

Зверева Ульяна Георгиевна

**РЕЗИНОБИТУМНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДОРОЖНОГО
БИТУМА И АКТИВНОГО РЕЗИНОВОГО ПОРОШКА (АПДР):
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ**

02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Прут Эдуард Вениаминович

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор,
зав. лабораторией полимерных материалов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук
Аскадский Андрей Александрович

доктор технических наук, профессор, зав.
кафедрой Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования Московского
технологического университета
Люсова Людмила Ромуальдовна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Защита диссертации состоится _____ 2017 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991 Москва, ул. Ленинский проспект д.38, корпус 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН) и на сайте ИХФ РАН <http://chph.ras.ru>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.012.01
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А.

Актуальность диссертационной работы. На протяжении многих десятилетий во всем мире при строительстве и ремонте дорожных покрытий в качестве связующего используют нефтяной дорожный битум, который является вторичным продуктом переработки нефти. В мире насчитывается порядка 150 сортов битума, которые, до последнего времени, успешно применялись при строительстве и ремонте дорожных покрытий. Однако, современные реалии автомобильных дорог общеизвестны и одинаковы по всему миру – это колоссальная интенсивность движения в сочетании с многокилометровыми и многочасовыми пробками, а также увеличение доли тяжелых грузовиков в общем транспортном потоке. Все это приводит к высокому темпу накопления дефектов в дорожном покрытии, к основным из которых относится появление колеи, обусловленной пластическими деформациями, сетки трещин, вызванной усталостными явлениями, и низкотемпературные поперечные трещины. Как было выявлено, вклад битумного вяжущего в образование дефектов на дорожном покрытии составляет от 40 до 90%. Достижение необходимых свойств производимых битумов в современных условиях повышенной интенсивности движения в настоящее время практически невозможно из-за практики увеличения глубины переработки нефти.

Именно поэтому во всем мире постоянно проводятся работы по созданию новых современных дорожных материалов и технологий, корректировке нормативных требований к их физико-механическим свойствам. С точки зрения увеличения срока эксплуатации дорожного покрытия, в качестве связующего асфальтобетонов, необходимо создавать и применять композиционные материалы, на основе битума и полимеров или полимерных отходов. В качестве таких материалов в первую очередь применяются сополимеры стирола и бутадиена, а также материалы на основе шинной резины.

Одним из современных методов переработки изношенных шин является метод высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), который основан на использовании явления множественного растрескивания материала в условиях интенсивного сжатия и деформирования сдвигом. С помощью метода ВСИ при сравнительно низких энергозатратах получают активный порошок дискретно

девулканизованной резины (АПДДР), отличающийся высокой удельной поверхностью и микроблочной структурой.

Большой интерес представляет использование резиновой крошки из отработанных шин для получения резинобитумных композиционных материалов, поскольку значительную долю ежегодно накапливающихся шин может поглотить дорожное строительство.

Цель работы. Разработка резинобитумного композиционного материала с улучшенным комплексом реологических свойств.

Основные задачи исследования:

- Исследование дисперсного состава и структуры активного порошка дискретно девулканизованной резины.
- Исследование структуры композиционного материала на основе битума и активного порошка дискретно девулканизованной резины.
- Исследование процесса структурирования композиционного материала на основе битума и АПДДР.
- Исследование особенностей вязкоупругих свойств и усталостных характеристик композиционного материала на основе битума и АПДДР.
- Проведение сопоставительного исследования композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами.

Методы исследований:

- В качестве основных методов исследования дисперсного состава порошков, структуры порошковых частиц были использованы: метод определения удельной поверхности БЭТ, метод определения размеров частиц с помощью лазерной дифракции, сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия.
- Для исследования динамики взаимодействия битума и АПДДР и композитов на их основе был использован метод атомно-силовой микроскопии, а также специально разработанный метод отмывки резиновых фрагментов от битума на микрофилт্রে с их последующим анализом методом сканирующей электронной микроскопии.

- Реологические свойства битумных композитов были исследованы на реометре динамического сдвига SmartPave (Anton Paar GmbH, Австрия), который позволяет определять динамический модуль материала в широком интервале температур, частот, скоростей и напряжений сдвига.

Научная новизна:

- Показана способность частиц АПДДР к быстрому распаду в горячем битуме на микро- и нано- размерные фрагменты при сравнительно низких температурах (120-160 °С), малых временах контакта (от 30 сек) и малых скоростях сдвига, с последующим образованием структуры в резинобитумном композите.

- Исследованы особенности вязкоупругих свойств и усталостных характеристик композиционного материала на основе битума и АПДДР. найден оптимальный интервал содержания АПДДР в композиционном материале, при котором широкий интервал пластичности сочетается с высокой устойчивостью к пластическим деформациям и высокой усталостной долговечностью в широком интервале нагрузок.

Достоверность полученных результатов определяется сходимостью результатов параллельных испытаний, выполненных с использованием современных поверенных приборов, оборудования и методов испытаний.

Практическая значимость:

- Полученные результаты позволяют отказаться от модернизации существующих битумных производств и рассматривать традиционный дорожный битум как полуфабрикат для последующей модификации путем получения резинобитумного композиционного материала.

- Использование в качестве модификатора дорожного битума резиновой крошки, полученной методом ВСИ, увеличит долговечность дорожного покрытия.

Личный вклад автора. Все приведенные в работе эксперименты и обобщение полученных результатов были выполнены автором лично. Автором установлен процесс структурирования резинобитумного композиционного материала во время его приготовления и последующего температурно-временного воздействия.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 63-й научно-технической конференции студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова (2011 г.),

на XII ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗЫ (2012 г.), на 25-ом симпозиуме «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов» (2014 г.), на научной молодежной конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (2015 г.), на VI международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2015 г.), на VI молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2015» (2015 г.). Работа отмечена стипендией им. В.И. Гольданского ИХФ РАН (2014 г.), стипендией директора ИХФ РАН (2015, 2016 гг).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей, в том числе 5 в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа из введения, шести глав, заключения, содержит 149 страниц, а также включает 53 рисунка, 21 таблицу и библиографический список из 130 литературных ссылок.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность к. ф-м. н. Никольскому Вадиму Геннадиевичу и сотрудникам лаборатории физико-химии высокодисперсных материалов ИХФ РАН за помощь в постановке задачи и обсуждении результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая значимость и новизна полученных результатов. Сформулированы основная цель и задачи исследования.

