

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТАЛЛОВОГО ПЕКА НА ФИЗИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМА

Первиз Ахмедзаде

*PhD, профессор, Факультет гражданского строительства, Эгейский университет, Измир,
Турция*

Бру Андре Венанс Коффи

Магистр, Факультет гражданского строительства, Эгейский университет, Измир, Турция

Аннотация: В данной статье описывается влияния таллового пека на физические и реологические свойства битума. Вместо дорогостоящих полимерных материалов, как модификатор был использован талловый пек, который является отходным продуктом при производстве бумаги. Результаты исследования показали возможность использования добавки ТП как в регионах с высокими температурами (против колейности), так и в регионах с большими перепадами температур в течение года.

Ключевые слова: битум, талловый пек, модификация, реология

1. ВВЕДЕНИЕ

Битум, являющийся одним из основных материалов асфальтобетонного покрытия, представляет собой термопластичный материал, который проявляет вязкоупругие свойства с точки зрения инженерных характеристик и проявляет различное поведение при транспортных нагрузках в зависимости от тяжести нагрузки, времени нагрузки и температуры [1].

Кроме того, увеличение в последние годы количества большегрузных автомобилей и тот факт, что большая часть грузовых перевозок осуществляется по автомобильным дорогам, создает дополнительные нагрузки на асфальтобетонные покрытия. По этой причине усовершенствование битума различными добавками, повышение эксплуатационного класса (PG) и возможность его использования в более широком диапазоне температур являются предметом исследований [2].

Стирол-бутадиеновый каучук, блок-сополимер стирол-бутадиен-стирол (СВС), этилен винилацетат (ЭВА), полиэтилен, полипропилен, неопрен и другие материалы были исследованы в качестве модификаторов, улучшающих характеристики битумного вяжущего [3-5].

Применение данных материалов при модификации нефтяного дорожного битума приводит к удорожанию полученного вяжущего, что в свою очередь способствует повышению стоимости

E-mail address: editor@centralasianstudies.org

(ISSN: 2660-6844). Hosting by Central Asian Studies. All rights reserved..

асфальтобетона. Одним из выходов из данной ситуации является получение комплексного модификатора путем замены дорогостоящих полимерных материалов, используемых при модификации дорожного вяжущего, на более дешевые отходы производства.

При использовании этих отходов, с одной стороны, предотвращается быстрое потребление ограниченных природных ресурсов, с другой стороны, в некоторой степени решаются экологические проблемы, вызываемые отходами. Одним из таких отходов является талловый пек (ТП). Талловый пек является плавким остатком перегонки сырого таллового масла и представляет собой многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства.

В данном исследовании, вместо дорогостоящих полимерных материалов, как модификатор был использован талловый пек, который является отходным продуктом при производстве бумаги.

Для определения влияния таллового пека на физические свойства битума, были определены пенетрация, температуры размягчения до и после испытания битумных образцов в печи прокатки тонких пленок (RTFO). С помощью ротационного вискозиметра (RV), было изучено влияние ТП на вязкость битумного вяжущего. Кроме этого, для определения вязкоупругого поведения битумных вяжущих модифицированных ТП при средних и высоких температурах эксплуатации, был проведен опыт с помощью реометра динамического сдвига (DSR, Dynamic Shear Rheometer).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Используемые Материалы

В исследование использовался дорожный битум марки БНД 160/200. Физические свойства битума приведены в табл 1.

Таблица 1. Физические свойства битума

Показатель	Битум марки БНД 160/200
Пенетрация (25°C, 0,1 мм)	193
Температура размягчения (°C)	34,50

В качестве модификатора использовался талловый пек (ТП). Талловый пек образуется при вакуумной ректификации сырого таллового масла в виде отделяемой нелетучей фракции и состоит из сложных эфиров смоляных и жирных кислот, олигомеров смоляных и жирных кислот, высококипящих нейтральных веществ – углеводородов и спиртов, фитостеринов и т.п. По структуре талловый пек является полутвердым веществом, включающим нейтральные вещества в диапазоне 24–38%, окисленные (нерастворимые в нетролейном эфире) вещества 12–29%, смоляные кислоты 6–26%, жирные кислоты 28–41%. Свойства и состав таллового пека определяются составом и технологией переработки сырого таллового масла.

