University)
Contact information: golikov.i@yandex.ru;
alexassis@ya.ru;
gotovtsev_vm@mail.ru;
rimake76@gmail.com

This article presents the results of research related to the issue of improving the properties of road bitumen by modifying it with polyethylene terephthalate. The optimum content of polyethylene terephthalate for the modification of bitumen, which improves the properties of the finished material by increasing its water resistance while maintaining the original elasticity of bitumen, is determined.
Key words: *road asphalt pavements, durability, road bitumen, polyethylene terephthalate, bitumen modification.*

Рецензент: канд. техн. наук Л.А. Горелышева (ФАУ «РОСДОРНИИ»).
Статья поступила в редакцию: 15.06.2019 г.