Глава 1 включает обзор литературных данных по структуре и свойствам дорожных битумов, модификаторам и модификации дорожных битумов. Рассмотрен мировой опыт исследования реологических свойств дорожных битумов, в том числе модифицированных. Особое внимание уделено резиновой крошке, как основному компоненту резинобитумного композиционного материала. Анализ литературных данных показал, что немодифицированные дорожные битумы не удовлетворяют современным требованиям к долговечности автомобильных дорог, именно это позволило сформулировать задачи при постановке цели данной работы.

В главе 2 представлены исходные компоненты и объекты исследования. В качестве основного объекта исследования был выбран композиционный материал на

основе битума марки БНД 60/90 и активного порошка дискретно девулканизованной резины (АПДДР). Для проведения сопоставительных исследований были использованы битумные композиты на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта (Kraton), этиленвинилацетата (Elvaloy), окисленного полиэтилена (Honeywell), минерального порошка (Цеолит), воска(Sasobit). Также для сопоставления было взято промышленное полимерно-битумное вяжущее (ПБВ 60). В **главе 2** представлены методы получения битумных композиционных материалов, методы исследования структуры АПДДР и битумных композитов, методы исследования реологических свойств битума и композитов на его основе.

В главе 3 представлено исследование дисперсного состава и структуры активного порошка дискретно девулканизованной резины.

Условия процесса ВСИ не позволяют получать частицы резинового порошка одинакового размера. Получаемый в роторном диспергаторе активный порошок дискретно девулканизованной резины является полидисперсным продуктом. На рис. 3.1 представлено характерное распределение по размерам частиц активного порошка, полученных на роторном диспергаторе при удельных энергозатратах 0,26 кВт/ч.

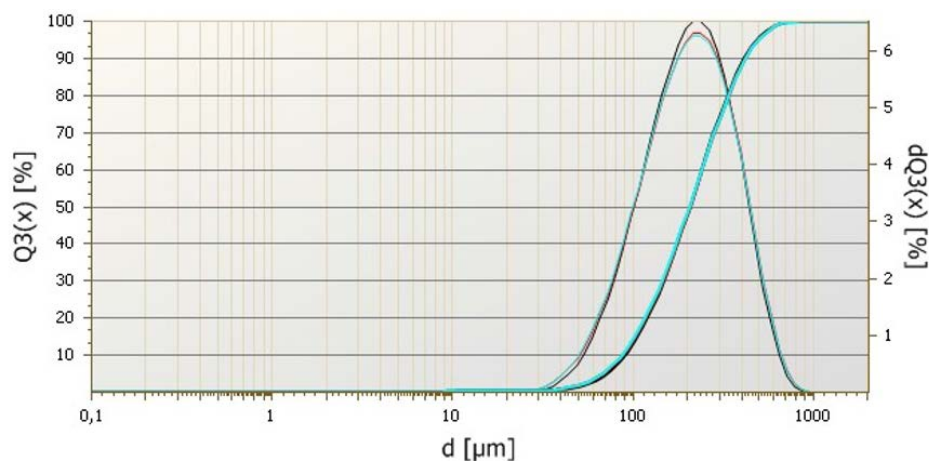


Рис. 3.1 Кривая распределения частиц по размерам не фракционированного образца АПДДР.

Определение удельной поверхности частиц резинового порошка по методу БЭТ в среде азота показало, что измельчение шинной резины методом высокотемпературного сдвигового измельчения в роторных диспергаторах позволяет получить резиновые порошки, с достаточно высокой для этого класса материалов удельной поверхностью не менее $0,45\text{ м}^2/\text{г}$.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) было выявлено, что частицы резиновой крошки, полученные методом ВСИ, состоят из микроблоков и характеризуются развитой поверхностью. Характерный вид частиц АПДДР приведен на рис. 3.2 Анализ данных АСМ позволяет заключить, что поверхность частиц АПДДР обладает сильной фазовой неоднородностью по сравнению с резиновыми частицами неподвергнутыми процессу ВСИ.

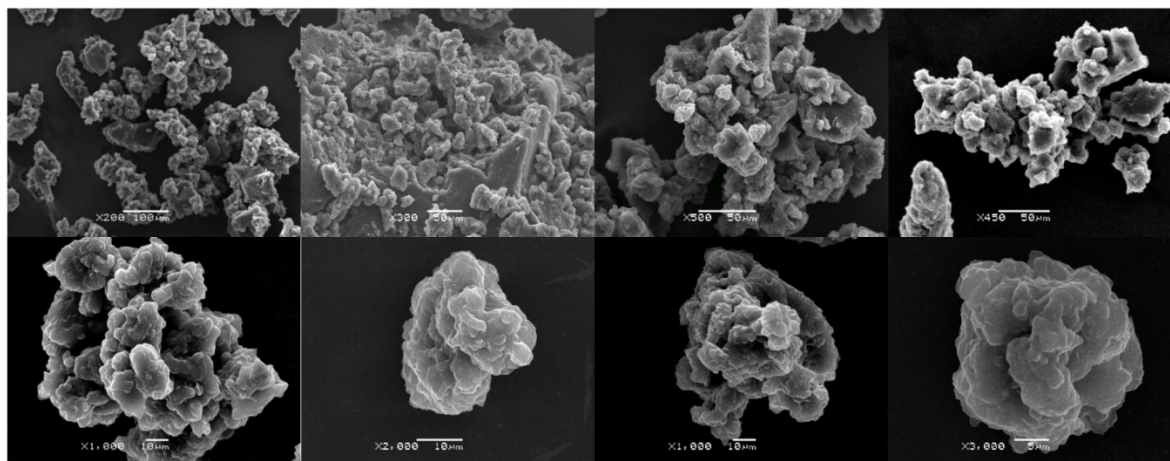


Рис. 3.2 Микрофотографии СЭМ частиц АПДДР.