2.1. Подготовка Образцов

Процесс модификации дорожного битума талловым пеком, осуществлялся в лабораторном смесителе с большими сдвиговыми усилиями марки Silverstone L5M (рис. 1). После прогрева битума в течение 90 минут в печи, установленной на 165°C, вяжущее перенесли в колбу высокосдвигового миксера. Талловый пек (5%, 7%, 9%, 11% и 13% от массы битума) добавляли к битуму в течение 15 минут со скоростью вращения 800 об/мин. После предварительного

E-mail address: editor@centralasianstudies.org

(ISSN: 2660-6844). Hosting by Central Asian Studies. All rights reserved.

перемешивания скорость миксера увеличили до 1300 об/мин и перемешивание продолжали еще в течение 45 минут.

После окончания процесса перемешивания образцы извлекали из колб и распределяли по небольшим контейнерам, накрывали алюминиевой фольгой и хранили для различных испытаний. Образцы чистого битума и битума модифицированного талловым пеком, были закодированы следующим образом:

Чистый битум БНД 160/200 – «Б»

Чистый битум БНД 160/200 + 5% ТП – «Б-5ТП»

Чистый битум БНД 160/200 + 7% ТП – «Б-7ТП»

Чистый битум БНД 160/200 + 9% ТП – «Б-9ТП»

Чистый битум БНД 160/200 + 11% ТП – «Б-11ТП»

Чистый битум БНД 160/200 + 13% ТП – «Б-13ТП»

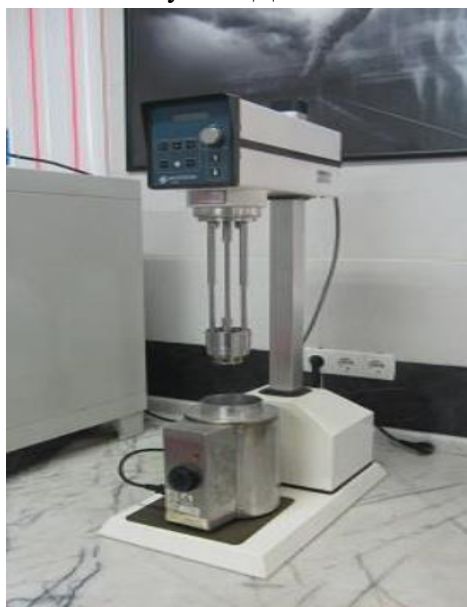


Рис. 1. Лабораторный смеситель

2.2. Традиционные Методы Испытаний

В рамках исследования, были определены пенетрация (ГОСТ 33136-2014, EN 1426), температуры размягчения (ГОСТ 33140-2014, EN 1427) до и после технологического старения.

2.2.1. Остаточная пенетрация после старения

В результате процесса технологического старения пенетрация битума уменьшается. Полученный после испытания RTFOT образец битума подвергается испытанию на пенетрацию при 25°C. Затем вычисляется результат остаточной пенетрации после старения в [%], как процентное соотношение к начальной пенетрации битума до старения RTFOT (принимая пенетрацию не состаренного битума за 100%).

2.2.2. Рост и падение температуры размягчения после старения

После технологического старения температура размягчения битума обычно растет. Для

полученного образца битума (после испытания RTFOT) проводится тестирование температуры размягчения. Затем вычисляется результат роста температуры размягчения после старения в [°C], как разница результата температуры размягчения, полученной на образце после старения RTFOT, и результата температуры размягчения не состаренного битума.

2.2.3. Индекс пенетрации (ПИ)

Кроме того, значения индекса пенетрации (PI), которые выражают температурную чувствительность вяжущих, были рассчитаны отдельно для каждого типа вяжущих с использованием значений температуры пенетрации и температуры размягчения [6].

$$\text{ПИ} = \frac{1952 - 500 \times \log(\text{Пен}_{25}) - 20 \times \text{ТР}}{50 \times \log(\text{Пен}_{25}) - \text{ТР} - 120}$$

ТР :температура размягчения, °C.

лог (Пен₂₅) :десятичный логарифм величины пенетрации при 25°C [0,1 мм].

