

Воздействие УФ-облучения на полимер-битумные вяжущие

Effect of UV irradiation on polymer-bitumen binders

Н.В. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, В.Н. ИВАШКИНА, Т.П. КРАВЧЕНКО, И.Ю. ГОРБУНОВА

N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, V.N. IVASHKINA, T.P. KRAVCHENKO, I.YU. GORBUNOVA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kostromina.n.v@muctr.ru

Рассмотрены особенности изменения свойств полимер-битумных вяжущих при воздействии УФ-облучения. Показано влияние на их стабильность сополимера бутадиен-стирола и продолжительности УФ-облучения. Выявлено, что битумные вяжущие, модифицированные сополимером бутадиен-стирола, чувствительны к УФ-облучению и требуют дополнительной стабилизации.

Ключевые слова: УФ-облучение, полимер-битумные вяжущие, модификация, сополимер бутадиен-стирола

The peculiarities of changes in the properties of polymer-bitumen binders under the influence of UV radiation are considered. The effect of butadiene-styrene copolymer and the duration of UV radiation on the stability of these binders is shown. It is shown that bitumen binders modified with butadiene-styrene copolymer are sensitive to UV radiation and require additional stabilization.

Keywords: UV-radiation, polymer-bitumen binders, modification, butadiene-styrene copolymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-37-39

Строительные материалы на основе битумов весьма разнообразны по областям своего применения. При этом присущие им недостатки, как правило, схожи и связаны с узким интервалом пластичности битумного вяжущего, а также с его подверженностью атмосферному старению. Улучшения свойств битумов можно достичь введением полимерных модификаторов, что уже сегодня широко используется в производстве кровельных материалов и все чаще в дорожном строительстве – двух основных областях применения битумов. Основной модифицирующий эффект от применения полимеров заключается в расширении температурного интервала эксплуатации вяжущих за счет того, что модификатор обладает деформативностью в более широком диапазоне температур [1–7]. Эффект повышения стойкости к атмосферному старению битумов с добавками минеральных наполнителей традиционно объясняется адсорбцией соединений битума, содержащих активные функциональные группы на поверхности наполнителей, и, как следствие, понижением запаса их химической энергии [8–10]. Однако очевидно, что долговечность различных по составу битумных вяжущих отличается.

Битумные вяжущие, модифицированные сополимером бутадиен-стирола (СБС), получили широкое применение в дорожных и кровельных покрытиях при эксплуатации в условиях высоких и низких температур и циклических деформаций. Битумные покрытия неизбежно подвергаются воздействию УФ-излучения в процессе строительства и в течение срока службы. Однако учет влияния УФ-излучения на старение по-прежнему ограничен в современных системах проектирования и оценки стойкости дорожных покрытий и кровель.

Для оценки влияния УФ-излучения на изменение свойств при старении вяжущих, модифицированных СБС, были проведены испытания на УФ-старение образцов в виде пленок толщиной до 200 мкм, которые получали поливом на фторпластовую подложку. Пленки выдерживали в климатической камере с постоянной интенсивностью УФ-излучения при повышенной температуре. Облучение образцов УФ проводили на приборе УИС-1 с длиной волны 310 нм при температуре 60°C. Время облучения составляло до 160 ч. Расстояние от источника света до образцов было 25 см. Были проведены сравнительные испытания характеристик модифицированных СБС вяжущих и стандартных материалов: кровель-