Также были получены микрофотографии частиц АПДДР отмытых на микрофилт্রে от резинобитумного композита (рис. 3.3). Их структура напоминает структуру исходных частиц АПДДР. Можно предположить, что распад АПДДР в горячем битуме идет по микроблокам и сильнонапряженным фазово неоднородным участкам, которые образовались в частицах АПДДР в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения.

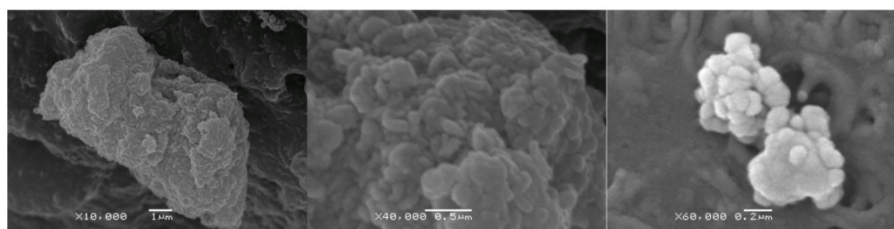


Рис. 3.3 Микрофотографии СЭМ фрагментов АПДДР отмытых на микрофилт্রে от битума.

В главе 4 проведено исследование процесса структурирования композиционного материала на основе битума и АПДДР в температурных условиях, которые можно соотнести с процессом производства и укладки асфальтобетонного

покрытия. В лаборатории этих температурных условий было симитировано состариванием тонких пленок исследуемых образцов при $T=163^{\circ}\text{C}$ в течение 85 мин, при постоянной подаче воздуха, в соответствии с ASTM D2872 (RTFO-старение).

Из RTFO-состаренных образцов резинобитумных композиционных материалов, содержащих от 3 до 18 вес.% АПДДР, были отмыты от битума на микрофилт্রে резиновые фрагменты АПДДР. При сравнительном анализе микрофотографий СЭМ свежеприготовленных (рис. 3.3) и RTFO-состаренных образцов (рис. 4.1), было выявлено, что в процессе RTFO-старения образовались новые достаточно протяженные гелеобразные области, в которые встроены микро- и нано- размерные частицы активного резинового порошка.

Повышение концентрации активного порошка в резинобитумном композиционном материала привело к увеличению гелеподобных областей по размерам и плотности. Таким образом, можно предполагать, что и на практике при температурах $160-180^{\circ}\text{C}$ происходит структурирование композиционного материала на основе битума и АПДДР с образованием упругой сетки из нано- и микро-размерных частиц резины, связанных молекулами или группами молекул каучука.

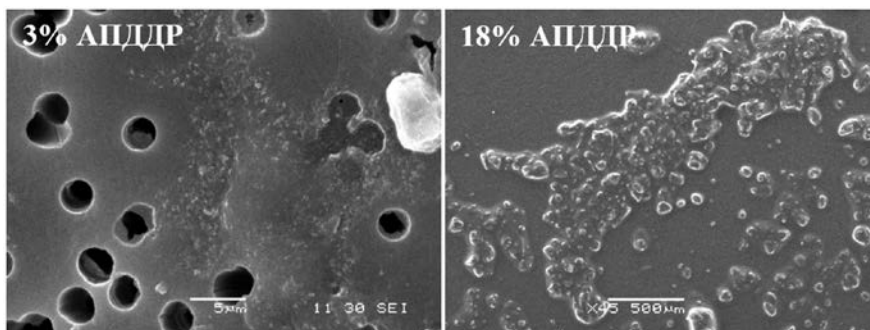


Рис. 4.1 Электронные микрофотографии отмытых на микрофилт্রে от битума частиц АПДДР после RTFO старения.

С помощью изучения реологических свойств резинобитумных композиционных материалов было установлено влияние температуры приготовления и времени нахождения при ней на время, в течение которого резинобитумный композиционный материал обладает наиболее оптимальными реологическими характеристиками (время жизни материала). Для композиционного материала на основе битума и АПДДР приготовленного при температуре 180°C время жизни при температуре 180°C составляет около 30 минут, поскольку именно в этот период

времени композит имеет наивысшие температуру пластичности, температуру, при которой $G' = G''$ ($tg \delta = 1$), высокую стойкость к пластическим деформациям и высокую усталостную долговечность. Ухудшение этих характеристик при увеличении времени нахождения при температуре 180°C объясняется тем, что при длительном воздействии на шинную резину высокой температуры (170-190°C) происходит ее девулканизация (деструкция) и, как следствие, распад структурной сетки композита.

Для битумных композиций, содержащих 15 вес.% АПДДР, приготовленных при температуре 160°C, с последующим нахождением в термическом шкафу при этой температуре, время жизни составляет порядка трех часов, приготовление образца при 140°C увеличивает время жизни примерно на 30%.

Таким образом, в широком интервале температур приготовления резинобитумных композиционных материалов сохраняются их оптимальные реологические свойства, за счет образования структурной сетки в композите.

В главе 5 рассмотрено влияние содержания активного порошка дискретно девулканизированной резины на вязкоупругие свойства резинобитумного композиционного материала. Для этого, были приготовлены резинобитумные композиции, в которых содержание АПДДР варьировалось и составляло 3, 7, 10, 15 и 18 вес.%. Также, часть каждого из полученных образцов была состарена в соответствии с RTFO и PAV старением (выдержка тонких пленок материала при $T=100^\circ\text{C}$, $P=2,2$ МПа, в течение 20 часов). Полученные результаты были сопоставлены с результатами для промышленного полимерно-битумного композита, на основе сополимера стирол-бутадиен-стирол (ПБВ).