2.3. Метод Испытания В Печи Прокатки Тонких Пленок (RTFOT)

Согласно этому методу, тонкий слой битумного вяжущего подвергается воздействию горячего воздуха в течение определенного периода времени (ГОСТ 33140-2014, EN 12607-1). В результате теста определяется потеря массы в процессе старения. Аппарат RTFOT показан на рис. 2.

Потеря массы; состоит из потери летучих веществ в битуме и является показателем затвердевания битума при транспортировке, хранении, нагреве, строительстве и использовании дорожной одежды. Вяжущее из остальных сосудов после испытания в печи сразу же переносят в один общий сосуд до охлаждения.

Испытание RTFOT позволяет получить определенное количество состаренного битума. В дальнейшем проводятся испытания, целью которых является изучение изменения характеристик вяжущего из-за технологического старения.



E-mail address: editor@centralasianstudies.org

(ISSN: 2660-6844). Hosting by Central Asian Studies. All rights reserved.

Рис. 2. Аппарат RTFOT

2.4. Вращательная Вязкость

Ротационный вискозиметр (RV, Rotational Viscometer) используется для определения вязкости битума при высоких температурах укладки (более 100°C), с целью удостовериться в том, что вяжущий материал обладает текучестью, достаточной для перекачивания и смешивания, а также для определения температур смешивания и уплотнения асфальтобетонной смеси [7]. На рис.3 показан ротационный вискозиметр (RV).

Спецификация вяжущего ограничивает вязкость до 3 Паскаль в сек. при 135°C (ГОСТ33137-2014, EN 13702-2). С помощью ротационного вискозиметра была определена вращательная вязкость битума и битума модифицированного ТП, а также определена температура смешивания и уплотнения асфальтобетонных смесей содержащих модифицированный битум.



Рис. 3. Ротационный вискозиметр (RV)

2.5. Реометр Динамического Сдвига (DSR)

Несмотря на то, что существуют различные методы испытаний для определения свойств битумного вяжущего в традиционных методах испытаний, не существует теста, который учитывал бы вязкоупругое и термопластическое поведение вяжущего вместе. Прибор реометр динамического сдвига (DSR, Dynamic Shear Rheometer) был разработан для оценки устойчивости вяжущего к колееобразованию при высоких рабочих температурах на ранних этапах эксплуатации дорожного покрытия (ГОСТ Р 58400. 10-2019, EN 14770). Кроме того, с помощью прибора определяются высокотемпературные классы битума (PG-X). Для определения классов производительности (PG, Performance Grade) используются как исходные, так и состаренные вяжущие. Вязкоупругие свойства битумного вяжущего по тесту DSR определяют в результате

оценки поведения вяжущего по отношению к приложенным колебательным (синусоидальным) нагрузкам [8].

В ходе исследования были проведены эксплуатационные испытания DSR на образцах вяжущего толщиной 1000 микрон (1 мм) и диаметром 25 мм при температурах 52, 58, 64, 70, 76 и 82°C. Эксперименты проводились в соответствии со стандартами на частоте 10 рад/сек при приложении напряжения 120 Па для исходных образцов и 220 Па для состаренных образцов [9]. Значения комплексного модуля сдвига (G^*), фазового угла (δ) и колеяности ($G^*/\sin \delta$) рассчитываются с использованием взаимосвязи между напряжением и результирующей деформацией, и эти значения также контролируются пределами спецификации. В соответствии с критериями спецификации величина колеи должна быть не менее 1,0 кПа для исходных образцов и 2,20 кПа для состаренных образцов. В рамках исследования были проведены эксперименты DSR с помощью устройства Anton Paar SmartPave Plus Dynamic Shear Rheometer (рис.4).

