

Корнейчук Гордей Кириллович

канд. хим. наук, доцент

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»

г. Владивосток, Приморский край

НОВОЕ НАНОСТРУКТУРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЗИНЫ ШИННЫХ ОТХОДОВ И УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

***Аннотация:** полученный новый класс вяжущих для дорожных асфальтобетонных с использованием резины шинных отходов и ультразвуковых технологий имеет наноструктурированный характер. В статье обсуждается механизм действия ультразвука на смеси нефтяного битума и резиновой крошки шинных отходов, приводящий к высоким физико-механическим характеристикам этого класса вяжущих.*

***Ключевые слова:** вяжущее, битум, резина, ультразвук, наночастицы.*

Известно, что основные свойства дорожного асфальтобетона во многом определяются характеристиками используемого вяжущего. Традиционно применяемые в качестве вяжущих нефтяные битумы не удовлетворяют условиям эксплуатации (климатическим, механическим нагрузкам) большинства районов России и мира [1]. Дело в том, что по своей природе нефтяные битумы не могут одновременно иметь хорошие температуры размягчения и хрупкости. Однако, для многих регионов необходимо, чтобы вяжущее имело и достаточно высокую температуру размягчения и достаточно низкую температуру хрупкости. Например, для Приморского края России характерны наиболее высокая положительная температура в году составляет около 35°C, а наиболее низкая отрицательная температура около – 35°C. Поэтому для создания наиболее стойкого для этих условий асфальтобетона необходимо, чтобы используемое оптимальное вяжущее одновременно имело температуру размягчения не менее 60°C (с учетом солнечной радиации) и температуру хрупкости не выше – 35°C. Из выпускаемого в России

ассортимента дорожных битумов [3] нет битумов, имеющих такие температурные характеристики. Например, выпускаемые битумы БНД 90/130 имеют температуры размягчения не выше 50°C и температуры хрупкости не ниже – 22°C. Поэтому при летних температурах выше 25°C асфальтобетон «течет». При зимних температурах ниже – 22°C образуются микротрещины, благодаря которым асфальтобетон в дальнейшем при действии воды и механических нагрузок быстро разрушается. Кроме того, нефтяные битумы не эластичны и характеризуются очень слабой адгезией к наполнителям с кислой природой поверхности (щебень, песок). Последнее сильно сказывается на водостойкости асфальтобетона. Значительное увеличение интенсивности автомобильного движения привело к ускорению проявлений недостатков битумов и быстрому разрушению асфальтобетонных покрытий. Поэтому во всем мире разрабатывают новые вяжущие, которые бы по своим характеристикам наиболее подходили к климатическим условиям в данном регионе и имели бы повышенные эластичность и адгезию к кислым минеральным веществам – наполнителям асфальтобетона.

Общепризнано, что самыми лучшими из применяемых в настоящее время являются полимерно-битумные (ПБВ) вяжущие, использующие специальные каучуки – термоэластопласты, например, в России по [4]. Они одновременно имеют высокие температуры размягчения и хрупкости, отличную эластичность (до 85%). Недостатками их являются также слабая адгезия к наполнителям с кислой природой поверхности, дефицитность и большая стоимость. Последнее определяется тем, что для производства термоэластопластов используется «первичное» сырье – нефть, газ.

Со второй половины 20 века во всем мире проводятся работы по созданию вяжущих (РБВ – резинобитумные вяжущие), использующих вторичное сырье – резину шинных отходов. Наилучшие результаты были получены при «мокрой» технологии получения таких вяжущих. Примерами таких вяжущих и добавок к битуму являются БИТРЕК, УНИРЕМ, КОЛТЕК и т. п. Безусловно, что в этом случае улучшение свойств, получаемых РБВ, связано с модификацией исходного битума каучуками, появляющимися в результате деструкции и девулканизации

резиновой крошки. Но все они имеют намного худшие характеристики, чем ПБВ. Главной причиной является то, что технология приготовления таких вяжущих не приводит к достаточно глубокой деструкции и девулканизации резиновой крошки. Об этом свидетельствует тот факт, что в рецептуре всех РБВ дополнительно присутствуют полимерные добавки (даже эпоксидные смолы), например, в [8]. Несмотря на это, характеристики известных РБВ хоть и выше, чем у битумов, но намного ниже, чем у ПБВ, и совершенно недостаточны, например, для удовлетворения требований к вяжущим в Приморском крае.