ного (ГОСТ 9548–2023) и дорожного битумов (ГОСТ 22245–90), а также дистиллированного битума производства «Ярославль-нефтеоргсинтез», который являлся исходным сырьем для дальнейшей модификации. Для кровельных материалов содержание СБС в битуме составляет от 12 до 14 масс.%. Для других материалов применяют более низкое содержание СБС: от 5 до 8 масс.%. Для оценки изменения свойств полимер-битумных вяжущих в условиях УФ-облучения были проведены испытания: определение гибкости на полосках размером 2×6 см, которые выдерживали при отрицательных температурах и оборачивали вокруг цилиндрического стержня [11, с. 74], температуры размягчения по кольцу и шару (КИШ) по ГОСТ 11506–73, стойкости к пенетрации по ГОСТ 11501–78. Деформационно-прочностные испытания проводили на образцах длиной 115 мм на разрывной машине TIRATEST 2150 (VEB Werkstoffprüfmaschinen, Германия) с точностью измерения нагрузки 0,1 Н и деформации 0,1 мм при скорости нагружения 50 мм/мин (ГОСТ 26589-94). Для сравнительного анализа модифицированных и немодифицированных битумов эластичность определяли на образцах в форме лопаток с использованием разрывной машины.

В таблице 1 представлены результаты определения температуры потери гибкости битумного вяжущего от времени старения. Как видно, образцы чистого дистиллированного битума после УФ-облучения обладают значительно большей гибкостью при отрицательных температурах, чем модифицированные. При этом среди всех изучаемых вяжущих кровельный битум имеет после старения наименьшую гибкость при отрицательных температурах. Повышенная гибкость чистого битума может объясняться низкой начальной твердостью. Поэтому при отрицательной температуре гибкость чистого УФ-облученного битума сохраняется в течение более длительного времени.

УФ-облучение приводит к снижению гибкости образцов битумных вяжущих. При этом характер кривых изменения температуры размягчения от времени воздействия УФ-облучения, представленных на рис. 1, одинаковый – возрастающий для всех образцов. Температура размягчения является важным показателем битума и характеризует его устойчивость к повышенным температурам. Она повышается с увеличением содержания полимерного модификатора в битуме [12].

Таблица 1. Зависимость температуры потери гибкости на цилиндре битумных вяжущих от времени УФ-воздействия при $T = 60^\circ\text{C}$.

Время УФ воздейст- вия, ч	Температура, при которой определяли гибкость образцов битумного вяжущего методом изгибания на цилиндре диаметром 50 мм					
	дистилли- рованный битум		модифициро- ванный СБС кровельный битум		модифицированный СБС дорожный битум	
	0°C	-15°C	0°C	-15°C	0°C	-15°C
0	+	+	+	+	+	+
40	+	+	разру- шение	+	разрушение	
80	+	разру- шение	разру- шение	+	разрушение	
120	разрушение		разрушение		разрушение	

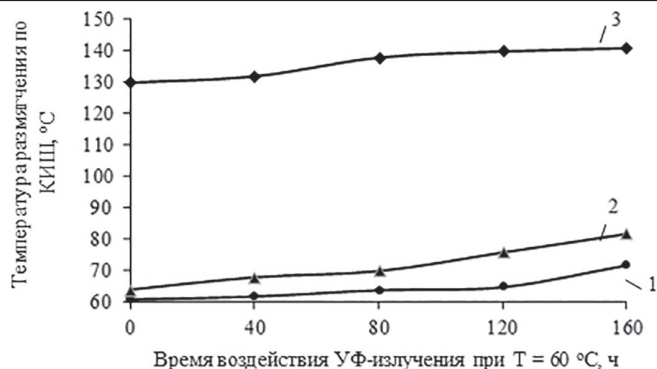


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

Эластичность битума зависит от химического состава и от температуры. Носителями эластичности битумов являются смолы в его составе. Эластичность битумных вяжущих ($\mathcal{E}$) определяли непосредственно после испытания образцов на разрыв и оценивали по доле полностью обратимой деформации образца. Разорванные образцы снимали с зажимов разрывной машины и помещали в емкость, температура воды в которой была 35°C , с целью ускорения сокращения образцов. Затем проводили измерения (с точностью до 0,1 см) обеих частей образца до момента изменения длины не более, чем на 0,1 см за 15 минут.

Показатель эластичности вычисляли по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{(\varepsilon_p + l) - L}{\varepsilon_p} 100 \%, \quad (1)$$

где ε_p – деформация при разрыве, см; l – длина образца до его растяжения, равная 3 см; L – сумма длин двух частей образца после их восстановления (по последнему измерению), см.