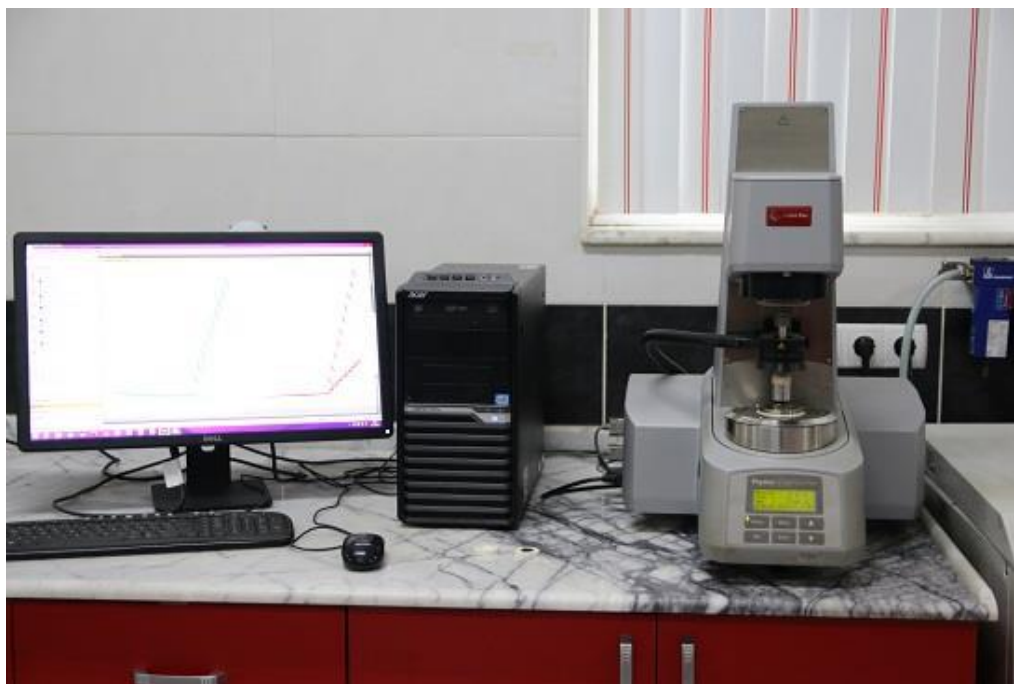


Рис. 4. Реометр динамического сдвига (DSR)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Результаты Традиционных Методов Испытаний

В таблице 2 приведены результаты традиционных методов испытаний исходного (не состаренного) и состаренного чистого битума и битумов с добавкой ТП.

Таблица 2. Физические свойства вяжущих до и после старения

Показатель	Вяжущее					
	Б	Б-5ТП	Б-7ТП	Б-9ТП	Б-11ТП	Б-13ТП
Пенетрация (25°C, 0,1 мм)	193	97	69,50	65	52,50	51,50
Температура	34,50	39,50	42,25	43	45	46

размягчения (°C)						
Индекс пенетрации	-2,96	-2,80	-2,65	-2,56	-2,43	-2,19
После технологического старения						
Изменение массы (%)	0,73	0,70	0,60	0,56	0,52	0,50
Пенетрация (25°C, 0,1 мм)	103	69	61,50	50,50	42,50	37,50
Остаточная пенетрация (%)	53,37	71	88,49	77,69	80,95	72,82
Температура размягчения (°C)	40	44	46,25	46,50	48	49,75
Изменение температуры размягчения (°C)	5,50	4,50	4,0	3,50	3	3,75

Кроме того, таблица 2 включает индекс пенетрации, рассчитанный с использованием значений температуры пенетрации и температуры размягчения вяжущих и показывающий термочувствительность вяжущего, значение потери массы, рассчитанное для наблюдения за краткосрочными эффектами старения, а также значения остаточной пенетрации и изменений температуры размягчения после старения.

В результате изучения результатов испытаний на пенетрацию и температуру размягчения исходных вяжущих, было установлено, что значения пенетрации постоянно снижались с увеличением количества добавки ТП, в то время как значения температуры размягчения увеличивались.

Данные, полученные из этих двух экспериментов, которые используются для определения консистенции битума, показывают, что битумное вяжущее затвердевает с добавкой ТП. Полученное в результате отверждение указывает на то, что вяжущие будут более устойчивы к износу в условиях высоких температур.

Установлено, что с увеличением процентного содержания ТП в битуме, индекс пенетрации (ИП) вяжущих повышался, поэтому вяжущие становились менее чувствительными к теплу. Этот результат показывает, что добавка ТП позволяет использовать битум в более широком диапазоне температур.

