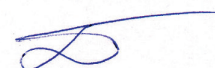


Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

На правах рукописи

Беспалов Виталий Леонидович



УДК 691.16 (043.3)

**ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ
ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:

Братчун Валерий Иванович,
доктор технических наук,
профессор



Идентичность всех экземпляров диссертации заверяю:

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 01.006.02



Т. В. Радионов

Макеевка – 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ I СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ПОЛУЧЕНИЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ	16
1.1 Напряженно-деформационное и атмосферное поведение, расчетные характеристики асфальтобетона в покрытиях автомобильных дорог	16
1.2 Роль матрицы асфальтобетона в формировании его свойств	42
1.3 Применение битумополимерных вяжущих для производства дорожных асфальтобетонов	48
1.4 Современные представления о влиянии активации межфазного контакта в системе «органическое вяжущее – поверхность минерального порошка» на свойства бетонов на органических вяжущих	57
1.5 Литые асфальтополимербетонные смеси и модифицированные аналоги для строительства и ремонта покрытий нежестких дорожных одежд	61
1.7 Задачи исследований	67
Выводы по разделу 1	69
РАЗДЕЛ 2 ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУР КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ	72
2.1 Методологические принципы получения комплексно- модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности	72
2.2 Программа экспериментальных исследований	85
Выводы по разделу 2	87

РАЗДЕЛ 3 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	89
3.1 Характеристика объектов исследований.....	89
3.2 Методы экспериментальных исследований.....	94
Выводы по разделу 3	106
РАЗДЕЛ 4 НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА АСФАЛЬТОВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСФАЛЬТОПОЛИМЕРБЕТОНОВ	109
4.1 Асальтополимерсеробетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой, характеризующиеся повышенной долговечностью	109
4.2 Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и устройства слоев износа покрытий нежестких дорожных одежд	141
4.3 Дорожные асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой и использованием в качестве минерального порошка шлама нейтрализации травильных растворов поверхностно-активированного полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол.....	156
4.4 Асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной этиленглицидилакрилатом микро-, мезо- и макроструктурой.....	218
Выводы по разделу 4	253
РАЗДЕЛ 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБОСНОВАНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	256
5.1 Инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»	256

5.2 Рекомендации по производству и применению модифицированных дорожных асфальтополимербетонов с комплексно-модифицированной структурой повышенной долговечности	273
5.3 Опытнo-промышленное внедрение модифицированных асфальтобетонных смесей.....	282
ВЫВОДЫ	286
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	291
ПРИЛОЖЕНИЕ А	322
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	Ошибка! Закладка не определена.
ПРИЛОЖЕНИЕ В	327
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	328
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	329

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Расчетный срок службы покрытий асфальтобетонных дорог I-а и I-б технических категорий до капитального ремонта (10 – 12 лет) в Украине и в России не выдерживаются. После пяти лет эксплуатации они нуждаются в капитальном ремонте [1 – 18].

Свойства асфальтобетона – композиционного материала с коагуляционным типом контактов – определяются, прежде всего, качеством органического вяжущего, рациональным сочетанием типов макроструктуры, мезоструктуры и микроструктуры минерального остова, порового пространства, а также энергией взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал» [7 – 18].

Таким образом, необходимо разрабатывать такие способы направленного регулирования структуры и свойств нефтяных дорожных битумов и повышения энергетического взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал», которые бы позволили асфальтобетону, эксплуатируемому в покрытиях нежестких дорожных одежд в климатических условиях и грузонапряженности на автомобильных дорогах Донецкой Народной Республики Украины и России эффективно противостоять старению, сдвиговым деформациям, низкотемпературному и усталостному трещинообразованию и циклическим транспортным нагрузкам.

Одними из эффективных полимеров-модификаторов нефтяных дорожных битумов и поверхности минеральных материалов являются бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 и этиленглицидилакрилат (Элвалой АМ) (типичные представители термоэластопластов и терполимеров соответственно).

В связи с возрастающими экологическими и экономическими требованиями к нежестким дорожным одеждам автомобильных дорог актуальной задачей помимо изыскания новых дорожно-строительных материалов с повышенными расчетными характеристиками, является снижение энергоемкости производства асфальтобетонных смесей и улучшение условий труда при их

производстве и строительстве нежестких одежд автомобильных дорог. Это возможно при рациональном использовании в качестве компонентов асфальтобетонных смесей техногенного сырья, а именно: шламов нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов (ШН) и полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол (ПОЭС).