На рисунках 2, 3 и 4 представлены данные по изменению деформационно-прочностных свойств битумных вяжущих в результате воздействия УФ-излучения и расчетная эластичность.

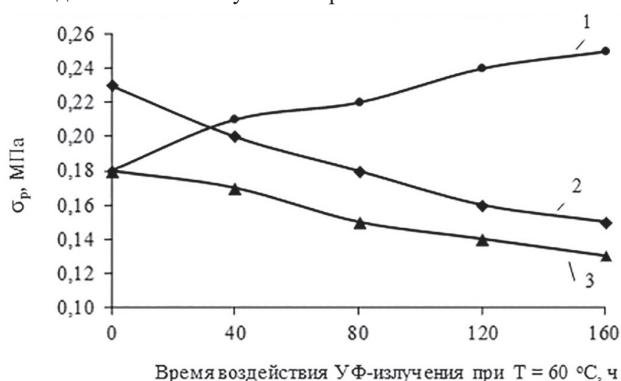


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

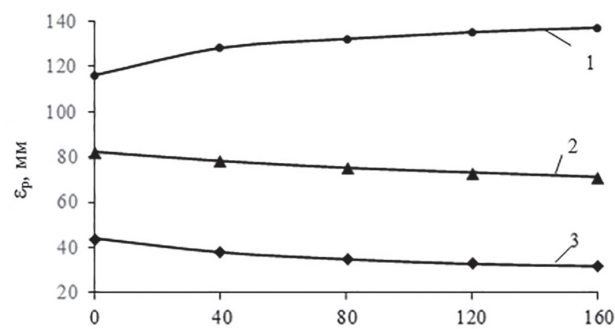


Рис. 3. Зависимость деформации при разрыве образцов битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

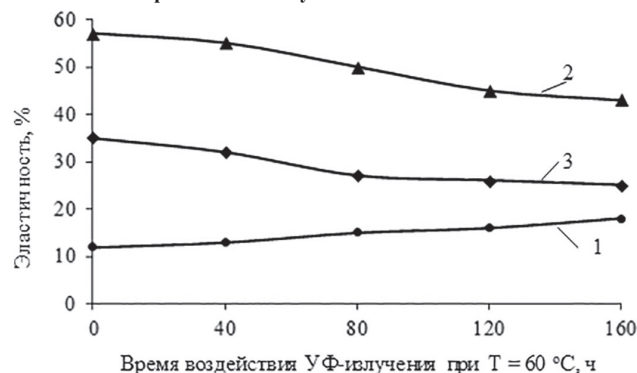


Рис. 4. Зависимость эластичности битумных вяжущих от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – модифицированный СБС дорожный битум; 3 – модифицированный СБС кровельный битум.

В результате УФ-облучения было обнаружено незначительное увеличение эластичности дистиллированного битума. Для СБС-модифицированного битума (кровельного и дорожного) снижение эластичности после 160 ч УФ-облучения составило соответственно 28% и 24%.

Была сделана попытка объяснить повышение эластичности дистиллированного битума нарушением межмолекулярных связей. Однако при этом было установлено, что одновременно с увеличением эластичности наблюдалось повышение твердости вяжущего, что можно связать с деструкцией макроцепей и образованием поперечных связей.

Для однородных битумов (по источнику сырья и технологии переработки) существует определенная зависимость между вязкостью и деформативной способностью: чем больше вязкость, тем меньше деформация. Недостаточная деформативная способность приводит к быстрому разрушению битумного вяжущего, в дорожных и кровельных покрытиях появляются трещины.

