

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ БИТУМОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Н. М. Сонина, П. В. Козлов

Известно, что применение битумов и изделий на их основе ограничено сравнительно небольшой теплостойкостью. Для мягких битумов их теплостойкость составляет $30-40^\circ$. Ниже этой температурной области изделия из битума, как известно, отличаются своей хрупкостью, а выше — вязко-текучими свойствами. Одним из нас было показано [1], что существующие способы химической модификации свойств мягких битумов в результате окислительных процессов, протекающих в сложной многокомпонентной и полимолекулярной битумной системе, приводят лишь к перемещению температурных точек физических переходов, оставляя интервал теплостойкости битума практически неизменным. Кроме того, использование химических способов модификации свойств битумов связано с известными технологическими трудностями. Представляло интерес изыскать другие пути модификации битумов, в частности введением в него высокомолекулярных продуктов. Модификации битумов высокомолекулярными соединениями посвящено довольно много работ практического характера. Для повышения пластичности битумно-минеральных смесей рекомендуют применять различные пластификаторы: нефтяные масла и некоторые полимерные продукты [2], а также вводить в битум использованные резины, которые подвергаются предварительному дроблению [3]. Большое количество работ посвящено сочетанию битумов с натуральными и синтетическими каучуками для использования модифицированных битумных систем в дорожном строительстве [4]. Есть указания на хорошее качество мастики из смеси битума с эпоксидными полимерами, которую используют в качестве защитных покрытий [5].

В упомянутых работах исследователи пытались улучшить окисленные, т. е. уже химически модифицированные битумы. Задачей данного исследования явилась разработка метода физической модификации свойств неокисленного битума в результате совмещения его с некоторыми высокомолекулярными синтетическими соединениями.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта был использован нефтяной битум марки БН-П. Грушевой состав его, установленный по методу Лысихиной [6], позволил выявить две фракции: низкомолекулярную, куда относятся масла и олигомерные продукты, и высокомолекулярную — асфальтены. Модифицирующими агентами являлись полистилен (ПЭ) марки 4070-Л и полиизобутилен (ПИБ) марки П-20. Указанные компоненты имеют близкую температуру стеклования, находящуюся в пределах $60-70^\circ$, но разную температуру вязкого течения: для ПЭ она составляет 115° , для ПИБ -10° . Совмещение полимеров с битумом осуществляли в мешалке пропеллерного типа при 160° . Оценку свойств полученных модифицированных битумов производили термомеханическим методом и по изменению температур хрупкости по Фраасу.

Результаты и их обсуждение

Термомеханические кривые битума и его фракций представлены на рис. 1. Как следует из рисунка, высокомолекулярная фракция битума характеризуется физическими состояниями, типичными для любого полимерного вещества с температурами переходов — точкой стеклования $T_c = -10^\circ$ и точкой начала вязкого течения $T_t = 53^\circ$. Таким образом, $T_t - T_c = 43^\circ$. Термомеханическая кривая низкомолекулярной фракции битума представляет собой типичную кризисную низкомолекулярных веществ. Были изучены как двухкомпонентные системы битума в ПЭ и ПИБ, так и трехкомпонентные системы из обоих модифицирующих полимеров и би-

тума. Полимеры вводили в битум в количестве от 1 до 20%. Термомеханические кривые битумно-полиэтиленовой смеси представлены на рис. 2. Как видно из кривых, приведенных на этом рисунке, в результате модификации битума ПЭ в количестве от 1 до 10% расширяется интервал высокоэластичного состояния системы. В тоже время увеличение количества полиэтилена от 12 до 15% приводит к появлению максимумов на термомехани-

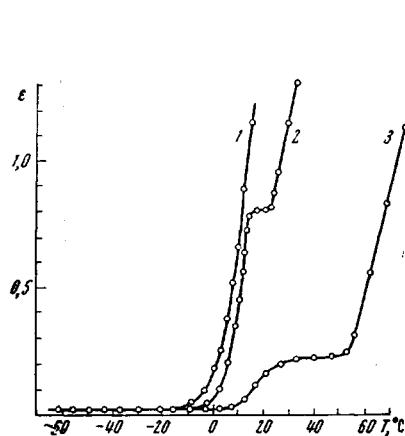


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов битума и его фракций:
1 — низкомолекулярная фракция битума;
2 — инфракционированный битум;
3 — высокомолекулярная фракция битума