В ходе эксперимента RTFO было замечено, что значения потери массы вяжущих снижались с увеличением содержания добавки ТП. Считается, что потери массы уменьшаются при предотвращении испарения ароматических соединений в битумной структуре за счет образования сетчатой структуры битумно-ТП фазы.

При изучении значений температуры пенетрации и размягчения после старения видно, что остаточные значения пенетрации чистого битума и битума с добавлением ТП, выше ожидаемых значений для вяжущих (не менее 40%). Точно так же было определено, что после старения в целом наблюдалось незначительное повышение значений температуры размягчения в диапазоне 3-5,5°C. Эти два результата свидетельствуют о том, что в вяжущих модифицированных талловым пеком

не происходит чрезмерного отверждения после технологического старения.

3.2. Результаты Вращательной Вязкости

Результаты испытаний на вращательную вязкость, проведенных при 135°C и 165°C, приведены в таблице 3. В таблице 3 также приведены индексы вязкости, рассчитанные с помощью значений вязкости при 135°C и 165°C, и рекомендуемые температуры смешивания и уплотнения асфальтобетонных смесей, содержащих чистый и модифицированный битум.

Как видно из таблицы 3, значения вязкости вяжущих повышаются с увеличением количества добавок ТП при обоих значениях температуры. Повышение значений вязкости с увеличением количества добавок ТП также влияет на показатели индекса вязкости. К примеру, вязкость вяжущего Б-13ТП при 135°C в 2,01 раза и при 165 °C в 1,96 раза больше относительно чистого битума. Кроме этого, было установлено, что температура смешивания и уплотнения асфальтобетонных смесей, содержащих модифицированный битум, увеличиваются с увеличением доли таллового пека в битуме.

Таблица 3. Результаты вращательной вязкости

Вяжущее	Вращательная вязкость (сП)		П модифиц/ П чистый		Температура смешивания (°C)	Температура уплотнения (°C)
	135°C	165°C	135°C	165°C		
Б	194	63	1	1	137-144	124-130
Б-5ТП	252,5	87,5	1,30	1,39	144-151	130-137
Б-7ТП	307,5	90	1,58	1,43	147-152	135-140
Б-9ТП	320	95	1,65	1,51	150-156	137-143
Б-11ТП	364,25	110	1,88	1,75	151-157	139-144
Б-13ТП	389,5	123,25	2,01	1,96	155-161	142-148

3.3. Результаты Реометра Динамического Сдвига

Таблица 4. Результаты реометра динамического сдвига

Вяжущее		Температура (°C)	G* (кПа)	δ (°)	G*/sin δ (кПа)	Условия спецификации (кПа)	Марка вяжущего
Б	Исходный	52	2,00	86,60	2,00	≥1.00	PG 52-Y
		58	0,80	87,50	0,80		
	Состаренный	52	3,50	85,50	3,51	≥2.2	
		58	1,54	87,00	1,54		
Б-5ТП	Исходный	52	3,80	85,80	3,81	≥1.00	PG 58-Y
		58	1,50	87,00	1,50		
		64	0,70	87,90	0,70		
	Состаренный	52	7,10	83,90	7,14	≥2.2	
		58	2,80	86,00	2,81		

E-mail address: editor@centralasianstudies.org

(ISSN: 2660-6844). Hosting by Central Asian Studies. All rights reserved.

		64	1,20	87,40	1,20		
Б-7ТП	Исходный	52	6,00	84,90	6,02	≥ 1.00	PG 58-Y
		58	2,40	86,50	2,40		
		64	1,00	87,70	1,00		
		70	0,50	88,70	0,50		
		52	11,00	82,40	11,10		
Б-9ТП	Исходный	52	5,80	85,40	5,82	≥ 1.00	PG 58-Y
		58	2,40	86,70	2,40		
		64	1,00	87,80	1,00		
		70	0,50	88,70	0,50		
		52	12,90	82,50	13,01		
Б-11ТП	Исходный	52	9,10	84,20	9,15	≥ 1.00	PG 64-Y
		58	3,60	86,00	3,61		
		64	1,60	87,30	1,60		
		70	0,70	88,30	0,70		
		52	18,60	80,70	18,90		
Б-11ТП	Состаренный	58	7,20	83,50	7,26	≥ 2.2	PG 64-Y
		64	2,90	85,70	2,91		
		70	1,20	87,30	1,20		
		52	10,10	84,30	10,17		
		58	3,90	86,20	3,94		
Б-11ТП	Исходный	64	1,60	87,50	1,61	≥ 1.00	PG 64-Y
		70	0,70	88,60	0,70		
		52	21,70	80,40	22,13		
		58	8,30	83,30	8,36		
		64	3,30	85,50	3,31		
Б-11ТП	Состаренный	70	1,40	87,00	1,40	≥ 2.2	PG 64-Y