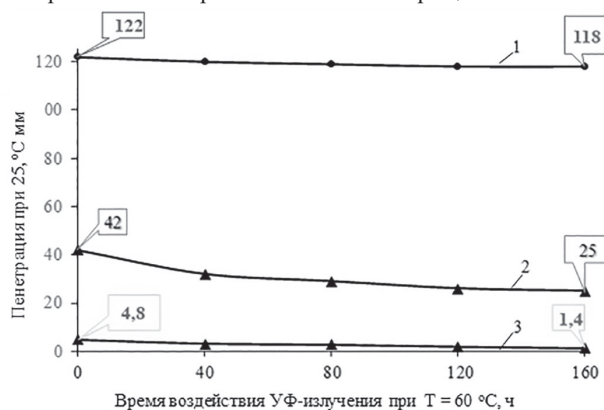


Рис. 5. Зависимость пенетрации битумных вяжущих при $T = 25^\circ\text{C}$ от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – СБС-модифицированный дорожный битум; 3 – СБС-модифицированный кровельный битум.

Для характеристики вязкости, точнее, величины обратной вязкости, то есть текучести битумов, принимается условный показатель – глубина проникания иглы в битум (пенетрация). Изме-

ние пенетрации при воздействии УФ-облучения представлено на рис. 5. Чем больше вязкость, тем меньше проникание иглы в битум.

УФ-облучение приводит к существенному увеличению твердости вяжущих. При этом пенетрация дистиллированного битума снижается на 3%, СБС-модифицированного (кровельного и дорожного) соответственно на 70% и 44%.

Для перехода от глубины проникания иглы к динамической вязкости можно пользоваться формулой Заала [13, с. 56]:

$$\eta = \frac{1,58 \cdot 10^9}{P_{25}^{2,16}}, \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость битума, кПа·с; P – пенетрация при $T = 25^\circ\text{C}$, мм.

Динамическая вязкость битума характеризует реологическое свойство битума – отношение напряжения сдвига к скорости сдвига. Для кровельного битума вязкость не определяли, т.к. при 25°C он не обладал текучестью.

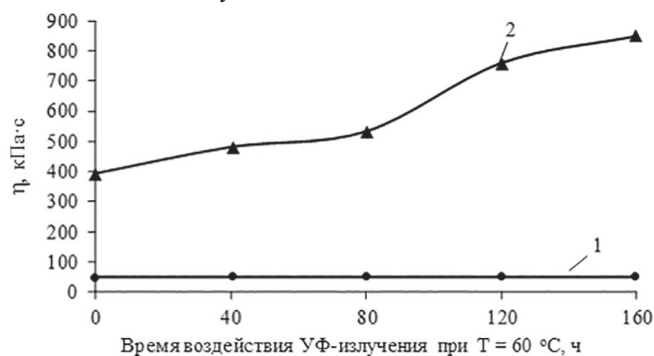


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости битумных вяжущих, рассчитанной по пенетрации при $T = 25^\circ\text{C}$, от времени воздействия УФ-излучения: 1 – дистиллированный битум; 2 – СБС-модифицированный дорожный битум.

Результаты показали, что УФ-излучение существенно разрушает структуру, образованную в битумных вяжущих, модифицированных СБС, что усугубляет деструкцию СБС и приводит к значительному изменению вязкости после УФ-старения. Природа старения модифицированного СБС вяжущего обусловлена разложением СБС и изменениями базового состава вяжущего, которые приводят к изменению его коллоидной структуры и ухудшению характеристик: повышению вязкости и снижению эластичности.

Испытания также показали, что непрерывное ультрафиолетовое излучение может увеличивать усадочные напряжения на поверхности вяжущего и приводить к поверхностному растрескиванию, что представлено на фото образцов после УФ-облучения (рис. 7). Сочетание высокой температуры и УФ-излучения ускоряет скорость улетучивания и окисления легких компонентов.

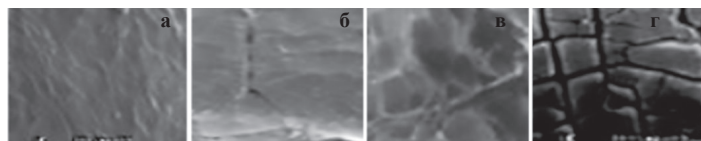


Рис. 7. Фото поверхности битумного вяжущего (кровельный битум), модифицированного СБС, от времени воздействия УФ-излучения при $T = 60^\circ\text{C}$: а – 40 ч; б – 80 ч; в – 120 ч; г – 160 ч; $\times 300$.

После 40 часов воздействия ультрафиолетового излучения на поверхности появились заломы и начали появляться микротрещины. Когда время ультрафиолетового излучения достигло 160 ч, микротрещины на поверхностях срослись и расширились, а поверхность вяжущего полностью разрушилась.

Выводы

Механизм старения битум-полимерных систем более сложен, чем битумных, поскольку УФ по-разному воздействуют на битум-

ный и полимерный компоненты. Химические превращения в битуме при старении приводят к изменению его коллоидной структуры. Все же, видимо, влияние УФ-облучения на битум-полимерные композиции обусловлено не только его воздействием на битум или полимер в отдельности, а, скорее всего, на структурные образования «битум – полимер», и во многом определяется совместностью компонентов, химической природой как полимера, так и битума. С этой точки зрения применение для модификации битумов блок-сополимеров бутадиена и стирола (СБС-модификаторов), на 70% состоящих из ненасыщенных бутадиеновых звеньев, позволяет получить высокий уровень изученных характеристик полимер-битумных вяжущих сразу после приготовления образцов, однако в результате УФ-облучения эти характеристики заметно снижаются во времени. Битумы, модифицированные СБС, более чувствительны к УФ-облучению, чем исходные продукты, и требуют дополнительной стабилизации.

Литература

1. Котенко Н.П., Щерба Ю.С., Евфорицкий А.С. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Пластические массы. 2019. №11–12. С. 47–49. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-47-49.
2. Шихалиев К.С., Абдуллаева М.Я. Исследование влияния минерального наполнителя на свойства дорожно-строительного битума // Пластические массы. 2017. №9–10. С. 35–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-9-10-35-37.
3. Мусаева А.Ю. Разработка композиций на основе смеси полимер – битум // Пластические массы. 2013. №10. С. 56–58. EDN: RRTIFN.
4. Сербин С.А., Кутукова Е.К., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С., Аристов В.М. Модифицированное резино-битумное связующее для дорожных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11 (192). С. 108–110. EDN: ZTXGKV.
5. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Сербин С.А., Сакина А.И. Полимерные модификаторы для гидроизоляционных битумных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №6. С. 20–23. EDN: YSOZZX.
6. Костромина Н.В., Сербин С.А., Сабинин В.А. Исследование процессов старения резинонаполненных битумных вяжущих // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, №10 (179). С. 40–42. EDN: XEBGNH.
7. Иваньски М. Влияние полимера СБС 1101СМ и извести-пушонки на процесс старения битума // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. №2 (29). С. 34–36. EDN: PXTRZZ.
8. Загородняя А.В. О показателях качества битумов, комплексно-модифицированных полимерами // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении: Науч. журнал. №4 (41) 2022. Луганск: Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022. С. 105–112. EDN: POPLGD.
9. Золотарев В.А., Галкин А.В., Кишинский С.В. Оценка стабильности при хранении модифицированных полимерами битумов // Наука и техника в дорожной отрасли. 2006. №2 (37). С. 18–21. EDN: PYCZPD.
10. Колесникова Л.Г., Мокрова М.В., Иванова Т.А. Органические вяжущие вещества и материалы на основе битумов: учебное пособие для вузов. Казань: Бук. 2022. 78 с. EDN: WPRNXM.
11. Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Марков В.Ю., Усманов Т.К. Изучение влияния полимерных добавок на свойства битума // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 5. №9. С. 199–201. EDN: OYMDIX.
12. Турчанинов В.И. Технология кровельных и гидроизоляционных материалов: учебное пособие Оренбургский гос. ун-т. Оренбург: ОГУ, 2012. 284 с. EDN: QNQRX.