Связь работы с научными программами, планами, темами. Основные исследования теоретического и прикладного характера выполнены в соответствии с государственными научно-исследовательскими темами : № М / 214-2006 (Китайская Народная Республика) «Дегтеполимербетоны и асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой для строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности, а также литые влажные дегтешлаковые смеси для ямочного ремонта нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях и литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ремонта покрытий автомобильных дорог, №0107U008354 (2006 – 2008 гг.)»; Д-2-03-09 «Комплексное технико-экономическое обоснование свойств высококачественных строительных материалов и разработка эффективных технологий их производства, №0109U003040 (2009 – 2010 гг.)»; Договор №10 (109-34 ИЛ) Переработка ДСТУ Б В.2.7-119-2003 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон дорожный и аэродромный. Технические условия» (2009 – 2011 гг.); Д-2-03-11 «Разработка новых высококачественных композиционных материалов в виде стойких к коррозии и высокопрочных бетонов, исследование их работы в условиях объемнонапряженного состояния и повышенных температур, №0111U001805 (2011 – 2012 гг.)»; Д-2-04-13 «Новые композиционные материалы для промышленного и дорожного строительства, которые отличаются повышенной долговечностью, пониженной ресурсоемкостью и энергоемкостью производства, №0113U001920 (2013 – 2014 гг.)»; К-2-02-01 «Разработка эффективных материалов и технологий строительства нежестких и жестких дорожных покрытий повышенной долговечности для устройства автомобильных дорог, №0102U002848 (2001 – 2005 гг.); К-2-10-16 «Разработка способов повышения термоокислительной стойкости асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в процессе производства

и эксплуатации в покрытиях нежестких дорожных одежд», №0117D000266 (Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики 2016 – 2020 гг.).

Степень разработанности темы исследования. Теоретической основой для выполнения исследований в области разработки составов комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности являются работы Г. С. Бахраха, В. И. Братчуна, М. И. Волкова, В. А. Веренько, Л. Б. Гезенцевя, Л. М. Гохмана, М. Дюрье, В. А. Золотарева, Н. Н. Иванова, М. Иваньски, А. С. Колбановской, Ю. И. Калгина, Н. В. Любомирского, И. В. Королева, Я. Н. Ковалева, В. И. Кондращенко, Э. В. Котлярского, А. М. Кривисского, Ю. С. Липатова, В. В. Мозгового, С. К. Илиополова, В. П. Подольского, Б. С. Радовского, А. В. Руденского, И. М. Руденской, И. А. Рыбьева, В. И. Соломатова, В. М. Смирнова, А. Б. Таубмана, Б. Б. Телтаева, Е. В. Угловой, С. И. Федоркина, В. В. Ядыкиной, К. Н. Weise, J. Novak, G.W. Evstage, G. D. Love, S. M. Prince и др. [1 – 200].

В то же время к настоящему времени недостаточно полно сформулированы теоретические положения получения модифицированных асфальтобетонов с использованием термоэластопластов и терполимеров повышенной долговечности; недостаточно исследованы явления и процессы, происходящие в асфальтобетонах с комплексно-модифицированной макро-, мезо- и микроструктурой, и прежде всего на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал»; отсутствуют данные об оптимальных концентрационных соотношениях компонентов-модификаторов; о параметрах технологических режимов производства комплексно-модифицированных органических вяжущих, укладки и уплотнения асфальтобетонных смесей; недостаточно изучены физические и деформационно-прочностные характеристики комплексно-модифицированных асфальтобетонов.

К тому же не выполнены исследования полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол и шламов станций нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов как компонентов модифицированных асфальто-вяжущих веществ.

Целью исследования является теоретическое и экспериментальное обоснование способов получения ресурсоэкономичных, технологичных и долговечных комплексно-модифицированных горячих, литых и щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд повышенной долговечности путем установления закономерностей формирования структуры модифицированных органических вяжущих и контактной зоны на поверхности раздела фаз «комплексно-модифицированное органическое вяжущее – поверхностно-активированные минеральные материалы асфальтобетона».