С помощью реометра динамического сдвига (DSR) были определены высокотемпературные классы PG (PG-X) чистого битума и битума с добавкой ТП. В таблице 4 приведены значения комплексного модуля сдвига (G^*), фазового угла (δ) и колежности ($G^*/\sin\delta$) для битумных вяжущих.

Отмечено, что с увеличением количества добавки ТП, значения G^* и $G^*/\sin\delta$ при одной и той же температуре увеличиваются, а следовательно, повышаются высокотемпературные классы вяжущих.

Введение в битум 5%, 7% и 9% таллового пека, повысило высокотемпературную стойкость модифицированных вяжущих Б-5ТП, Б-7ТП и Б-9ТП на один класс с PG 52-Y до PG 58-Y по сравнению с чистым битумом. Класс же вяжущих Б-11ТП и Б-13ТП повысился на два класса с PG 52-Y до PG 64-Y по сравнению с чистым битумом.

Данные результаты показывает, что использования битумов с добавкой таллового пека, увеличивает их диапазон применения в регионах с высокими температурами.

4. ВЫВОДЫ

В результате традиционных методов испытаний установлено, что добавка ТП повышает жесткость битумного вяжущего, снижая при этом его термочувствительность и пластичность. Снижение термочувствительности означает, что вяжущее меньше подвержено влиянию температурных колебаний.

Повышение индекса пенетрации (ИП) при введении модификатора ТП свидетельствует об эффективном взаимодействии его компонентов с составляющими битума.

В результате проведения опыта на старение с помощью устройства RTFOT, было установлено, что талловый пек замедляет процесс технологического старения битумного вяжущего.

По результатам испытаний RV установлено, что значения вязкости битума с модификацией ТП возрастают с увеличением количества добавки.

Результаты испытаний DSR, показали, что высокотемпературные классы PG вяжущих значительно повышаются с увеличением процентного содержания таллового пека в битуме.

Таким образом, результаты исследования влияния таллового пека на физические и реологические свойства битума, показали возможность использования добавки ТП как в регионах с высокими температурами (против износа колеи), так и в регионах с большими перепадами температур в течение года.

Литература

1. Read, J. and Whiteoak, D., The Shell Bitumen Handbook (5th ed). Thomas Telford, London, UK., 2003.
2. Uddin, W., Viscoelastic characterization of polymer-modified asphalt binders of pavement applications, Applied Rheology, Vol. 13, No 4, 191-199, 2003.
3. Ameri, M., Mansourian, A. and Sheikhmotevali, A. H. Investigating effects of ethylene vinyl acetate and gilsonite modifiers upon performance of base bitumen using Superpave tests methodology. Construction and Building Materials, 36, 1001–1007, 2012.
4. Behnood, A. and Olek, J. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). Construction and Building Materials, 151, 464–478, 2017.
5. Fernandes, M. R. S., Forte, M. M. C. and Leite, L. F. M. Rheological evaluation of polymer-modified asphalt binders. Materials Research, 11(3), 381–386, 2008.
6. Hunter, R. N., Andy Self. and John Read. The Shell Bitumen Handbook. Thomas Telford, 2015.
7. H. U. Bahia and D. A. Anderson, Strategic highway research program binder rheological parameters: background and comparison with conventional properties, Transportation Research Record, 1488, pp. 32–39, 1995.

8. McGennis, R.B., Shuler, S., Bahia, H.U., Background of superpave asphalt binder test methods, National Asphalt Training Center Demonstration Project 101, Publication No. FHWA-SA-94-069, Asphalt Institute, Lexington, USA 1994.
9. ASTM D7175-08 Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer.