



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016138999, 03.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.10.2016Дата регистрации:
31.08.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.10.2016

(45) Опубликовано: 31.08.2017 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

628012, Тюменская обл., ХМАО-Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Мира, 40, Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа - Югры "Ханты-Мансийская государственная медицинская академия" (ХМГМА), каб. 215, проблемная научно-исследовательская лаборатория

(72) Автор(ы):

Нехорошева Александра Викторовна (RU),
Нехорошев Виктор Петрович (RU),
Нехорошев Сергей Викторович (RU),
Дахновская Евгения Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа - Югры "Ханты-Мансийская государственная медицинская академия" (ХМГМА) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2181733 С2, 27.04.2002. SU 990776 А1, 23.01.1983. SU 297614 А1, 11.03.1971. EP 0926165 А1, 30.06.1999. НЕХОРОШЕВ В.П. и др., "Влияние продуктов химического модернизирования АПП на свойства битумных вяжущих материалов", "Журнал прикладной химии", 2001, т. 74, вып. 8, стр. 1332-1337.

(54) Способ получения битумно-полимерного вяжущего

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения битумно-полимерного вяжущего, которое может быть использовано при получении асфальтобетонов, гидроизоляционных покрытий, мастик и рулонных кровельных материалов для строительных работ. Способ заключается в растворении в обогреваемом реакторе с мешалкой 1,0-5,0 мас.% атактического полипропилена в расплаве битума, при этом используют атактический полипропилен, полученный на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+AlEt_3$, и приготовление вяжущего проводят при 165-180°C в течение 0,5-2,0 ч с

постоянной вентиляцией газовой фазы реактора воздухом с расходом 0,1-0,5 л/мин-кг полипропилена. Технический результат заключается в повышении технологичности процесса, упрощении способа приготовления вяжущего, обладающего повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции и старению, высокими адгезионными свойствами, твердостью и теплостойкостью, расширенным температурным интервалом работоспособности, что существенно увеличивает срок эксплуатации покрытия автомобильных дорог без проведения текущего ремонта. 6 табл.

RU
2 6 2 9 6 7 8
С 1

RU
2 6 2 9 6 7 8
С 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016138999, 03.10.2016**(24) Effective date for property rights:
03.10.2016Registration date:
31.08.2017

Priority:

(22) Date of filing: **03.10.2016**(45) Date of publication: **31.08.2017** Bull. № 25

Mail address:

628012, Tyumenskaya obl., KHMAO-Yugra, g.
Khanty-Mansijsk, ul. Mira, 40, Byudzhethnoe
uchrezhdenie vysshego obrazovaniya Khanty-
Mansijskogo avtonomnogo okruga - Yugry
"Khanty-Mansijskaya gosudarstvennaya
meditsinskaya akademiya" (KHMGMA), kab. 215,
problemnaya nauchno-issledovatelskaya
laboratoriya

(72) Inventor(s):

**Nekhorosheva Aleksandra Viktorovna (RU),
Nekhoroshev Viktor Petrovich (RU),
Nekhoroshev Sergej Viktorovich (RU),
Dakhnovskaya Evgeniya Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Byudzhethnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya Khanty-Mansijskogo
avtonomnogo okruga - Yugry
"Khanty-Mansijskaya gosudarstvennaya
meditsinskaya akademiya" (KHMGMA) (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING BITUMEN-POLYMER BINDER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method consists in dissolving 1.0-5.0 wt % of atactic polypropylene in a melt of bitumen in a heated reactor with a stirrer. Atactic polypropylene, produced on the catalytic system of $TiCl_4/MgCl_2+AlEt_3$, and the binder is prepared at 165-180°C for 0.5-2.0 hours with a constant ventilation of the reactor gas phase with air at a flow rate of 0.1-0.5 l/min·kg of polypropylene.

EFFECT: increasing the processability of the process, simplifying the method of preparing a binder having increased resistance to thermal and oxidative degradation and aging, high adhesion properties, hardness and heat resistance, extended temperature range of serviceability, which significantly extends the life of the road surface covering without carrying out maintenance repairs.

6 tbl

Изобретение относится к нефтехимии, конкретно к химическому модифицированию битумных вяжущих материалов полимеров, и может быть использовано при получении асфальтобетонов, гидроизоляционных покрытий, мастик и рулонных кровельных материалов для строительных работ.

5 Известно вяжущее для дорожного строительства, содержащее дивинилстирольный термоэластопласт - 2,6-9,5 мас. %, хлоргидрат аминокпарафина - 2,0-4,0 мас. % и экстракт фенольной очистки нефтяных масел - остальное до 100 мас. %, которое обладает расширенным температурным интервалом работоспособности и низкой температурной хрупкости. Технология получения вяжущего состоит в механическом перемешивании
10 всех компонентов при 120-140°C [А.с. СССР 861367, МКИ С08L 53/02. Вяжущее для дорожного строительства. Оpubл. в БИ 33, 1981].

Недостатками данного вяжущего являются использование дорогостоящего термоэластопласта ДСТ-30 (120 тыс. руб. за тонну) который имеет высокую молекулярную массу ($M=300000$) и поэтому плохо смешивается с битумом. Для
15 приготовления битумно-полимерного вяжущего (БПВ) с ДСТ-30 требуется дорогостоящий обогреваемый до 160°C реактор со спиралевидной мешалкой планетарного типа. БПВ с ДСТ-30 имеют высокую плотность сшивки из-за повышенного содержания олефиновых связей в каучуке, что сопровождается деполимеризацией ДСТ-30, при хранении и транспортировке вяжущего при температуре выше 160°C, с
20 выделением стирола и бутадиена. БПВ с ДСТ-30 имеет низкие адгезионные свойства к полярным минеральным наполнителям, т.к. термоэластопласт является неполярным полимером.

Известно БПВ содержащее 88,0-99,0% мас. дорожного битума марки БНД 90/130 и 1,0-12,0% мас. атактического полипропилена (АПП) получение полимеризацией
25 пропиленна на каталитической системе состава $TiCl_3$ + диэтилалюминийхлорид [Нехорошев В.П., Нехорошева А.В., Попов Е.А., Госсен Л.П. Влияние продуктов химического модернизирования АПП на свойства битумных вяжущих материалов. Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 8. с. 1332-1337]. БПВ получают в
30 металлическом обогреваемом реакторе с металлическим и терморегулятором. АПП вводя в расплав битума при 140°C и перемешивают при этой температуре 40 минут. Процесс приготовления БПВ сопровождается небольшим окислением АПП, что подтверждается наличием в ИК-спектре БПВ двух новых полос поглощения с
35 максимумами при 3280 см^{-1} (гидроксильная группа) и 1696 см^{-1} (карбонильная группа сопряженная с олефиновой двойной связью). Недостатками этого вяжущего является низкое содержание полярных карбонильных и гидроксильных групп в БПВ, что обуславливает низкие адгезионные свойства БПВ к полярным минеральным
40 наполнителям. Предел прочности при отрыве от бетонной поверхности не превышает 0,25 Мпа. Кроме этого, завод полипропилена ООО «Томскнефтехим» в 2012 году прекратил синтез микросферического катализатора на основе $TiCl_3$ [Нехорошев В.П.,
Ушакова Н.С., Нехорошева А.В., Рубан С.В. Влияние условий синтеза на состав и свойства микросферического катализатора полимеризации пропиленна. Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 6. с. 952-956] и использует при полимеризации
45 полипропилена американскую титанмагниевою каталитическую систему IV поколения состава $TiCl_4/MgCl_2/D_1+AlEt_3+D_2$, где $AlEt_3$ - триэтилалюминий, D_1 и D_2 - внутренний и внешний доноры $TiCl_3$ [Дахновская Е.В., Нехорошева А.В., Нехорошев В.П.
Сравнительные исследования влияния на выход и свойства АПП типа каталитической системы и условий полимеризации. Пластические массы. 2013. №7. с. 3-6]. Разложение

каталитической системы после полимеризации проводят по упрощенной технологии добавлением в реакционную смесь рапсового масла, которое после отгонки гептана растворителя разложение каталитической системы после полимеризации проводят по упрощенной технологии добавлением в реакционную смесь рапсового масла, которое
5 после отгонки гептана-растворителя в отпарных аппаратах остается в товарном АПП. Комплексное совершенствование технологии синтеза ПП на заводе полипропилена оказало большое влияние на структуру, свойства и состав примесей товарного АПП - побочного продукта производства изотактического ПП, что не позволяет перерабатывать его окислением расплава полимера кислородом воздуха при 180-250°C.
10 Высокие температура размягчения, молекулярная масса и вязкость расплава АПП определяют необходимый температурный режим окисления полимера в интервале 240-260°C, что сопровождается интенсивной термоокислительной деструкцией АПП с выделением в газовую фазу реакторов большого количества (около 60 мас. %) легко воспламеняющихся газообразных продуктов деструкции АПП (Нехорошев В.П.,
15 Туров Ю.П., Нехорошева А.В., Огородников В.Д., Гаевой К.Н. Исследование строения продуктов термоокислительной деструкции АПП. Журнал прикладной химии. 2008. Т. 79. Вып. 3. с. 493-496). Окисление расплава АПП, полученного на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$), сопровождается самовозгоранием газовой фазы реактора и расплава полимера на опытно-промышленной установке, что не позволяет
20 получать окисленный АПП по существующей технологии синтеза [Патент РФ 2301812, МПК C08F 8/06. Окисленный АПП с полярными функциональными группами, способ его получения и установка для осуществления способа. Опубл. в БИ 18, 2007].

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ получения битумно-полимерного вяжущего смешиванием расплава битума с
25 расплавом, специально полученного, низкоокисленного АПП при 120-160°C [Патент РФ 2181733, МПК C08L 95/00. Битумно-полимерное вяжущее. Опубл. в БИ 12, 2002]. Подача расплава низкоокисленного АПП на асфальтобетонных заводах осуществляется в обогреваемую циркуляционную битумную линию или непосредственно в битумном
30 хранилище в последующим перемешивание ингредиентов, происходящим при перекачивании смеси шестеренчатыми насосами под циркуляционному трубопроводу. Возможно получение БПВ в металлическом реакторе, оборудованном мешалкой, обогревателем и регулятором температуры. В реактор разгружают битум, нагревают до 120-160°C и выдерживают до полного расплавления битума. Включают мешалку и
35 добавляют 0,3-10,0% мас. низкоокисленного АПП. Реакционную смесь перемешивают в расплаве 30 минут. Приготовленное БПВ выгружают в специальную емкость, определяют свойства вяжущего и используют для приготовления композиции с наполнителями. Для приготовления БПВ используют различные дорожные и
40 строительные битумы или их смеси с другими карбоцепными полимерами (резиновая крошка, отходы ПЭВД). Над остатками этого способа является необходимость использования низкоокисленного АПП, который синтезируют в отдельную стадию на специальной установке окисления барботажного типа. АПП, полученный на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$), окислять на известной установке невозможно из-за высокой вязкости расплава АПП до 240°C и повышенной
45 пожароопасности при более высоких температурах реакции. Способность низкоокисленного АПП, что значительно увеличиваем себестоимость БПВ.

Задача изобретения - получение БПВ материала с АПП, полученным с использованием каталитической системы на основе катализатора $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$

(или $AlEt_3$), обладающего необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств: пониженной вязкостью при умеренных температурах, высокими адгезионно-когезионными свойствами к полярным минеральным наполнителям, повышенными теплостойкостью и стойкостью к термоокислительному старению в процессе эксплуатации.

Технический результат достигается химическим модифицированием битума в обогреваемом реакторе с мешалкой 1,0-5,0% мас. АПП, полученном на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$) и приготовление вяжущего проводят при 165-180°C в течение 0,5-2,0 часов с постоянной вентиляцией газовой фазы реактора воздухом с расходом 0,1-0,5 л/мин·кг полипропилена. Испытание битума, битумно-полимерных вяжущих материалов и асфальтобетонов проводили в центральной строительной лаборатории ОАО «Ханты-Мансийск дорстрой» (г. Сургут). Физико-механические свойства БПВ определяли стандартными методами по ГОСТ 22245-90, стойкость БПВ к термоокислительному старению оценивали по изменению температуры размягчения вяжущего после прогрева в термокамере слоя его расплава толщиной 2 мм в течение 5 и 10 ч. Теплостойкость БПВ оценивали по их температуре размягчения, которая соответствует верхнему пределу температуры эксплуатации. Адгезионную прочность БПВ к бетону при нормальном отрыве определяли методом «грибков» при толщине клеевого слоя 30-45 мкм. Предел прочности при разрыве грибков определяли на разрывной машине Instron 1122 при скорости движения зажима $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$. ИК-спектры АПП снимали на ИК-Фурье спектрометре Impact 410 Nicolet методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на кристалле селенида цинка. Композиции-расплавы наносили на кристалл в виде пленки при 20°C, затем выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Условия съемки ИК-спектров: количество сканирований - 36, разрешение - 4 см^{-1} , усиление - 4, частота сканирования - 0,6329, апертура - 35, детектор - DTGSKBr, диапазон сканирования - $4000-650 \text{ см}^{-1}$. Относительную интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах определяли из отношения интегральных интенсивностей этих полос к интенсивности полосы симметричных деформационных колебаний C-H-связей метальной группы при 1375 см^{-1} . Композиции битумов с полимерами готовили в металлическом обогреваемом реакторе с мешалкой и терморегулятором. Полимер вводили в расплав битума при 165-180°C, затем перемешивали при этой температуре в течение 0,5-2,0 часов с постоянной вентиляцией газовой фазы реактора воздухом с расходом 0,1-0,5 л/мин·кг полипропилена.

АПП полностью растворялся в битуме. Битумно-полимерные вяжущие, содержащие 1,0-6,0% полимера, использовали для приготовления плотной горячей асфальтобетонной смеси (тип Б, марка 1) следующего состава (мас. %): щебень (фракция 10-15 мм) - 50,0; щебень (фракция 5-10 мм) - 17,0; песок из отсева дробления (фракция 0-5 мм) - 19,8; ультрадисперсный минеральный порошок МП-1-7.6; БПВ - 5.6. Горячие асфальтобетонные смеси и щебечно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) изготавливали в лабораторном минисмесителе. Уплотнение образцов производили прессованием в формах на гидравлическом прессе под давлением 40,0 МПа. Испытания асфальтобетонных смесей производили по общепринятым методикам.

Заявляемый температурный интервал приготовления БПВ обоснован экспериментально. При температуре в реакторе ниже 165°C растворение АПП в расплаве битума продолжается более трех часов, что снижает производительность

реактора.

При температуре в реакторе более 180°C наблюдается ухудшение свойств БПВ вследствие протекания реакции окислительного дегидрирования битума с отщеплением молекул воды. В табл. 1 приведены свойства пяти партий товарного АПП производства завода полипропилена ООО "Томскнефтехим", полученные на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$) с показателями качества по ТУ 2211-056-0579-6653-08.

Таблица 1. Свойства товарного АПП

Показатели	Номер партии товарного АПП				
	I	II	III	IV	V
Средневязкостная молекулярная масса, $M_n \cdot 10^{-3}$	42,0	45,0	46,0	43,0	50,0
Температура начала размягчения по КиШ, °С	162,0	165,0	165,0	164,0	170,0
Глубина проникновения иглы при 25°C и нагрузке 100 г, 0,1 мм	12,0	13,0	14,0	12,0	15,0
Вязкость при 180 °С, сП	32000	41000	41000	33000	44000
Содержание примесей изотактической фракции, % мас.	37,0	45,0	41,0	38,0	43,0
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-30	-28	-29	-30	-28

Присутствие остатков рапсового масла окрашивает товарный АПП в желтый цвет. АПП, полученный на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$), отличается повышенной M_n , большим содержанием примесей изотактической фракции, низкой температурой хрупкости, высокой вязкостью расплава полимера и строением макромолекул. Указанные отличительные свойства являются существенными при их

сравнении с АПП, полученном с использованием каталитической системы на основе МСК-1.

Для приготовления БПВ и асфальтобетонов использовали третью партию товарного АПП, которая имеет усредненные показатели качества. Средневязкостную молекулярную массу вычисляли, исходя из величины характеристической вязкости, полученной измерением в бензоле при 23°C с помощью вискозиметра Убеллоде. Содержание примесей изотактической фракции в образцах полимера определяли экстракцией кипящим гептаном в течение 8 часов в аппарате Сокслета. Температуру размягчения по КиШ определяли по ГОСТ 11506. Динамическую вязкость исходного АПП при 180°C определяли по ГОСТ 25271-98 с использованием программируемого вискозиметра Брукфильда. В работе использовали дорожный битум марки БНД 90/130, соответствующий по качеству ГОСТ 22245-90, производства ООО "Лукойл-Пермнефтеоргсинтез" с показателями качества приведенными в табл. 4.

Технологические параметры приготовления БНП приведены в табл. 2.

Таблица 2. Технологические режимы приготовления БПВ

Номер примера	Содержание АПП в БПВ, % мас.	Условия реакции			
		Температура, °С	Время, час	Расход воздуха, л/мин*кг	Коэффициент заполнения реактора
1	1,0	165	2,0	0,1	0,76
2	5,0	165	0,5	0,5	0,80
3 оптимальный	3,0	175	1,5	0,3	0,82
4	4,0	180	0,5	0,5	0,85
5	5,0	180	2,0	0,1	0,81
6	1,0	165	2,0	Без вентиляции	0,75
7	3,0	175	1,5	Без вентиляции	0,80
8	4,0	180	0,5	Без вентиляции	0,85
9	5,0	165	0,5	Без вентиляции	0,80

10	6,0	180	2,0	0,1	0,81
11	5,0	183	2,0	0,1	0,85
12	3,0	165	2,5	0,5	0,81
13	3,0	165	2,0	0,6	0,78
14	3,0	180	2,5	0,6	0,83

При вентиляции газовой фазы реактора воздухом в расплаве БПВ очень сильно возрастает скорость реакции окисления АПП, что подтверждается анализом ИК-спектров. В ИК-спектрах БНВ по сравнению с битумом появляются две полосы с максимумами поглощения при 3280 и 1696 см^{-1} (табл. 3).

Таблица 3. Относительная интенсивность I (полос поглощения в ИК-спектрах БПВ)

Номер примера из табл. 2	I при положении максимума полосы, см^{-1} (отн. ед.)			
	3280	1969	1712	1600
1	0,02	0,82	0,25	0,64
2	0,15	0,24	0,80	0,22
3 оптимальный	0,04	0,25	0,73	0,25
4	0,09	0,15	0,57	0,20
5	0,18	0,18	0,85	0,17
6	0,01	0,22	0,12	0,80
7	0,02	0,32	0,15	0,84
9	0,03	0,25	0,27	0,68
11	0,02	0,16	0,25	0,51

Относительная интенсивность полосы в области 3280 см^{-1} повышается с увеличением концентрации полимера, что подтверждает образование водородных связей между гидроксильной группой окисленного АПП и карбонильной группой кетонов. Полоса валентных колебаний карбонильной группы полимера в области 1696 см^{-1} , сопряженной с олефиновой двойной связью, наблюдается в БПВ, содержащих АПП, что свидетельствует об окислении полимера в процессе приготовления композиции на воздухе. Относительная интенсивность полосы колебаний сопряженной карбонильной группы 1696 см^{-1} постоянно уменьшается во всех образцах, так как с увеличением количества полимера в БНВ появляется новая полоса не сопряженной карбонильной группы в области 1712 см^{-1} , что свидетельствует о химическом взаимодействии полисопряженных соединений битума с АПП. Снижение интенсивности полосы 1600 см^{-1} связано с уменьшением цепи сопряжения с участием ароматических структур. АПП

склонен к термоокислительной деструкции благодаря повышенной подвижности атомов водорода при третичном атоме углерода. Окислительный АПП содержит гидроксильные и карбонильных группы, сопряженные с олефиновой двойной связью основной цепи. Приготовление БПВ сопровождается реакцией химического окисленным АПП по схеме реакции диенового синтеза [Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. вып. 8. С. 1332-1337].

Окисление полимера при приготовлении БПВ позволяет объяснить модифицирующее действие АПП в битумах, полученных по технологии окисления гудрона. Окисленный АПП является стабилизатором коллоидной структуры битумов и одновременно ингибитором, замедляющим старение БПВ. Термоокислительное старение битумов и АПП на стадиях приготовления БНВ, асфальтобетонной смеси и в условиях эксплуатации композиции происходит в противоположных направлениях. Химическое превращение в битумах сводится к образованию более конденсированных молекул и низкомолекулярных веществ, а макромолекулы АПП в этих условиях постепенно окисляются и претерпевают деструкцию с образованием полифункциональных макромолекул меньше молекулярной массы, реагирующих с полисопряженными структурами битума. Увеличение концентрации полимера повышает адгезионные свойства БПВ к бетону, которые достигают максимального значения в интервале 3,0-5,0 мас. % полимера (табл. 4). Экспериментально доказано, что нарушение цепи сопряжения в конденсированных поликристаллических ароматических соединениях, содержащихся в битумах, полученных по технологии окисления гудрона кислородом воздуха, за счет взаимодействия с окисленным АПП сопровождается исчезновением сигналов электронов проводимости в спектрах ЭПР [Углев Ф.Г., Эфа А.К., Цыро Л.В., Нехорошев В.П. и др. Пилюля от раковой опухоли битумов. Автомобильные дороги. 1998. 11. С. 22-23]. Свойства БПВ материалов приведены в табл. 4.