Объект исследования – дорожные асфальтобетоны с комплексно-модифицированной структурой повышенной долговечности.

Предмет исследования – процессы и явления, определяющие закономерности формирования структуры комплексно-модифицированных высокотехнологичных асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов повышенной долговечности.

Задачи исследования:

- выполнить анализ условий работы асфальтобетонов в покрытии нежесткой дорожной одежды под действием транспортных нагрузок и атмосферных воздействий;
- сформулировать теоретические положения получения составов бетонов на органических вяжущих с комплексно-модифицированной структурой повышенной долговечности;
- изучить химико-минералогический состав и физико-химические свойства полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол и шлама нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов;
- установить оптимальные температурно-временные режимы производства и концентрационные соотношения компонентов в комплексно-модифицированных асфальтовяжущих и асфальтополимербетонных смесях;
- определить оптимальные температурные режимы укладки и уплотнения комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей, деформационно-прочностные характеристики и атмосферную стойкость асфальтобетонов с

комплексно-модифицированной структурой;

– разработать нормативные документы (ТУ и рекомендации по производству и применению комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности). Выполнить опытно-производственную апробацию комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве. Дать экономическое обоснование целесообразности применения модифицированных горячих, литых и щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей для строительства покрытий и конструктивных слоев нежестких дорожных одежд.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

– изложены новые научно-обоснованные технологические решения получения ресурсо-экономичных и технологичных комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов повышенной долговечности, заключающиеся в установлении общих закономерностей формирования структуры асфальтобетона при модификации олигомерами и полимерами нефтяного дорожного битума и контактной зоны в асфальтовязущем веществе и асфальтополимербетоне модифицирующими добавками, которые служат основой для регулирования качества этого материала применительно к условиям эксплуатации, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие Донецкой Народной Республики;

– предложены физико-химические модели с экспериментально-статистическим описанием оптимальных структур битумополимерных и битумополимерсерных вяжущих веществ, модифицированных бутадиенметилстирольным каучуком в комплексе с технической серой, этиленглицидилакрилатом совместно с полифосфорной кислотой, обеспечивающих повышенную долговечность асфальтобетона в конструктивных слоях дорожных одежд;

– сформулированы требования к модифицируемой среде – нефтяным дорожным битумам, модификаторам – полимерам и активным дисперсным наполнителям, а также к активаторам поверхности минерального порошка, песка и щебня, структуре битумополимерного вяжущего и комплексно-модифицированного асфальтобетона;

– определены значения показателей химико-минералогического состава и физико-химических свойств модификаторов асфальтобетонов из техногенного сырья, обеспечивающих более низкую ресурсоемкость и экологическую безопасность: шламы нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов; полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол; идентифицирован метакрилатный фрагмент этиленглицидилакрилата (Элвалой АМ): молекулярная масса фрагмента $M = 812$; степень полимеризации $n = 10 - 20$; молекулярно-массовые распределения от $M \approx 8000$ до $M \approx 16000$.

– выявлены закономерности структурообразования в системах: «нефтяной дорожный битум – бутadiенметилстирольный каучук СКМС-30 – техническая сера»; «нефтяной дорожный битум – этиленглицидилакрилат АМ – полифосфорная кислота ПФК-105»; «нефтяной дорожный битум, модифицированный этиленглицидилакрилатом – шлам станции нейтрализации, поверхностно-активированный полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол»;

– определены оптимальные концентрационные отношения в системах: «нефтяной дорожный битум БНД 40/60, БНД 60/90 (100% м.ч.) – бутadiенметилстирольный каучук СКМС-30 (2 – 3% мас.) – техническая сера (25 – 30% мас.)»; «нефтяной дорожный битум БНД 90/130, БНД 60/90, БНД 130/200 (100% мас.) – этиленглицидилакрилат (2 – 3% мас.) – полифосфорная кислота ПФК-105 (0,2 – 0,3% мас.)»; на поверхности минерального порошка этиленглицидилакрилата (0,65 – 0,7% мас.) – песка (0,65 – 0,7% мас.) – щебня (0,65 – 0,7% мас.);

– установлено, что по атмосферостойкости, сдвигоустойчивости, морозостойкости, усталостной долговечности, в том числе и в агрессивных средах, комплексно-модифицированные асфальтобетоны значительно превосходят традиционные асфальтобетоны, используемые в покрытиях и конструктивных слоях жестких дорожных одежд (ДСТУ Б.В.2.7-119:2011, ГОСТ 9128-2013).

