

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ С МАТЕРИАЛЬНЫМИ РЕСУРСАМИ ДРУГИХ ПРОИЗВОДСТВ – КОМПОНЕНТАМИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Установлено, что при целом комплексе положительного влияния на свойства битума синтетические термоэластопласты на основе сополимеров дивинила и стирола, термопласты типа полиэтилена снижают адгезную прочность вяжущего. Предложено для улучшения адгезионно-когезионного взаимодействия между полимербитумным вяжущим и минеральным материалом основного характера вводить в вяжущее водонерастворимые отстойные смолы пиролиза растительного сырья. Показано, что лигнинсодержащие вторичные ресурсы лесохимической отрасли способны увеличивать адгезию нефтебитума и мраморной подложки.

При использовании некоторых добавок промышленного производства в органоминеральных смесях не всегда удается создать материал, полностью удовлетворяющий по своим эксплуатационным свойствам потребителей. В некоторых случаях положительный эффект достигается путем введения в органоминеральные смеси нескольких веществ, каждое из которых улучшает определенные показатели. При этом возможно проявление синергетического эффекта. Иногда применение сопутствующей добавки способствует использованию веществ, которые в исходном состоянии не могут применяться как сырье или ингредиенты в производстве в силу своей токсичности или по другим причинам.

Из литературных источников [1-4] известно, что применение блоксополимеров типа ДСТ улучшает свойства полимербитумного вяжущего: расширяет интервал пластичности, снижая температуру хрупкости и повышая температуру размягчения, увеличивает прочностные характеристики асфальтобетона, его трещиностойкость, сдвигоустойчивость и т. д. Кроме этого, как указывается авторами работ [1-4], адгезионная способность полимербитумного вяжущего превышает аналогичную исходных битумов. Возрастает и когезионная прочность материала – способность противостоять разрушающей нагрузке самого материала.

По нашему мнению, добавление каучукоподобных полимеров, особенно блоксополимеров СБС с блоками ароматических звеньев стирола, действительно способствует при одновременном улучшении эластичности, растяжимости вяжущего упрочнению материала, т. е. увеличивает энергию когезии (W_k). Однако при этом необходимо учитывать следующее.

Как правило, готовые резинотехнические изделия на основе каучуков и термоэластопластов обладают малой величиной адгезии. Поэтому

можно предположить, что невулканизированные каучукоподобные полимеры, будучи добавленными в массу битума, не способны существенно увеличивать адгезию модифицированного вяжущего к минеральным материалам. При этом природа минерального материала не имеет значения, поскольку в состав каучуков и термоэластопластов реакционноспособные группы не входят. С целью проверки данного предположения были проведены опыты по изучению адгезионных свойств модифицированных битумов.

Адгезионно-когезионное взаимодействие на границе вяжущее – мрамор определяли прямым опытом: путем отрыва друг от друга мраморных пластинок, склеенных тонким слоем битума. Для этого несколько капель расплавленного при 150°C битума помещали между полированными поверхностями горизонтально расположенных мраморных пластин. Верхнюю пластину прижимали к нижней нагрузкой $0,28 \text{ Ма}$. В течение 15 мин. доводили температуру пластин до комнатной. Для определения усилий отрыва пластин друг от друга применяли разрывную машину РС-250. Скорость сдвига 25 мм/мин . В таблице 1 приведены определенные этим методом значения разрывной нагрузки. Следует отметить, что отнесение полученного усилия отрыва пластин друг от друга к чисто адгезионному взаимодействию между модифицированным битумом и мраморной пластинкой или когезионному разрушению вяжущего достаточно сложно. Поэтому дополнительно указана площадь пластинки из мрамора, на которой сохранился слой битума.

Адгезионная прочность битума определена как:

$$\sigma_{\text{рб}} = \frac{P}{S} \quad (1),$$

где P – разрывная нагрузка в момент разделения пластин; S – площадь пластин, $2,7 \text{ см}^2$

Адгезионную прочность образцов, модифицированных синтетическими полимерами и продуктами незавершенного производства гидролизной и лесохимической промышленности, определяли относительно битума:

$$K_0 = \frac{\sigma_{рм}}{\sigma_{рб}} \quad (2),$$

где K_0 – относительная адгезионная прочность модифицированного образца,

$\sigma_{рм}$ – адгезионная прочность модифицированного вяжущего.

Как показывают данные, приведенные в табл.1, добавки продуктов незавершенного производства гидролизной и лесохимической промышленности оказывают положительное воздействие на адгезионные свойства получаемых с их использованием композиционных вяжущих материалов. Добавление в битум 5% по массе гидролизного лигнина (образец №2), карамели (образец №4), отстойной смолы пиролиза (образец №6) гидролизного лигнина, скорлупы кедровых орехов (образец №3) повышает адгезионную прочность вяжущего соответственно на 34,8%; 7,4%; 42,8%; 47,6%. Наибольшее повышение адгезионной прочности характерно для композиционного вяжущего на основе отстойной смолы пиролиза лигнина. Результаты можно объяснить тем, что все отходы ра-

стительного сырья содержат активные функциональные группы, максимальное их количество в смолах пиролиза.