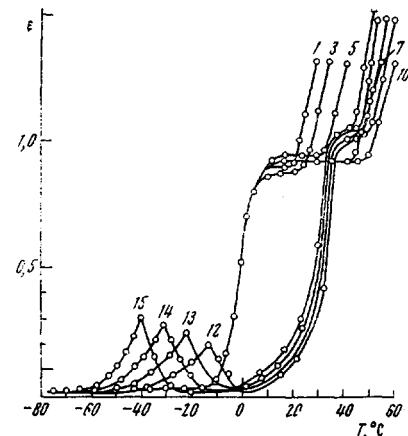


Рис. 2. Термомеханические кривые образцов битумно-полиэтиленовой смеси. Цифры на кривых соответствуют концентрации полиэтилена в битуме (вес. %)

ческих кривых (рис. 2). На этих кривых проявляются две точки стеклования, соответствующие, по-видимому, точкам стеклования компонентов системы, что характеризует ее расслаивание [7].

Из изучаемых композиций были приготовлены образцы пленок и испытаны на хрупкость по Фраасу. Данные исследования представлены в таблице. Как следует из таблицы, несовместимые системы имеют неудовлетворительные показатели по хрупкости материала.

Иной характер имеют термомеханические кривые битумно-полиизобутиленовой смеси (рис. 3). При концентрации ПИБ в битуме от 1 до 10% температура стеклования смеси резко сдвигается в сторону отрицательных температур. При увеличении концентрации ПИБ от 10 до 13% точки стеклования системы почти не изменяются. Увеличение ПИБ в смеси выше 14% ведет к расслаиванию системы, выраженному появлением на термомеханической кривой двух точек стеклования (рис. 5). Испытания хрупкости пленок, полученных из несовместимых битумно-полиизобутиленовых смесей показали большой разброс данных, что указывает на неоднородность материала. Таким образом, введенные в битум полиолефины модифицируют свойства битума. Из рис. 2 и 3 следует, что введение ПЭ в битум повышает верхний интервал теплостойкости, а введение ПИБ — нижний интервал теплостойкости. Представляет интерес установить оптимальные

Определение хрупкости по Фраасу для битумно-полиэтиленовых смесей

Совместимые композиции, %	Температура хрупкости по Фраасу	Несовместимые композиции, %	Температура хрупкости по Фраасу, °C
Битум 99		Битум 88	
ПЭ-1	-10	ПЭ-42	0
Битум 97	-12	Битум 87	5
ПЭ-3		ПЭ-43	
Битум 95	-15	Битум 86	10
ПЭ-5		ПЭ-14	
Битум 93	-17	Битум 85	13
ПЭ-7		ПЭ-45	
Битум 90	-17	Битум 80	13
ПЭ-10		ПЭ-20	

концентрации вводимых в битум полиолефинов, приняв в качестве критерия оценки модифицирующего эффекта этих добавок пределы эксплуатационной совместимости системы [8]. В свою очередь, эксплуатационную совместимость определяли по отсутствию двух температур стеклования системы на термомеханической кривой, так как расслаивание системы приводит к разделению температуры стеклования каждого из компонентов системы.

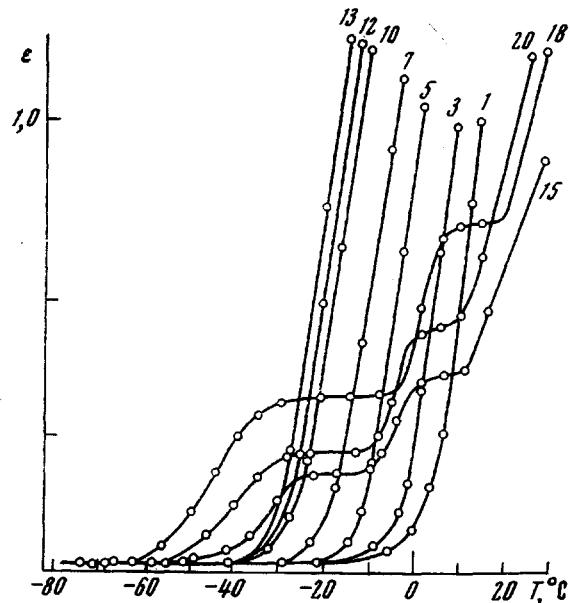


Рис. 3. Термомеханические кривые битумно-полизобутиленовой смеси. Цифры на кривых соответствуют концентрации полизобутилена (вес. %)