Практическое значение полученных результатов:

– для Китайской Народной Республики разработаны технические условия «Модифицированные асфальтобетоны повышенной долговечности» (договор № М / 214-2006 (07. 2006 г. – 11. 2008 г.).

– для Министерства строительства и ЖКХ Донецкой Народной Республики разработан инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»;

– для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по производству и применению комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности»;

– в ГП «АВТОДОР» филиал Новоазовского автодора (участок №4) выполнено опытно-промышленное внедрение комплексно-модифицированных этиленглицидилакрилатом совместно с полифосфорной кислотой ПФК-105 асфальтополимербетонных смесей (2006 г).

– определена предполагаемая экономическая эффективность от внедрения комплексно-модифицированных литых асфальтополимерсеробетонных смесей, которая при годовом объеме производства 50000 т литых асфальтополимерсеробетонных смесей составит (в ценах 2017 года) – 90550000 рос. руб.

– результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров по направлению подготовки 08.03.01 «Строительство» по профилю «Автомобильные дороги» и при подготовке магистров по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство» по программе «Теория и практика проектирования и строительства автомобильных дорог и аэродромов» в дисциплинах : «Физико-химическая механика дорожно-строительных материалов»; «Современные композиционные материалы для дорожного строительства».

Положения, выносимые на защиту.

1. Методологические принципы получения комплексно-модифицированных горячих, литых и щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей для строительства конструктивных слоев и покрытий нежестких дорожных одежд, обеспечивающих долговечность покрытий асфальтобетонных автомобильных дорог I-а и I-б технических категорий в 1,5 – 2 раза больше в сравнении с построенными из стандартных асфальтобетонных смесей.

2. Закономерности формирования полимерных сеток в системах: «нефтяной дорожный битум – бутадиенметилстирольный каучук – техническая сера» (формируется трехмерная сопряженная ссека, узлами которой являются асфальтены, химически связанная сера и коллоидно-диспергированная сера); «нефтяной дорожный битум – этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота» (в результате реакций ПФК-105 и этиленглицидилакрилата, конденсации и катионной полимеризации, этерификации гидроксилсодержащих компонентов и ангидридных групп ПФК-105 с эпоксидными группами этиленглицидилакрилата в присутствии протонодоноров – образуется сетчатая структура).

3. Закономерности формирования на поверхности минеральных порошков структурированных слоев модификатора (СКМС-30, ПОЭС, этиленглицидилакрилат), связанных межмолекулярными, водородными и донорноакцепторными связями с поверхностью минерального порошка, что приводит к повышению смачивания поверхности частиц минеральных материалов модифицированными органическими вяжущими, сорбции и аутогезии компонентов битумополимерсерного и битумополимерного вяжущих на поверхности минеральных частиц асфальтобетона.

4. Способы оптимизации составов и структур комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности, включающих асфальтовяжущие вещества: «битум – бутадиенметилстирольный каучук – техническая сера»; «битум – этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота и поверхностно-активированные олигомерами и полимерами минеральные порошки с использованием регрессионного анализа параметров оптимизации многокомпонентных систем с экспериментально-статистическим описанием областей допустимых значений факторов».

5. Результаты экспериментальных исследований параметров : технологического процесса производства модифицированных органических вяжущих и комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей; укладки и уплотнения смесей в конструктивных слоях нежестких дорожных одежд; физико-механических, деформационно-прочностных свойств и коррозионной стойкости модифицированных асфальтобетонов.

6. Республиканские и отраслевые нормативные документы: инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»; «Рекомендации по производству и применению комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности».