Следует отметить низкие значения K_0 для модифицированного полиэтиленом и ДСТ битума. Особое негативное влияние на адгезию имеет добавка индустриального масла, служащая для предварительного растворения термоэластопласта. Использование трехкомпонентных композиций: Б + ДСТ + ОСП; Б + ПЭ + ОСП улучшает адгезионную прочность вяжущего.

Следует, однако, иметь в виду, что в случаях с образцами №5, 7, 8, 9 (табл. 1) модифицирование исходного нефтяного битума привело к резкому снижению адгезии вяжущего к поверхности мрамора еще и потому, что возросла когезия (силы взаимодействия между молекулами самого материала) вяжущего.

Таким образом, по-видимому, целесообразно использовать в качестве бикомпонентных модифицирующих добавок совместно с синтетическими полимерами и отходы полимеров растительного происхождения.

Были изучены физико-механические свойства битума и полимербитумных вяжущих на основе термоэластопласта Финапрен (Бельгия), введенного в битум в составе композиций:

- битум + финапрен (3% от массы битума);
- битум + финапрен (3% масс) + ОСП (5% масс).

Таблица 1. Экспериментальные результаты определения адгезионной прочности исходных и модифицированных битумов

Номер образца	Характеристика образца	$\sigma_{рб} \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$	$\sigma_{рм} \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$	K_0	Площадь мрамора, на которой сохранился слой битума, %	Примечание
1	Чистый битум БНД _{60/90}	6,26	--	1,0	~50	
2	Битум +5% ГЛ	--	8,44	1,34	~50	
3	Битум + 5% СКО	--	6,72	1,07	~50	
4	Битум +5% карамели	--	8,94	1,43	~50	
5	Битум +5% ДСТ в масле (10% ДСТ в индустриальном масле ИС-20)		0,22	0,035	следы битума	Полный отрыв слоя битума
6	Битум +5% ОСП	--	9,24	1,48	~50-60	
7	Битум +2,5% полиэтилена	--	2,57	0,41	10-15	Значительный отрыв слоя битума от поверхности
8	Битум +4% полиэтилена	--	1,18	0,19	следы битума	Полный отрыв слоя битума от одной из пластин
9	Битум +2,5% ДСТ без масла	--	5,19	0,83	~15-20	Значительный отрыв слоя битума
10	Композиция: битум +2,5 ДТС +5% ОСП		6,45	1,03	~40	Незначительный отрыв слоя битума
11	Битум +2,5 полиэтилена +5% ОСП		5,76	0,92	~40	Незначительный отрыв слоя битума

*ГЛ – гидролизный лигнин, карамель – органический шлам гидролизных производств, СКО – скорлупа кедровых орехов, ОСП – отстойная смола пиролиза гидролизного лигнина.

Для сравнения свойств аналогичных композиций был изучен в качестве полимерной добавки полиэтилен – отход упаковочного материала: битум + полиэтилен (2,5% от массы битума); битум + полиэтилен (2,5% от массы битума) + ОСП (5% по массе).

Результаты приведены в табл. 2.

Как показывают результаты табл. 2, использование композиции битум + полимер + отстойная смола пиролиза приводит к улучшению адгезионного взаимодействия с минеральным материалом, увеличивает растяжимость полимер-битумного вяжущего и его эластичность.

Основным достоинством отстойных смол пиролиза как гидролизного лигнина, так и скорлупы кедровых орехов, привлекающим к себе внимание, является их отличная совместимость с битумом и полимерными модификаторами – полиэтиленом и термоэластопластом – финапреном. Совмещение возможно в самых простых смесительных установках. Во многих случаях это позволит готовить трехкомпонентное вяжущее: битум – полимер – смола в имеющихся на действующих АБЗ смесительных устройствах, снабженных мешалкой и дополнительными шестеренчатыми насосами.

Таблица 2. Свойства битума БНД 90/130, модифицированного полимерами: финапремом, полиэтиленом и полимерами с добавкой отстойной смолы пиролиза

Наименование показателей	Содержание добавок, % масс.				
	0	Ф-3	Ф-3 * ОСП-5 *	ПЭ-2.5*	ПЭ-2.5 ОСП-5
Пенетрация, 0,1 мм					
при 25° С	102	70	86	65	89
при 0° С	32	30	38	23	26
Растяжимость, см					
при 25° С	70	48	76	53	58
при 0° С	6	5	16	6	7
Эластичность, %					
при 25° С	22	36	40	18	34
при 0° С	7	43	47	12	38
Температура размягчения, °С					
исходного	46	58	52	57	52
после старения	51	62	55	61	54
Когезия при 21° С, МПа	0,08	0,13	0,12	0,12	0,09
Сцепление, %	11	20	78	18	64
Температура хрупкости, °С	- 20,5	- 24,0	-27,0	-22,5	-26,5
Интервал пластичности, °С	66,5	82,0	81,0	79,5	77,5

*Ф – финапрем,

*ОСП – отстойная смола пиролиза скорлупы кедровых орехов,

*ПЭ – полиэтилен, отход упаковочного материала.