Известны способы применения химического метода при добавлении в РБВ липтобиолитовой [9] или каменноугольной смолы [10]. Активным веществом в этих смолах являются фенолы, которые при температурах 160°C и выше способствуют девулканизации каучуковых цепей шинной резины. В результате полученные вяжущие действительно имеют высокие характеристики. Однако, из-за повышенной токсичности возникают серьезные трудности при их производстве и применении.

Для деструкции и девулканизации резиновой крошки в битуме гораздо больше привлекают физические способы. Одним из этих способов является использование ультразвука [15]. Этот способ и был выбран нами для получения нового класса РБВ – АРБВ (активированное резинобитумное вяжущее). Вяжущие этого класса получают путем специальной обработки ультразвуком смесей битума с резиновой крошкой шинных отходов при температурах 160–180°C.

Нами получены вяжущие такого класса и измерены их основные физико-механические характеристики [11; 12]. Величины этих характеристик зависят от концентрации резиновой крошки, от времени ультразвуковой обработки резинобитумной смеси и температуры. В [11] приведены значения основных характеристик АРБВ, полученных при 160°C и в диапазоне концентраций резиновой крошки до 30 вес %. В [12] приведены значения тех же характеристик АРБВ, полученных при 180°C и в диапазоне концентраций резиновой крошки до 50%. Возможность получать АРБВ с использованием больших концентраций резиновой

крошки в исходных смесях впечатляет. Это стало возможным благодаря значительному снижению вязкости исходных смесей при ультразвуковой обработке. Это обстоятельство использовалось для получения смесей с большими концентрациями резиновой крошки «ступенчатым» способом. Вначале составляли резинобитумную смесь с концентрацией резиновой крошки 20%. Ее обрабатывали ультразвуком. При этом вязкость значительно уменьшалась. Это давало возможность добавить резиновую крошку до 30%. Снова производилась обработка ультразвуком, вязкость понижалась и снова добавлялось определенное количество резиновой крошки. Это повторялось несколько раз и в итоге получали АРБК на основе резинобитумной смеси с концентрацией 50%. В принципе таким образом возможно получение и АРБК с большей концентрацией резиновой крошки. В [2] описан эффект уменьшения вязкости горячего битума при ультразвуковой обработке, что нашло свое применение [13]. Наши исследования показали, что после остывания битума пенетрация его остается той же, что и до ультразвуковой обработки. Авторы [2] объяснили наблюдаемый эффект понижения вязкости битума разрушением мицелл асфальтенов битума ультразвуком. Видимо, в процессе остывания восстанавливаются эти мицеллы, т.е. эффект понижения вязкости не «запоминается» битумом при охлаждении. В отличие от этого, при ультразвуковой обработке резинобитумных смесей наблюдается «запоминание» образовавшейся структуры. Т.е. уменьшение вязкости резинобитумной смеси «запоминается» в увеличении пенетрации и при 25 и при 0°C. Уменьшение вязкости резинобитумной смеси при ультразвуковой обработке объясняется тем, что происходит деструкция резины с последующей девулканизацией каучуковых цепей. А уменьшение размеров молекул каучука вызывает снижение вязкости смеси [7]. «Освободившиеся» частицы активных (углеродная сажа и т. п.) и неактивных (мел, тальк и т. п.) наполнителей под действием ультразвука диспергируются вплоть до наноразмеров (до 10 нм), а в то же время частицы каучука вплоть до 1 мкм [5]. Эти результаты согласуются с известными литературными данными [14]. Эти частицы адсорбируют молекулы каучуков и органические молекулы

веществ битума. При охлаждении эта адсорбционная связь усиливается. Вследствие этого не происходит ни восстановления асфальтовых мицелл битума, ни восстановление больших цепей каучука. Можно сказать, что состояние системы в жидкой фазе как бы «замораживается» при охлаждении, т. е. наблюдается эффект «запоминания» структуры.

Получаемые АРБВ имеют очень хорошие технологические характеристики – пенетрации при 25 и 0°C. Например, при исследованиях на пилотной установке с ультразвуковым аппаратом мощностью 1 кВт исходный битум имел пенетрацию при 25°C, равную 99, при 0°C – 31, температуру размягчения – 50°C, температуру хрупкости – (–20)°C. Полученные АРБВ-30 имели, соответственно, 219, 79, 59 и (–30). Полученные же АРБВ-50, соответственно, 205, 108, 73, (–38).