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: значениями экспериментальных данных с доверительной вероятностью $\Phi(t) = 0,95$, полученных на современных приборах: сканирующий растровый микроскоп ИСИ-60А; спектрофотометр UR-20 «Specord»; сканирующий калориметр ДСК-912; хроматограф «Цвет-100»; калориметр ДАК-1-1А в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС; ротационный вискозиметр ПВР-2; прибор Маршалла; дифрактометр УРС-50 с приставкой УР-4 и др.; адекватностью статистических математических моделей структурным превращениям при модификации нефтяных дорожных битумов и контактной зоны минеральных материалов; соответствием результатов эксперимента теоретическим предпосылкам; опытным строительством и результатами обследования участков автомобильных дорог в течение 5 – 12 лет).

Апробация результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы доложены на: Международной конференции «Опыт и проблемы современного развития дорожного комплекса Украины на этапе вхождения в Европейское сообщество» (Харьков, ХНАДУ, 2002 г.); Второй Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного и дорожного комплексов» (РФ: Брянск, 2003 г.); Второй научно-практической конференции Донбасс-2020: «Наука и техника производству» (г. Донецк, 2004 г.); Международной научно-практической конференции «Строительство-2004» (институт строительных технологий и материалов) (Министерство образования России: Ростовский государственный строительный университет, Ростов-на-Дону, 2004 г.); Девятой Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры – 2005», Российская академия Наук, Национальная Академия наук Украины, Одесса, 2005 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение – теория и практика» (РФ:

Москва, 2006 г.); Международной научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов «Современные технологии строительства и эксплуатации автомобильных дорог» (Харьков, 2008 г.); Международной научно-практической конференции «Строительство – 2008», Ростовский государственный строительный университет, 2008 г.); Международной конференции «Современные проблемы строительного материаловедения» (Министерство образования и науки Российской Федерации: Москва, Московский государственный строительный университет, 2009 г.); Международной научно-технической конференции «Проектирование, строительство и эксплуатация нежестких дорожных одежд», которая посвящена 80-летию ХНАДУ и дорожно-строительного факультета (Харьков, ХНАДУ, 2010 г.); Международной научно-технической конференции «Промышленное и гражданское строительство в современных условиях» (РФ: Москва, 2011 г.); VI и VII Международных научно-технических конференциях «Безопасность дорожного движения: правовые и организационные аспекты» (г. Донецк, 2011, 2012 гг.); Международной научно-технической конференции «Современные технологии строительства и эксплуатации автомобильных дорог» (Харьков, ХНАДУ, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Строительство – 2013» (РФ: Ростов - на - Дону, Ростовский государственный университет строительства, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (Макеевка, ДонНАСА, 2013 г.); XI, XII, XIII, XIV, XV Международных научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов (Макеевка, ДонНАСА, апрель 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.); Международной научно-практической конференции «Научно-технические аспекты комплексного развития транспортной отрасли» (АДИ ГВУЗ «ДонНТУ – Горловка, 2015 г.); Международной научной конференции: «Долговечность, прочность и механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов» (РФ: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет (СПбГАСУ). – СПб., 2016 г.); II Международной научно-практической конференции «Научно-технические аспекты комплексного развития транспортной отрасли» (Донецк: ДААТ, 2016 г.); X, XI Международной научно-практической конференции

«Строительство и архитектура агропромышленных и гражданских зданий и сооружений: традиции и инновации» (РФ: Орел, 2015 г., 2016 г.); Международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии и инновации» (РФ : Белгород, 2016 г.); IV Международной научно-практической конференции «Научно-технические аспекты развития автотранспортного комплекса» в рамках 4-го Международного научного форума Донецкой Народной Республики (ДНР : Горловка, 24 мая 2018 г.) IV Международной научно-практической конференции «Научно-технические аспекты развития автотранспортного комплекса» в рамках 4-го Международного научного форума Донецкой Народной Республики (ДНР : Горловка, 24 мая 2018 г.) и др.

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 42 научных изданиях, в том числе 24 публикации – в рецензируемых научных изданиях : 18 работ опубликованы в изданиях, входящих в перечень специализированных научных журналов, утвержденных МОН Украины; 2 – в рецензируемых научных изданиях, утвержденных перечнем ВАК МОН Донецкой Народной Республики; 3 – в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук в Российской Федерации; 1 – в зарубежных изданиях, индексируемых международной реферативной базой цитирования SCOPUS), 1 – патент, 11 – публикаций по материалам научных конференций, 6 – публикаций в других изданиях.