Таблица 3. Свойства асфальтобетона на битумах БНД 90/130, модифицированных полимерами полиэтиленом и финапремом с добавками смол пиролиза

Номер образца	Характеристика вяжущего	Средняя плотность Г/см ³	Водонасыщение, % по объему	Прочность на сжатие R, в Мпа при температуре			Коэффициенты водоустойчивости	
				0° С R ₀	20° С R ₂₀	50° С R ₅₀	1 сутки	14 суток
1	Битум БНД 90/130, Б-6,5%	2,61	5,2	6,1	3,2	1,4	0,86	0,79
2	Битум БНД 90/130 +0,5%ПЭ, ПБВ-6,5%	2,52	3,2	6,4	4,2	1,9	0,88	0,70
3	Битум БНД 90/130 +2,5%ПЭ, ПБВ-6,5%	2,35	2,8	8,1	4,7	2,1	0,87	0,82
4	Битум БНД 90/130 +0,5% Ф, ПБВ-6,5%	2,56	3,0	8,4	4,6	2,3	0,94	0,84
5	Битум БНД 90/130 +2,5%Ф, ПБВ 6,5%	2,36	22,4	9,0	4,4	2,2	1,0	0,84
6	Битум БНД 90/130 +2,5%ПЭ +5% ОСП, ПБВ 6.5%	2,62	1,5	9,9	4,6	2,5	1,2	0,85
7	Битум БНД 90/130 +2,5% Ф +5% ОСП, ПБВ 6,5%	2,60	1,4	9,4	4,8	2,3	1,3	0,88

Отстойные смолы пиролиза древесного сырья, по-видимому, играют пластифицирующую роль, облегчая распределение полимера в массе битума. В то же время ОСП играют роль адгезионных присадок и ингибиторов «старения» вяжущего. Температура размягчения битума после испытания на «старение» снижается на 5° С, температура размягчения битума, модифицированного финапремом и полиэтиленом, снижается на 4° С, а температура размягчения трехкомпонентных композиций:

битум – финапрем – ОСП,

битум – полиэтилен – ОСП

снижается на 3° С и 2° С соответственно.

Для изучения влияния трехкомпонентного вяжущего на физико-механические свойства асфальтобетонных смесей приготавливали мелкозернистые смеси типа Б, II марки, содержащие 35% щебня крупностью 20-5 мм, 15% щебня крупностью 5-0мм, песка – 35%, 15% – минерального порошка и 6,5% битума или модифицированного вяжущего от суммы минеральных компонентов. Исследования асфальтобетона включали стандартные испытания по ГОСТ 9128-97 (прочность на сжатие при 0° С, 20°С и 50° С, водонасыщение, плотность, коэффициенты водостойкости на 1 и 14 суток водонасыщения). Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, показатели свойств асфальтобетонных образцов зависят от содержания финапрема и полиэтилена в вяжущем. С ростом содержания полимера значи-

тельно увеличиваются показатели прочности при сжатии при 0° С, 20°С и 50° С, повышаются коэффициенты водостойкости K_B и длительной (после 14 суток водонасыщения) водостойкости $K_B^{дл}$. При использовании в составе трехкомпонентного вяжущего отстойных смол пиролиза древесного сырья водонасыщение уменьшается в большей степени (образцы 6,7), что свидетельствует об улучшении уплотняемости смеси. При этом повышается коэффициент длительной водостойкости, что свидетельствует о получении более плотной смеси в целом. Полученные закономерности объясняются тем, что в присутствии смол пиролиза повышается адгезия битумно-полимерного вяжущего к минеральным материалам.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

- при целом комплексе положительного влияния на свойства битума синтетические термоэластопласты на основе сополимеров дивинила и стирола, термопласты типа полиэтилена снижают адгезионную прочность вяжущего;
- для улучшения адгезионно-когезионного взаимодействия между полимербитумным вяжущим и минеральным материалом основного характера целесообразно введение в вяжущее водонерастворимых отстойных смол пиролиза растительного сырья;
- лигнинсодержащие вторичные ресурсы лесохимической отрасли способны увеличить адгезию нефтебитума и мраморной подложки.

Список использованной литературы:

1. Гохман Л.М. Применение полимернобитумных вяжущих в дорожном строительстве / Л.М. Гохман, О. Бабак, Т. Старков // Дорожная техника и технологии. – 2001, №5. – С. 72-76.
2. Полякова С.В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве // Наука и техника в дорожной отрасли. – 1999, №1. – С. 19-21.
3. Lehdrieh Jurgen. 25 – Jhare Erfahrungen mit Polymerbitumen in Deutschland, Цsterreich und der Schweiz // Asphalt (BRD). – 1994 – В.7, №4. – S. 28.
4. Золотарев В.А. Влияние добавок термопласта эвалой на свойства битума и асфальтобетона / В.А. Золотарев, С.В. Ефимов, Я.И. Пыриг, С.А. Черанко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2004, №1. – С. 41-44.