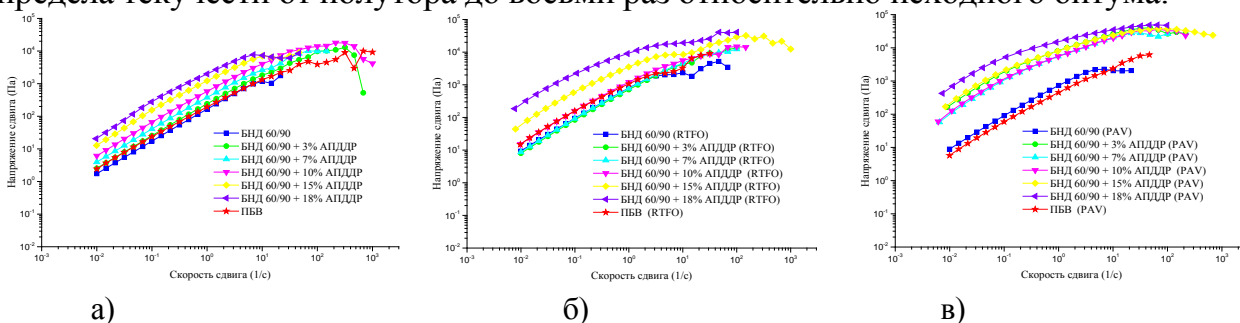
В таблице 5.1 представлены результаты определения верхней температуры интервала пластичности исходных и RTFO-состаренных образцов, а также средней температуры интервала пластичности PAV состаренных резинобитумных композитов. Видно, что увеличение содержания активного порошка привело к повышению верхней температуры интервала пластичности с 70 до 88 °C. После протекания процесса кратковременного старения, в тонкопленочной печи, эта верхняя температура повышается практически для всех битумных композитов, однако наиболее значительно для резинобитумных материалов, содержащих выше

10 вес.% АПДДР. Средняя температура интервала пластичности с увеличением концентрации АПДДР в битуме снижается.

Таблица 5.1 Верхняя и средняя температуры предела пластичности битумных композиционных материалов

Смесь		Верхняя температура предела пластичности, °С		Средняя температура предела пластичности, °С
		Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		70	70	14,6
БНД 60/90	3% АПДДР	70	76	10,6
	7% АПДДР	76	82	9,0
	10% АПДДР	82	88	7,6
	15% АПДДР	88	94	5,4
	18% АПДДР	88	106	3,1
ПВВ		70	82	8,2

Также **в главе 5** проведено исследование зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига композиционных материалов на основе битума и АПДДР (рис. 5.1 – 5.2). Для всех исходных и состаренных образцов с увеличением скорости сдвига напряжение сдвига увеличивается. Увеличение содержания АПДДР с 3 вес.% до 18 вес.% в резинобитумном композиционном материале приводит к повышению предела текучести от полутора до восьми раз относительно исходного битума.

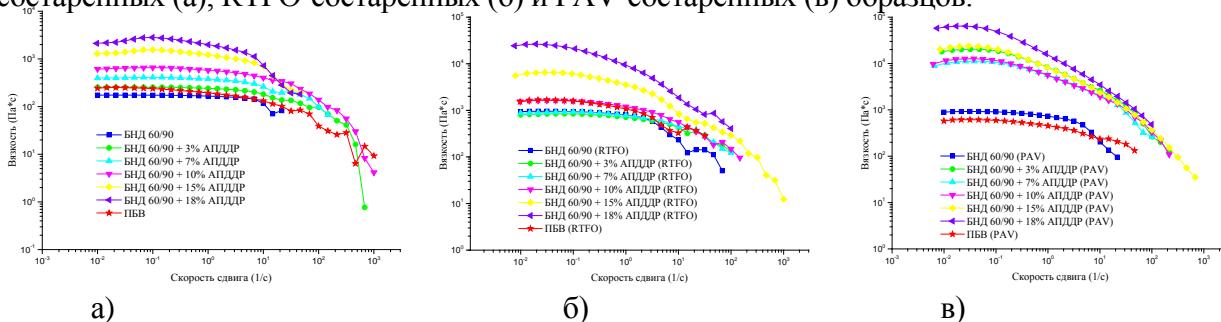


а)

б)

в)

Рис. 5.1 Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при T=70°C для не состаренных (а), RTFO-состаренных (б) и PAV-состаренных (в) образцов.



а)

б)

в)

Рис. 5.2 Зависимость вязкости от скорости сдвига при T=70°C для не состаренных (а), RTFO-состаренных (б) и PAV-состаренных (в) образцов.

После проведения RTFO-старения предел текучести для всех исследуемых образцов возрос, при этом возросла и относительная разница в значении предела текучести между битумом и композиционными материалами на основе битума и АПДДР. После PAV-старения предел текучести у исходного битума остался неизменным, у резинобитумных композитов увеличился, а у ПБВ снизился в 2,5 раза, указывая на его нестабильность. Для образцов содержащих малые концентрации, до 10 вес.%, АПДДР, которые не обладают сплошной структурной сеткой, наблюдается наиболее сильное изменение значений предела текучести после PAV-старения, что связано с ожесточением структуры битума.

Для исходных и состаренных образцов были рассчитаны (Таблица 5.2) значения индекса течения и коэффициента консистенции в соответствие с уравнением Оствальда-де Вейля (5.1).

$$\tau_T = K \left(\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (5.1)$$

Анализируя полученные данные (Таблица 5.2) можно сказать, что до проведения кратковременного старения, коэффициент консистенции увеличивается с увеличением содержания активного порошка. Отметим, что для промышленного ПБВ его значение (120,15) ниже, даже чем для образца содержащего 3 вес.% АПДДР (170,62). Проведение кратковременного старения приводит к дальнейшему увеличению коэффициента консистенции для всех исследуемых образцов.