Таким образом, полученные АРБВ, имели гораздо лучшие характеристики, чем, даже, ПБВ. При этом, если эластичность известных РБВ составляет не более 35%, то у АРБВ – до 70%. Кроме того, новый класс вяжущих – АРБВ характеризуется отличной адгезией к наполнителям и основной и кислой природы, что объясняется наличием в нем химических групп с различной функциональностью.

Для применения нового класса вяжущих мы видим следующих два основных варианта:

- для определенного региона выпускать АРБВ с заданным количеством резиновой крошки, чтобы вяжущее имело характеристики, удовлетворяющие данным условиям эксплуатации;

- выпускать универсальное вяжущее – АРБВ-50, которое можно использовать в качестве вяжущего для северных регионов и в качестве модификатора битума во всех остальных регионах.

Видится, что в обоих случаях наиболее универсальным будет выпуск таких вяжущих в гранулированном виде. Это позволит легко их хранить и транспортировать.

Применение мощного инструмента нанотехнологий – ультразвука позволило получить новый класс вяжущих для дорожных асфальтобетонов с высокими физико-механическими характеристиками. Этот способ дает возможность получать наноструктурные вяжущие, удовлетворяющие условиям эксплуатации в любом регионе не только России, но и мира. Не маловажно при этом, что значительно увеличивается возможность утилизации резины шинных отходов в качестве вторичного сырья для производства новых вяжущих.

Список литературы

1. Гохман Л. Все начинается с битума / Л. Гохман, Е. Гурарий // Автомобильные дороги. – 2005. – №5. – С. 34–37.
2. Васильев Ю.Э. Исследование влияния ультразвуковой обработки на вязкость битума / Ю.Э. Васильев, Ю.Н. Калачев, И.В. Субботин / Интернет-журнал «Наукоеведение». – 2012. – №4 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://publ.naukovedenie.ru>
3. ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные. Технические условия.
4. ГОСТ Р 52056–20003. Вяжущие полимерно-битумные на основе блок-сополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия.
5. Корнейчук Г.К. Деструкция резины под действием ультразвука / Г.К. Корнейчук, П.А. Никифоров, О.С. Пигильцин, Ю.А. Буценко // Южно-сибирский научный вестник. – 2015. – №3 (11). – С. 41–51 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://s-sibsb.ru>
6. Корнейчук Г.К. Исследование девулканизации шинной резины в ультразвуковом поле / Г.К. Корнейчук, А.К. Рунов // Доклады на 13 Междун. конф.-семинаре по нано- и микротехнологиям и электронным приборам (НГУ, Новосибирск). – 2012. – С. 92–98.
7. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция / М.А. Маргулис. – М.: Химия, 1986. – 300 с.
8. Пат. №2377262 Российская Федерация: Модифицирующая композиция для асфальтобетонных смесей и способ получения асфальтобетонной смеси /

Р.А. Горелик, В.Н. Балыбердин, Б.М. Слепая, М.И. Лернер; заявл. от 24.03.2008; опубл. 27.12.2009.

9. Пат. №2318848 Российская Федерация: Модифицирующая добавка к битумам / Г.К. Корнейчук, С.П. Дзюбанов, В.А. Реутов, Г.К. Стибло; заявл. №2006139222 от 08.11.2006; зарегистр. в гос. реестре изобретений РФ 10.03.2008.

10. Пат. 2327719 Российская Федерация: Битумно-резиновая и способ ее получения / В.В. Алексеенко [и др.]; заявл. 20071135/04 от 11.04.2007; опубл. 27.06.2008.

11. Патент РФ №2489464 «Способ приготовления резинобитумной композиции» / Г.К. Корнейчук, заявка 2012127266 от 29.06.2012, зарегистр. в гос. реестре изобретений РФ 10.07.2013.

12. Патент РФ №2550888 «Способ приготовления резинобитумной композиции» / Г.К. Корнейчук, заявка 2012154148 от 13.12.2013, зарегистр. в гос. реестре изобретений РФ 15.04.2015.

13. Субботин И.В. Применение ультразвуковой обработки битума на асфальтобетонных заводах / И.В. Субботин // Интернет-журнал «Наукovedение». – 2012. – №4 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http:// publ.naukovedenie.ru](http://publ.naukovedenie.ru)

14. Хмелев В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н. Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. – 400 с.

15. Isaev A. United States Patent / A. Isaev. – 1994. – №5, 284625.