Предел прочности при отрыве "грибков" повышается с 0,18 МПа (исходный битум) до 1,3 МПа для БПВ содержащего 3,0 мас. % АПП. Полярные карбонильных группы окисленного АПП обеспечивают высокую адгезионную прочность БПВ к поверхности минеральных наполнителей на основе оксидов кремния и алюминия (гранит), а гидроксильные группы полимера могут реагировать с поверхностными гидроксильными группами наполнителей с отщеплением молекул воды и образованием эфирных связей. Аппретирование поверхности наполнителей БПВ снижает их водонасыщение (табл. 5). Структурирование БПВ сопровождается повышением их прочностных свойств, твердости и вязкости расплавов, растяжимость БПВ уменьшается (табл. 4). Низкая плотность сшивания БПВ обеспечивается небольшим количеством двойных связей в полимере. Расчет по иодному числу показывает, что в одной макромолекуле АПП содержится в среднем одна олефиновая связь.

40

45

Таблица 4. Свойства битумно-полярных вяжущих материалов.

Показатели	Номер примера														Битум БНД 90/130
	1	2	3 оптим.	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Температура размягчения по КиШ, °С	51	64	63	66	68	48	53	54	58	57	49	61	60	61	46
Глубина проникновения иглы (П) 0,1 мм при температуре: 25°С 0°С	126	98	118	109	96	120	95	105	91	90	93	100	96	98	128
	70	61	68	62	65	65	60	58	57	60	58	61	64	62	71
Растяжимость (П) см при температуре: 25°С 0°С	87	79	84	80	79	67	67	65	61	61	63	48	67	66	89
	42	50	49	43	50	40	38	35	34	48	41	35	46	45	45
Температура хрупкости, °С	-25	-35	-31	-35	-35	-22	-28	-28	-33	-32	-30	-23	-29	-28	-18
Изменение температуры размягчения, прогрев при 163°С 5 часов 10 часов	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	5,0
	3,0	3,0	2,0	3,0	1,5	5,0	5,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	3,0	3,0	7,0
Адгезионная прочность к бетону, 25°С, МПа	0,70	1,10	1,30	1,20	1,30	0,25	0,28	0,30	0,30	0,35	0,40	0,50	0,50	0,55	0,18

Таблица 5. Свойства горячих асфальтобетонных смесей

Показатели	Номер примера						
	1	2	3 оптим.	4	5	7	Битум БНД 90/130
Водонасыщение, % об.	3,3	2,5	2,3	2,3	2,4	3,5	3,7
Набухание, % об.	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3	0,6	0,9
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:							
50 (R ₅₀)	1,6	1,8	1,7	1,7	1,8	1,4	1,1
20 (R ₂₀)	4,5	4,6	4,8	4,9	4,7	3,9	3,6
при 20 °С после водонасыщения (R _{20В})	4,4	4,5	4,6	4,7	4,4	3,5	3,2
при 0 °С (R ₀)	7,9	7,8	7,2	7,5	7,7	7,1	10,0
Коэффициент температурочувствительности (R ₀ /R ₅₀)	4,9	4,3	4,2	4,4	4,3	5,1	9,1
Коэффициент водостойкости (R _{20В} /R ₂₀)	0,98	0,98	0,96	0,96	0,94	0,90	0,89
Сцепление вяжущего с поверхностью минеральной части, в баллах	4	4	4	4	4	3	3

Примечание:

1. Средняя плотность всех образцов 3,1 г/см³;

Объемная пористость минеральной части 15,1%;

Остаточная пористость асфальтобетона 1,0% об. 2.

Рецептура асфальтобетонных смесей, % мас.:

Щебень, фракция 10-15 мм - 50,0

Щебень, фракция 5-10 мм - 17,0

Отсек, фракция 0-5 мм - 19,8

Минеральный порошок МП - 1-7,6

Битум БНД 90/130 или БПВ - 5,6

3. Расшифровка баллов при сцеплении:

3 - "удовлетворительно", пленкой вяжущего покрыто 75% поверхности наполнителя,
4 - "хорошо", пленкой вяжущего покрыто более 90% поверхности наполнителя.

Изобретение поясняется на примерах. Примеры 6-9 (табл. 2) являются контрольными, т.к. в них вентиляции газовой фазы реактора не осуществляют.