Таблица 5.2 Значения индекса течения (n) и коэффициента консистенции (K) исходных и состаренных битумных вяжущих

Смесь		K			n		
		Исх.	RTFO	PAV	Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		70,33	242,56	297,3	0,653	0,882	0,823
БНД 60/90	3% АПДДР	170,62	520,14	3596,5	0,624	0,512	0,324
	7% АПДДР	216,06	823,65	5975,6	0,618	0,446	0,298
	10% АПДДР	222,97	1496,6	8738,1	0,618	0,433	0,236
	15% АПДДР	234,9	2011,6	6635,7	0,619	0,413	0,367
	18% АПДДР	249,3	2864,1	6254,9	0,609	0,387	0,248
ПБВ		120,15	407,93	156,7	0,491	0,525	0,761

Проведение PAV старения приводит к еще большему увеличению коэффициента консистенции для всех образцов, кроме образца промышленного ПБВ. При сравнении несостаренных, RTFO и PAV-состаренных образцов видно, что для

резинобитумных композитов, происходит уменьшение индекса течения, в то время как для битума и ПБВ такого не наблюдается, это связано с тем, что для исходного битума и ПБВ модуль вязкости после старения уменьшается.

В главе 5 рассмотрена стойкость резинобитумных композиционных материалов к образованию пластических деформаций.

Параметр $|G^*|/\sin(\delta)$ описывает вязкоупругое поведение материала при повышенных температурах. Испытания несостаренных и RTFO-состаренных образцов по оценке параметра $|G^*|/\sin(\delta)$ проводили при температуре 70°C, которая соответствует верхней температуре пластичности базового битума БНД 60/90, в режиме увеличения деформации (от 0,1 до 30 %).

Из рис. 5.3, на котором представлены графики зависимости $|G^*|/\sin(\delta)$ от деформации для образцов, не подвергнутых процессу старения и RTFO-состаренных образцов, видно, что введение в битум АПДДР приводит к заметному повышению параметра устойчивости к образованию пластических деформаций по сравнению с исходным битумом.

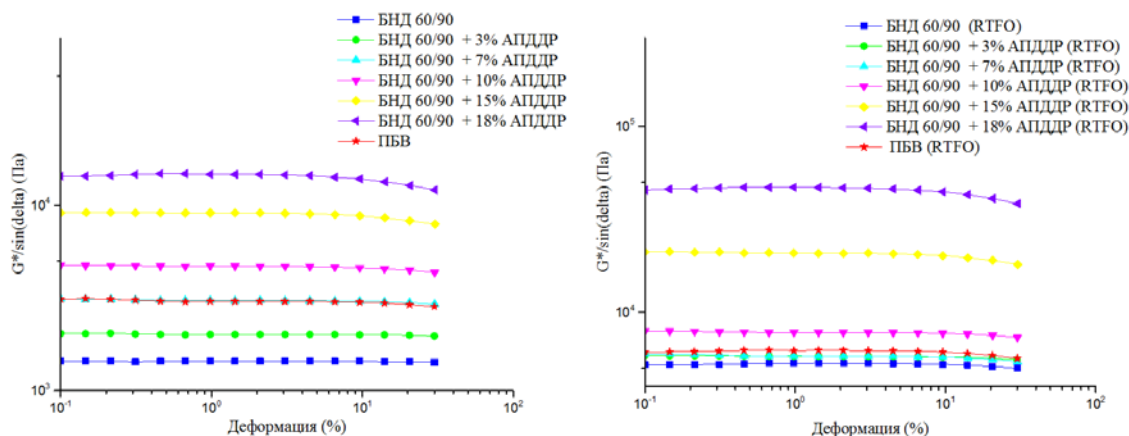


Рис. 5.3 Зависимость $|G^*|/\sin(\delta)$ от деформации при $T=70^\circ\text{C}$ для не состаренных (а) и RTFO (б) состаренных образцов.

Композиционный материал на основе битума и блок-сополимера СБС хоть и превосходит по этому показателю битум БНД 60/90, однако уступает композиционным материалам на основе битума и АПДДР, за исключением тех, которые содержат малое количество АПДДР – 3 и 7 вес.%. Способность к сопротивлению пластическим деформациям увеличивается с увеличением содержания активного порошка. Самую высокую стойкость к образованию пластических деформаций имеет битумный композиционный материал на основе

битума и 18 вес.% АПДДР. Кроме того, можно сделать вывод, что процесс высокотемпературного старения положительно влияет на способность резинобитумного композиционного материала сопротивляться образованию пластических деформаций при повышенных температурах, т.к. при старении они становятся более жесткими и, следовательно, менее податливыми к пластическим деформациям.

Также **в главе 5** рассмотрено влияние температуры на модуль упругости и тангенс угла механических потерь. В таблице 5.3 приведены температуры, при которых $G'=G''$ ($tg\delta=1$). Видно, что увеличение концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале с 3 до 18 вес.% приводит к увеличению температуры, при которой вязкие и упругие свойства проявляются одинаково, с 7 до 36°C, тем самым расширяя диапазон преимущественного проявления упругих свойств материала в сторону высоких температур.

Таблица 5.3 Температура, при которой $G'=G''$ ($tg\delta=1$)

Смесь		Температура, °С, при $G'=G''$ ($tg\delta=1$)		
		Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		7	17	17
БНД 60/90	3% АПДДР	10	20	36
	7% АПДДР	14	22	38
	10% АПДДР	16	23	44
	15% АПДДР	29	49	54
	18% АПДДР	36	76	96
ПБВ		13	26	16

Для ПБВ температура, при которой $G'=G''$, является такой же, как для образца композиционного материала на основе битума и 7 вес.% АПДДР. В процессе кратковременного старения температура равенства вязких и упругих свойств сдвигается в сторону увеличения для всех образцов. После проведения длительного старения для образцов резинобитумных композиционных материалов эта температура также увеличивается, в то время как для ПБВ возвращается практически к исходному значению.

В главе 5 были исследованы кривые «черных диаграмм», которые описывают зависимость комплексного модуля и фазового угла от увеличения частоты воздействия на образец в диапазоне температур 10 – 80°C. При сопоставлении

кривых «черной диаграммы» исходного битума и резинобитумных композитов наблюдается их качественное отличие (рис. 5.4).

С увеличением содержания АПДДР в битумном композите, особенно после RTFO и PAV старения наблюдается сужение диапазона изменения значений фазового угла, что указывает на увеличение упругой составляющей комплексного модуля, что указывает на стабильность структурной сетки резинобитумного композита во всем диапазоне температур и частот. Совершенно иная картина наблюдается у ПБВ, после проведения PAV-старения кривые «черных диаграмм» в области повышенных температур смещаются в сторону больших фазовых углов, свидетельствуя о снижении упругого отклика системы в процессе старения, что связано с разрушением структурной сетки в ПБВ.

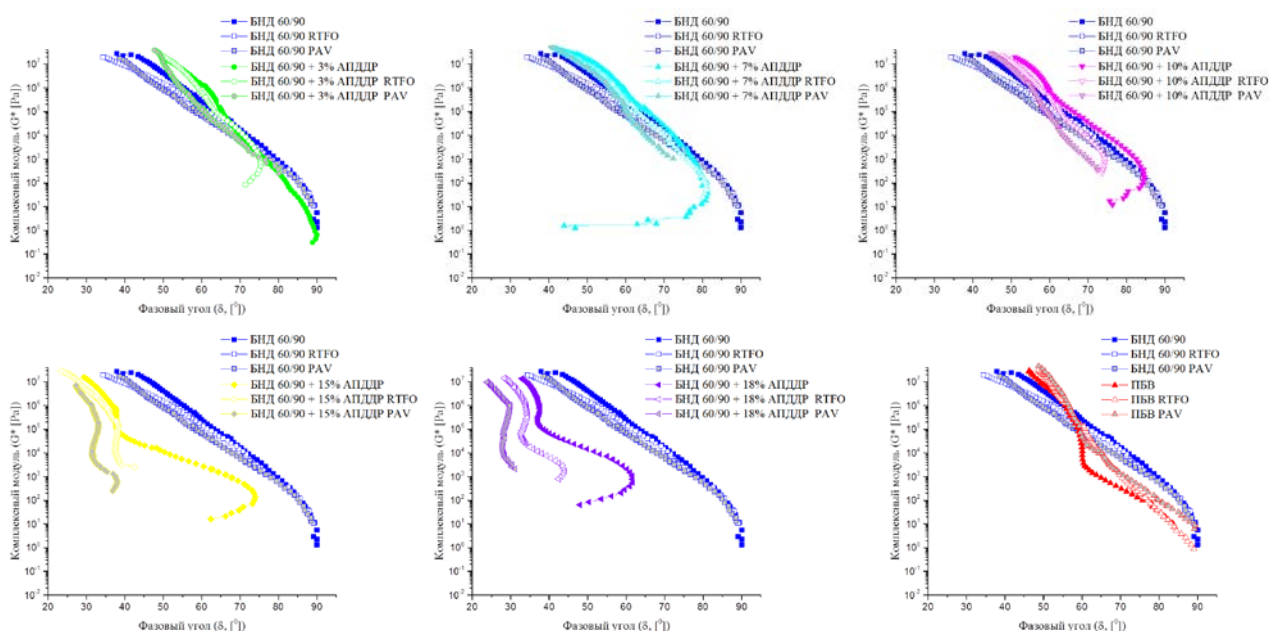


Рис. 5.4 «Черные диаграммы» для композиционных материалов на основе битума и 3, 7, 10, 15, 18 вес.% АПДДР и блок-сополимера СБС.

Также **в главе 5** рассмотрена способность резинобитумных композиционных материалов к упругому восстановлению. При рассмотрении единичного цикла напряжения и упругого восстановления после снятия нагрузки (рис. 5.5) было выявлено, что наибольшее значение восстановленной деформации имеет резинобитумный композит, содержащий 18 вес.% АПДДР.

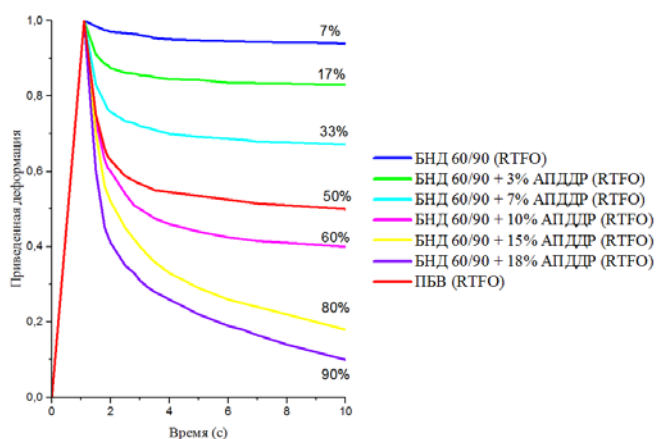


Рис. 5.5 Зависимость восстановленной деформации для приведенного единичного цикла напряжения битума и битумных композитов.

Была проведена оценка способности резинобитумных композиционных материалов к упругому восстановлению после воздействия циклических нагрузок в диапазоне 0,1-3,2 кПа при температурах 58, 64, 70°С. На рис. 5.6 представлены результаты, полученные при T=70°С. При всех трех температурах испытания резинобитумные композиционные материалы, содержащие 15 и 18 вес.% АПДДР обладают наилучшей способностью к упругому восстановлению. Также были рассчитаны значения остаточной податливости ползучести за 10 циклов при нагрузке 3200 Па – J_{nr3200} (Па⁻¹) (рис. 5.7).

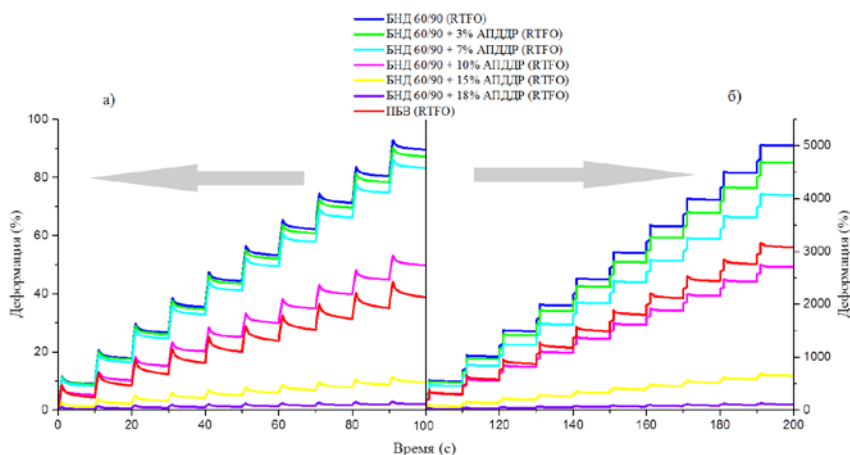


Рис. 5.6 Зависимость деформации от времени в условиях циклических нагружений при T=70°С для RTFO-состаренных образцов: а) нагрузка 100 Па; б) нагрузка 3200 Па.