Для решения поставленной задачи — установления оптимума концентраций полиолефинов в битуме — были определены предельные концентрации каждого из компонентов системы в другом компоненте и в двух остальных компонентах, которые характеризовались либо единой температурой стеклования, либо возникновением двух обособленных температур стеклования. Результаты этих многочисленных термомеханических кривых послужили определению совместимости системы, если эта система имеет единую точку стеклования или несовместимости, т. е. расслаивание компонентов, если термомеханические кривые давали две точки стеклования.

Мы воспользовались диаграммой Гиббса — Розебома, описывающей состав трехкомпонентных систем по характеристике какого-либо свойства двух и трехкомпонентных смесей. Таким свойством, характеризующим с нашей точки зрения эксплуатационную совместимость системы, имея в виду отсутствие макрорасслоения, т. е. кинетическую устойчивость системы, является единая температура стеклования смеси. Отметим, что использование диаграммы Гиббса — Розебома явилось лишь способом выражения зависимостей выбранного нами свойства от состава системы. На рис. 4 приведена такая диаграмма, на которой черными точками выделены области совместимости двух (по периметру треугольника) и трехкомпонентной (внутри треугольника) системы, характеризующиеся единой температурой стеклования. Вне этих областей составы подвержены макрорасслоению, так как они имеют две точки стеклования. Большинство двух и трехкомпонентных систем из полиолефинов и битума подвергали испытанию на хрупкость. Как правило, все системы с двумя точками стеклования оказались хрупкими, как это иллюстрируется, например, данными двухкомпонентных систем, приве-

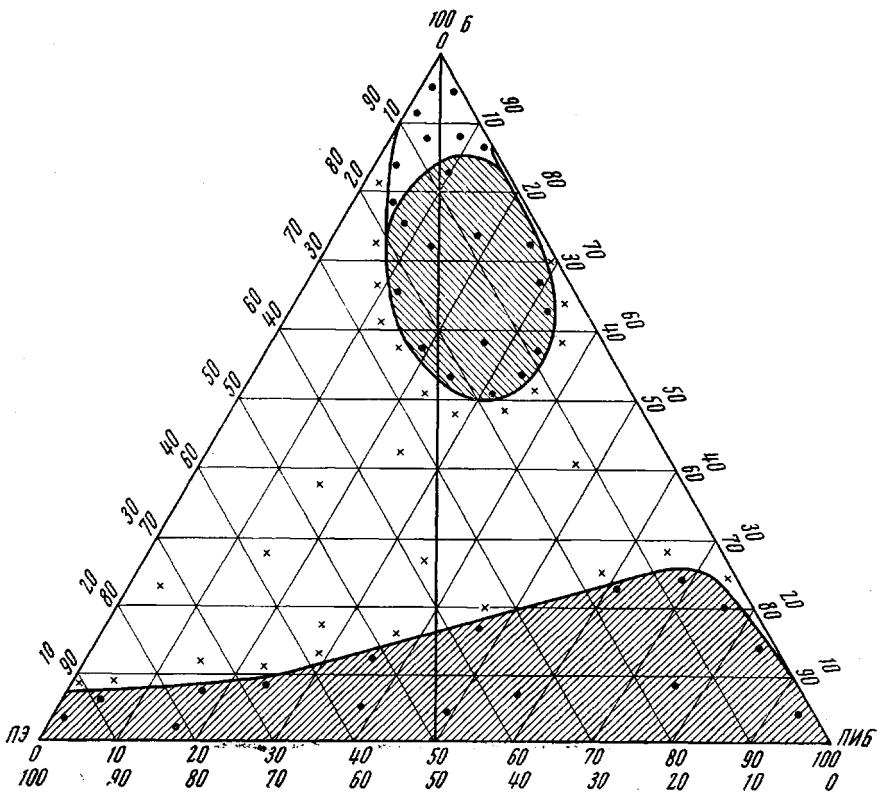


Рис. 4. Треугольник Гиббса — Розебома. Заштрихованные области соответствуют составам совместимых концентраций тройной системы с лучшими физико-механическими свойствами. Точки соответствуют составам тройной системы, имеющим одну точку стеклования; крестики соответствуют составам тройной системы, имеющим две точки стеклования, т. е. несовместимым концентрациям