5 Пример 1. Битумно-полимерное вяжущее получают следующим образом. В металлический реактор емкостью 3,5 литра, снабженный механической мешалкой, электрообогревателем, регулятором температуры с термопарой и двумя штуцерами в крышке реактора (для ввода и выхода воздуха из газовой фазы) загружают 2400 г (99,0% мас.) битума марки БНД 90/130, нагревают реактор до 165°C и добавляют в
10 расплав битума 24,2 г (1,0% мас.) АПП, полученного на заводе полипропилена ООО "Томскнефтехим" на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2+TЭА$ (или $AlEt_3$). Плотно закрывают крышку реактора, включают мешалку и перемешивают расплав БПВ в течение 10 минут для растворения АПП в битуме. Плотность БПВ при 165°C составляет
15 0,91 г·см⁻³, что соответствует коэффициенту заполнения реактора 0,76. Газовая фаза реактора занимает объем 836 литров. Включают компрессор сжатого воздуха и с помощью игольчатого вентиля с поплавковым расходомером устанавливают расход воздуха в газовую фазу реактора в объеме 2,42 мл/мин, что соответствует в пересчете
20 расходу 0,1 л/мин·кг. Расплав БПВ перемешивают при 165°C в течение 2,0 часов, затем сливают расплав через нижний кран на дне реактора в металлическую емкость, охлаждают до 25°C и используют для определения свойств БПВ и приготовления
25 асфальтобетона.

Примеры 2-14 (табл. 2) осуществляют аналогичным образом в указанных технологических режимах процесса приготовления БПВ. Примеры 1-5 соответствуют
30 технологическим режимам процесса в заявляемых пределах, а примеры 6-9 выполнены без вентиляции газовой фазы реактора. Анализ содержания полярных гидроксильных и карбонильных групп ВБПВ (табл. 3) в этих примерах подтверждает, что вентиляция газовой фазы реактора воздухом резко интенсифицирует процесс термоокислительной
35 деструкции АПП. Содержание гидроксильных групп в БПВ увеличилось в 2-6 раз, а карбонильных - в 2 раза, что влияет на реакционную способность полимерных
40 продуктов в окислении АПП. В примерах 1-5 содержание полициклических ароматических структур в БПВ аномально низкое. В примерах 3 и 5 содержание ароматических соединений в БПВ в 3,4 и 4,0 раза ниже, чем в примерах 7 и 9 соответственно. Содержание карбонильных групп в БПВ по примеру 11 (183°C) в 2,5
45 раза ниже, чем в БПВ - по примеру 5, а содержание ароматических соединений в БПВ по примеру 11 в 3,0 раза выше, чем в БПВ по примеру 5. Поэтому температура в реакторе при приготовлении БПВ не может быть выше 180°C. Пример 3 является оптимальным при заявленном способе получения БПВ, а примеры 10-14 выполнены за пределами заявляемых технологических режимов процесса приготовления БПВ.
50 Расход воздуха, подаваемого в газовую фазу реактора, более 0,5 л/мин·кг уменьшает адгезионную прочность БПВ к бетону в 2,6 раза (пример 13, табл. 4), что ухудшает свойства асфальтобетона. При времени реакции более 2 часов (примеры 12, 14) ухудшаются следующие показатели БПВ: стойкость к термоокислительному старению в 1,5-2,0 раза и адгезионная прочность в 2,5 раза, что отрицательно сказывается на свойствах асфальтобетона.

Температура размягчения БПВ значительно отклоняется от аддитивной величины, рассчитанной по составу композиции без учета химического взаимодействия окисленного АПП с компонентами битума. Повышение значения температуры размягчения БПВ свидетельствует об их высокой теплостойкости, что особенно важно для композиции

асфальтобетонов, так как в летнее время они нагреваются выше температуры размягчения битума. Температура хрупкости характеризует нижний предел эксплуатации БПВ материалов, поэтому низкие значения этого показателя (таб. 4) расширяют интервал пластичности БПВ по сравнению с исходным битумом на 38°C, что

5 обеспечивает большую погодоустойчивость покрытий асфальтобетонных дорог в летнее и зимнее время года. С увеличением количества полимера пенетрация (П) БПВ равномерно уменьшается, что означает возрастание вязкости и твердости вяжущего. Значительное повышение вязкости БПВ, наблюдаемое при эксплуатационных

10 температурах ниже 100°C, замедляет старение битумов вследствие снижения скорости диффузионного процесса его синерезиса. Наиболее чувствительным показателем, сильно зависящим от количества введенного полимера в БПВ, является растяжимость, которая особенно резко уменьшается при 25°C и содержании АПП более 5%. Стойкость к термоокислительной деструкции БПВ, содержащих 3,0-5,0 мас. % АПП, увеличивается по сравнению с исходными битумами более чем 2 раза, что можно объяснить химическим

15 взаимодействием α , β -ненасыщенной сопряженной кетонной группы полимера с парамагнитными полисопряженными структурными фрагментами асфальтенов, карбенов, карбоидов, входящих в состав битума. Температура вспышки БПВ, характеризующая пожароопасность материала, при введении более 5 мас. % АПП уменьшается до 240°C, что соответствует техническим требованиям (не ниже 230°C).