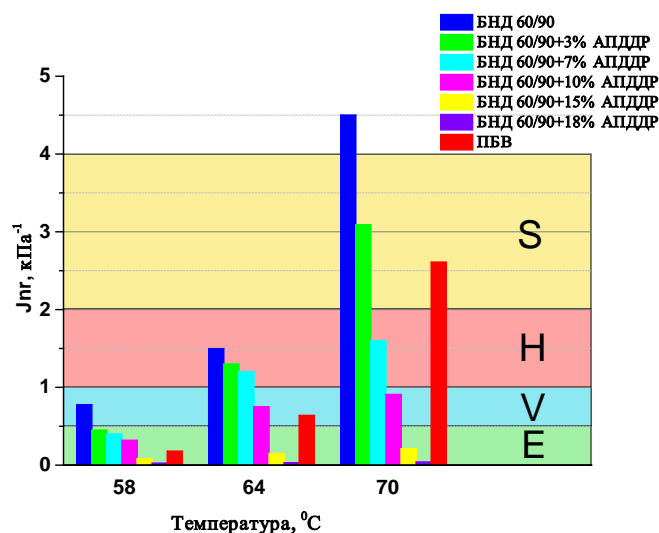


Рис. 5.7 Зависимость остаточной податливости ползучести битумных материалов от температуры.

Чем больше значение J_{nr3200} , тем выше вероятность образования пластических деформаций в условиях высоких температур, и/или под действием больших нагрузок. Можно с уверенностью сказать, что для практического использования резинобитумные композиционные материалы, содержащие 15 и 18 вес.% АПДДР, можно использовать в покрытиях на дорогах с наиболее интенсивным движением. Композиционный материал на основе битума и блок-сополимера СБС можно использовать на дорогах с сочетанием высоких сдвиговых деформаций и статических нагрузок только при невысоких температурах эксплуатации (северные регионы РФ). При высоких температурах эксплуатации (более 64°C) ухудшается устойчивость ПБВ к продолжительным статическим нагрузкам.

В этой же **главе 5** была исследована усталостная стойкость композитов в интервале температур от 5 до 40 °C. Было выявлено, что увеличение температуры испытания приводит к снижению комплексного модуля и повышению фазового угла для всех исследуемых образцов (см. рис. 5.4).

Для расчета усталостных характеристик была применена теория VECD (ViscoElastic Continuum Damage), развитая Шапером, Кимом и др., которая позволяет точно определить коэффициент сопротивления разрушению материала в виде числа циклов до разрушения при анализе зависимости комплексного модуля от циклически прикладываемой постоянно возрастающей деформации. В этом случае скорость разрушения рассчитывают по формуле 5.2:

$$\frac{dD}{dt} = \left(-\frac{\partial W}{\partial D}\right)^\alpha \quad (5.2)$$

где D – разрушение (повреждение); t – время; W – потенциальная энергия; α – экспонента выделенной энергии.

Рассчитанное количество циклов до разрушения при деформации 2,5 и 5 % представлено в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 Расчетное количество циклов до разрушения несостаренных образцов при деформациях 2,5 и 5%

Смесь		Количество циклов до разрушения при T=25°C	
		При $\gamma=2,50\%$	При $\gamma=5\%$
БНД 60/90		73 655	7 082
БНД 60/90	3% АПДДР	282 828	21 494
	7% АПДДР	453 054	28 996
	10% АПДДР	524 025	32 298
	15% АПДДР	2 071 798	81 123
	18% АПДДР	1 760 067	66 978
ПБВ		645 063	19 524

В главе 6 представлено сопоставительное исследование реологических свойств несостаренных образцов композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами. Выявлено, что по всем исследуемым показателям, таким как верхняя температура интервала пластичности, способность к восстановлению после снятия нагрузки и усталостная стойкость, наиболее ярко проявил себя резинобитумный композиционный материал на основе 15 вес.% АПДДР. В стойкости к пластическим деформациям, то есть в способности восстанавливаться после снятия нагрузки, при T менее 64 °C битумному композиту на основе АПДДР не уступали композиты на основе битума и таких марок полимеров как Kraton, Elvaloy и HoneyWell. Однако при более высоких температурах наилучшую стойкость к пластическим деформациям продемонстрировал композит битума и АПДДР. При исследовании усталостных свойств битумных материалов, было выявлено, что те битумные композиции, которые наряду с резинобитумным композиционным материалом, показали высокую стойкость к образованию пластических деформаций, уступают битумной композиции на основе АПДДР по усталостной долговечности в 2 – 10 раз.

Выводы

1. Проведено исследование дисперсного состава и структуры активного порошка дискретно девулканизованной резины. Впервые, выявлена сложная организация структуры частиц АПДДР, которые представляют собой агломераты из слабосвязанных более мелких фрагментов, средний размер которых составляет 5 – 20 мкм.
2. Впервые обнаружен быстрый распад частиц АПДДР в горячем битуме на более мелкие (микро- и нано- размерные) фрагменты. Для исследования динамики распада предложен эффективный способ отмывки резиновых фрагментов от битума на микрофилт্রে с последующим исследованием структуры полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.
3. Впервые установлено, что в композиционных материалах на основе битума и АПДДР, резиновый порошок играет роль структурирующего агента. В процессе кратковременного старения резинобитумного композиционного материала образуется сетчатая структура с включениями микро и нано размерных резиновых фрагментов. Установлено, что такая сетчатая структура сохраняет свою целостность даже при длительной отмывке от битума на микрофилт্রে.
4. Впервые определен температурно-временной интервал, в котором композиционный материал на основе битума и АПДДР сохраняет стабильные реологические характеристики (время жизни): при температуре 180°C он составляет около 30 минут, а при температурах 160°C и 140°C время жизни составляет не менее трех часов.
5. Исследование вязкоупругих свойств композиционного материала на основе битума и АПДДР показало, что: повышение содержания АПДДР в композиционном материале приводит к росту предела текучести и коэффициента консистенции, что указывает на повышение структурированности резинобитумного композиционного материала, и как следствие повышение седиментационной стабильности; наибольшей стойкостью к образованию пластических деформаций обладают резинобитумные композиционные материалы, содержащие 10 – 15 вес.% АПДДР; наибольшим значением восстановленной деформации (60 – 90%) обладают резинобитумные композиты, содержащие более 10 вес.% АПДДР.