денных в таблице. В то же время системы, в которых отсутствует макрорасслоение, оказались с неравноценными физико-механическими показателями. Для малых и больших концентраций полиолефинов в битуме, т. е. для практически полезных систем была выделена область соотношений компонентов таких систем с повышенными физико-механическими показателями, что иллюстрируется заштрихованной областью на треугольнике Гиббса — Розебома (рис. 4). Проведенные исследования трехкомпонентных систем позволили рекомендовать для практического использования в целях физической модификации теплостойкости битума трехкомпонентную систему, состоящую из битума, ПЭ, ПИБ при весовом соотношении 8 : 1 : 1.

Термомеханическая кривая такой системы приведена на рис. 5, которая показывает, что теплостойкость битума (сравни с рис. 1) повышена не менее, чем на 40°, считая в сторону повышения теплостойкости и в сторону повышения морозоустойчивости.

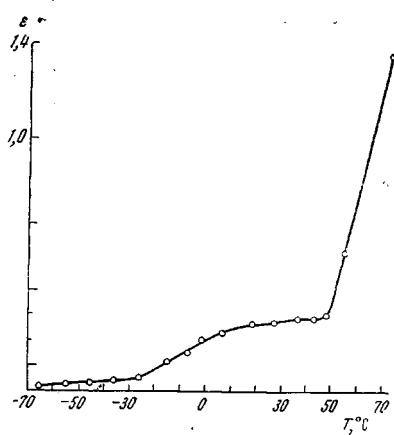


Рис. 5. Термомеханическая кривая битумно-полиэтиленовой смеси с полизобутиленом

Выводы

1. Разработан метод физической модификации свойств мягких битумов введением в них полиолефинов в концентрациях, обеспечивающих эксплуатационную совместимость компонентов системы.

2. Критерием эксплуатационной совместимости явилось существование в системе битум — полиолефины единой температуры стеклования. Появление двух температур стеклования рассматривали как несовместимость компонентов системы.

3. Области эксплуатационной совместимости компонентов смеси определены в координатах состава системы, выраженных треугольником Гибса — Розебома.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт новых строительных материалов
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сонина, Д. Д. Сурмели, Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 2, стр. 4.
2. А. А. Козловская, Изоляционные материалы для защиты магистральных трубопроводов от коррозии, Гостоптехиздат, 1962.
3. И. А. Дицрова, Автомобильные дороги, 12, 14, 1959.
4. H. Walther, Bitum. Teere, Asp. Reche und verw. Stoffe, 12, 104, 1964.
5. D. M. Taulor, Petrol. Engr., 28, 20, 1956.
6. А. И. Лысихина, Труды ДорНИИ, вып. VIII, 1959, стр. 18.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 555, 1962.
8. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.

УДК 678.56:54-124

ПРИВИВКА МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА К КОЛЛАГЕНУ, ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМУ ЙОДЭОЗИНОМ

И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижюнаите, В. Р. Якубенайте

Одним из методов модификации полимеров является синтез привитых сополимеров с применением красителей в качестве сенсибилизаторов. Таким способом виниловые мономеры были привиты к некоторым природным и синтетическим высокомолекулярным соединениям [1, 2]. Нами исследован процесс прививки виниловых мономеров к коллагену, фотосенсибилизированному эозином [3], а также показана возможность прививки стирола и метилметакрилата к коллагену с использованием иодэозина [4].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей процесса прививки глицидилметакрилата (ГМА) бутилметакрилата (БМА), метилакрилата (МА), метилметакрилата (ММА) и стирола (СТ) к коллагену под воздействием света с применением фотосенсибилизатора иодэозина.

В качестве исходного материала использовали коллаген (гольевой порошок). Технические мономеры MMA, BMA, MA, ST перед применением очищали от ингибиторов и перегоняли под вакуумом, а ГМА синтезировали из натриевой соли метакриловой кислоты и эпихлоргидрина. Для прививки ГМА брали фракцию с т. кип. 61°/2. мм. Иодэозин — марки ч. Прививку виниловых мономеров к коллагену, в который введен иодэозин, определение состава привитых сополимеров, расчет коэффициентов полимеризации P и числа привитых цепей полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) проводили по ранее описанной методике [5].