20 Свойства асфальтобетонных смесей приведены в табл. 5. Асфальтобетонные смеси, полученные с АПП, обладают меньшим водонысыщением и набуханием в воде, повышенной прочностью при 20 и 50°C, высоким коэффициентом водостойкости. Снижение коэффициента температурочувствительности повышает деформационную

25 устойчивость покрытий дорог при сезонных перепадах температуры окружающей среды, а низкий предел прочности при 0°C свидетельствует о повышенной трещиностойкости асфальтобетона при низкой температуре. Комплексное улучшение свойств БПВ, модифицированных АПП, позволяет рекомендовать их к практическому применению при изготовлении асфальтобетонов.

30 Повышение вязкости и адгезионные свойства БПВ материалов к минеральным наполнителям позволяют изготавливать щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) без использования специальных стабилизирующих волокнистых материалов [Патент РФ 2348662, МПК С08L 1/02. Стабилизатор для щебеночно-мастичного асфальтобетона. Оpubл. В БИ 10.03.2009].

35 Физико-механические свойства ЩМА (табл. 6), приготовленного с использованием БПВ материалов с АПП, полностью удовлетворяют требованиям государственного стандарта для первой дорожной климатической зоны [ГОСТ 31015 - 2002. Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичный. Технические условия].

40

45

Таблица 6. Физико-механические свойства щебеночно-мастичного асфальтобетона

Наименование показателей	Значение показателей
Остаточная пористость	2,20
Водонасыщение, % по объему образцов	1,7
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре 20 ⁰ С при температуре 50 ⁰ С	4,3 1,6
Коэффициент водостойкости	0,95

Рецептура ЩМА, % масс.:

Щебень кубовидной формы:

фракция 5-10 мм - 8,0

фракция 10-15 мм - 36,0

фракция 15-20 мм - 42,3

минеральный порошок с размером зерен до 2,5 мм - 7,2

БПВ, содержащее 5 мас. % АПП - 6,5.

ЩМА обеспечивает водопроницаемость, сопротивление колееобразованию, шероховатость, сдвиго- и износоустойчивость верхнего слоя покрытия автомобильных дорог. Процесс приготовления и укладки ЩМА по аппаратурному и технологическому оформлению полностью повторяет технологию приготовления горячих асфальтобетонных смесей. В отличие от асфальтобетонных смесей состав ЩМА характеризуется повышенным содержанием кубовидного щебня определенного размера (до 80 мас. %), битума (до 7,5 мас. %), а также минерального порошка с размером зерен до 2,5 мм (8,0-13,0 мас. %). Низкие адгезионные свойства и вязкость битума не обеспечивают удержание на поверхности щебня битумного вяжущего при повышенных температурах (120-140⁰С), поэтому, приготовленный ЩМА быстро расслаивается при хранении, транспортировке и устройстве покрытия (битум стекает со щебня). ЩМА приготовленный с 6,5 мас. % БПВ (АЛЛ - 5,0% от массы битума) без стабилизирующей добавки показывает высокую устойчивость к расслаиванию, показатель стекания вяжущего не более 0,1%.

Таким образом, доказано, что АПП, полученный на каталитической системе $TiCl_4/MgCl_2/D_1+TЭА$ (или $AlEt_3$), может использоваться для химического модифицирования битумов. В процессе приготовления БПВ и асфальтобетона полимер частично окисляется кислородом воздуха, что повышает его реакционную способность при взаимодействии с полисопряженными полициклическими соединениями битума.

Битумно-полимерные вяжущие, содержащие 2,0-5,0 мас. % АПП, может быть произведено по упрощенной технологии приготовления вяжущего и обладают повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции и старению, высокими адгезионными свойствами, твердостью и теплостойкостью, расширенным температурным интервалом работоспособности, что существенно увеличивает срок эксплуатации покрытия автомобильных дорог без проведения текущего ремонта.

(57) Формула изобретения

Способ получения битумно-полимерного вяжущего путем растворения в обогреваемом реакторе с мешалкой 1,0-5,0 мас.% атактического полипропилена в расплаве битума, отличающийся тем, что химическое модифицирование битума осуществляют атактическим полипропиленом, полученным на каталитической системе 5 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2+\text{AlEt}_3$, и приготовление вяжущего проводят при 165-180°C в течение 0,5-2,0 ч с постоянной вентиляцией газовой фазы реактора воздухом с расходом 0,1-0,5 л/мин·кг полипропилена.

10

15

20

25

30

35

40

45