6. Установлено, что увеличение содержания АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к повышению усталостной долговечности материала. Расчетное количество циклов до разрушения увеличивается с увеличением содержания активного порошка в резинобитумном композиционном материале.

7. Установлено, с точки зрения реологических и эксплуатационных показателей, наиболее эффективным содержанием активного порошка дискретно девулканизированной резины (АПДДР) в резинобитумном композите являются 10 – 15 вес.%, в то время как в мировой практике рекомендуют более высокое содержание резиновой крошки.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях.

1. Nikolskii, V. G. Development and Properties of New Nanomodifiers for Road Pavement [Текст] / V. G. Nikolskii, T. V. Dudareva, I. A. Krasotkina, U.G. Zvereva, V. G. Bekeshev, V. Ya. Rochev, A. M. Kaplan, N. I. Chekunaev, L. V. Vnukova, N. M. Styrikovich, and I. V. Gordeeva / Russian Journal of Physical Chemistry B, – 2014. – V. 8. – No. 4. – P. 577.

2. Zvereva, U.G. Rheological properties of ethylene-propylene-diene elastomers [Текст] / U.G. Zvereva, D.V. Solomatin, O.P. Kuznetsova, E.V. Prut // Polymer Science - Series D, – 2016. – №9 (2). – С. 234.

3. Соломатин, Д.В. Механизм образования тонкодисперсных резиновых порошков на основе тройных этилен-пропилен-диеновых вулканизатов [Текст] / Д.В. Соломатин, О.П. Кузнецова, У.Г. Зверева, В.Я. Рочев, В.Г. Бекешев, Э.В. Прут // Химическая Физика, – 2016. – Т.35. – №7. – С. 1.

4. Гордеева, И.В. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения [Текст] / И.В. Гордеева, Ю.А. Наумова, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, У.Г. Зверева // Вестник МИТХТ, – 2014. – Т.9. – №3. – С. 64.

5. Зверева, У.Г. Реологические свойства этилен-пропилен-диеновых эластомеров [Текст] / У.Г. Зверева, Д. В. Соломатин, О. П. Кузнецова, Э. В. Прут // Все материалы.

Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам», – 2015. – №12. – С. 7.

6. Соломатин, Д.В. Механические и реологические свойства композиций на основе изотактического полипропилена и резинового порошка [Текст] / Д.В. Соломатин, О.П. Кузнецова, У.Г. Зверева, Э.В. Прут // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение, – 2015. – №21. – С. 236.

7. Берлин, А.А. Опыт применения стандартов SuperPave [Текст] / А.А. Берлин, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Т.В. Дударева, У.Г. Зверева, И.В. Гордеева, А.В. Сорокин, И.М. Рожков, А.В. Харпаев // Автомобильные дороги, – 2016. – №3. – С. 73.

8. Зверева, У.Г. Резинобитумные вяжущие на основе активного порошка шинной резины: получение, структура, свойства [Текст] / У.Г. Зверева, В.Г. Никольский, И.В. Гордеева // Тезисы докладов Научной молодежной конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». – Звенигород. – 2015. – С. 31.

9. Зверева, У.Г. Ползучесть и восстановление резинобитумных материалов в условиях многократных деформаций [Текст] / У.Г. Зверева, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Т.В. Дударева, И.В. Гордеева // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 708.

10. Дударева, Т.В., Структура и свойства порошка дискретно девулканизированной резины, полученного методом высокотемпературного сдвигового разрушения [Текст] / Т.В. Дударева, У.Г. Зверева, И.А. Красоткина, В.Г. Никольский // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 60.

11. Гордеева, И.В. Влияние процесса старения на свойства битумных вяжущих, содержащих продукты вторичной переработки резин [Текст] / И.В. Гордеева, А.И. Глухов, Ю.А. Наумова, И.А. Красоткина, У.Г. Зверева, В.Г. Никольский // 25-й Симпозиум «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов». – 2014. – С. 116.

12. Жирова, У.Г. Исследование реологического поведения эластомерных материалов, содержащих эластичный наполнитель, получаемый методом сдвигового измельчения [Текст] / У.Г. Жирова // Тезисы докладов 63-й научно-технической

конференции студентов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, М.: МИТХТ им.М.В. Ломоносова. – 2011. – С. 39.

13. Волченко, И.В. Применение продуктов вторичной переработки резины (ПВПР), получаемых методом высокотемпературного сдвигового измельчения, в качестве модификатора битумов [Текст] / И.В. Волченко В.Г., Никольский, Ю.А. Наумова, О.Е. Кочетова, У.Г. Зверева // Труды XII ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗЫ. – 2012. – С. 38.

14. Гордеева, И.В. Гибридный модификатор асфальтобетонов. «Сухой способ» модификации [Текст] / И.В. Гордеева, В.Г. Никольский, У.Г. Зверева, Ю.А. Наумова // Тезисы докладов Научной молодежной конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». – Звенигород. –2015. – С. 29.

15. Гордеева, И.В. Гибридный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом ВМС [Текст] / И.В. Гордеева, Ю.А. Наумова, В.Г. Никольский, У.Г. Зверева // VI Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015»: тезисы докладов. – М.: Издательство МИТХТ. – 2015. – С. 132.