Общий объем публикаций – 11,9 п.л., из которых 7,5 п.л. принадлежат лично автору.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 основных разделов, выводов, 312 списка использованных источников и приложений А, Б, В. Г, Д. Общий объем работы составляет 329 страниц, в том числе 298 страниц основного текста, 39 полных страниц с рисунками и таблицами, 31 страница списка использованных источников, 6 страниц приложений.

РАЗДЕЛ I

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ПОЛУЧЕНИЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

1.1 Напряженно-деформационное и атмосферное поведение, расчетные характеристики асфальтобетона в покрытиях автомобильных дорог

Асфальтобетон в дорожных покрытиях подвергается воздействию статических и динамических нагрузок от проходящего транспорта, влиянию погодных факторов и, прежде всего, в климатических условиях Украины и Российской Федерации, воздействию высоких температур, ультрафиолетовому, радиационному и инфракрасному облучению, действию кислорода воздуха, попеременному замораживанию-оттаиванию, длительному водонасыщению.

Дорожная одежда нежесткого типа автомобильной дороги при расчете и конструировании рассматривается как многослойная конструкция [2 – 18]. Расчетная схема конструкции – слоистое упругое полупространство, равномерно нагруженное по площади круга, равновеликого площади следа колеса автомобиля. Дорожные одежды рассчитывают на прочность по следующим критериям: а) по допускаемому упругому прогибу всей конструкции дорожной одежды; б) по допускаемому сдвигу в грунте земляного полотна и слабосвязанных слоях дорожной одежды; в) по допускаемому растяжению при изгибе монолитных слоев дорожной одежды. Толщину слоя дорожной одежды и ее прочность определяют исходя из условия, что в конструкции не накапливаются остаточные деформации.

1.1.1 Механизм образования основных сдвиговых деформаций асфальтобетонных покрытий и способы повышения сдвигоустойчивости асфальтобетона

Во время эксплуатации на поверхности дорожного покрытия образуются и накапливаются деформации в виде продольных и поперечных волн и сдвигов. Это

обусловлено низкой деформационной устойчивостью асфальтобетона при повышенных температурах и недостаточным сцеплением с нижележащим слоем дорожной одежды [3, 5, 12 – 18]. Волны и сдвиги возникают, прежде всего, в условиях высокой интенсивности движения и в местах остановок и на пересечениях автомобильных дорог.

Действие на нежесткое покрытие автомобильной дороги комплекса транспортных нагрузок (нагрузка на ось колеса свыше 80 кН (до 110 кН)) и интенсивности движения (более 15 тыс. автомобилей в сутки), вызывающих истирающее действие, нормальные и касательные нагрузки от проходящего транспорта, а также ударные нагрузки в зонах контакта колеса автомобиля с покрытием в сочетании с действием солнечной радиации и температуры приводит к большому разнообразию дефектов покрытия и, прежде всего, пластических: колеиность, волны [3].

В работе [17] рассмотрен механизм образования основных сдвиговых деформаций асфальтобетонного покрытия в виде волн и колеи (рисунок 1.1). На покрытие со стороны автомобиля действуют нормальная (F_n) и сдвигающая (F_t) силы (рисунок 1.1). Сила F_t возникает на ободу ведущего колеса при торможении автомобиля или при его движении на перегонах и подъемах под действием вращающего момента от двигателя.

Касательные напряжения от сдвигающей силы F_t вызывают перемещение материала покрытия параллельно движению автомобиля и образованию поперечных волн (рисунок 1.1 а). Касательные напряжения от действия нормальной силы F_n вызывают перемещение асфальтобетона как в стороны, перпендикулярные направлению движения, так и по направлению движения. При действии нормальной силы F_n колесо, накатываясь на поперечную волну, устраняет ее. При этом деформации в поперечном направлении с каждым проходом автомобиля накапливаются. Колесо проходит по одному и тому же следу с определенной повторяемостью, что приводит к уменьшению толщины покрытия на полосе наката и образованию остаточной деформации в виде колеи (рисунок 1.1 б).

При торможении автомобиля сдвигающая сила становится соизмеримой с нормальной, что приводит к сдвигу покрытия относительно основания (рисунок 1.1 в). Пластические деформации повышают коэффициент динамичности и, как следствие, являются источником других видов разрушения [17].

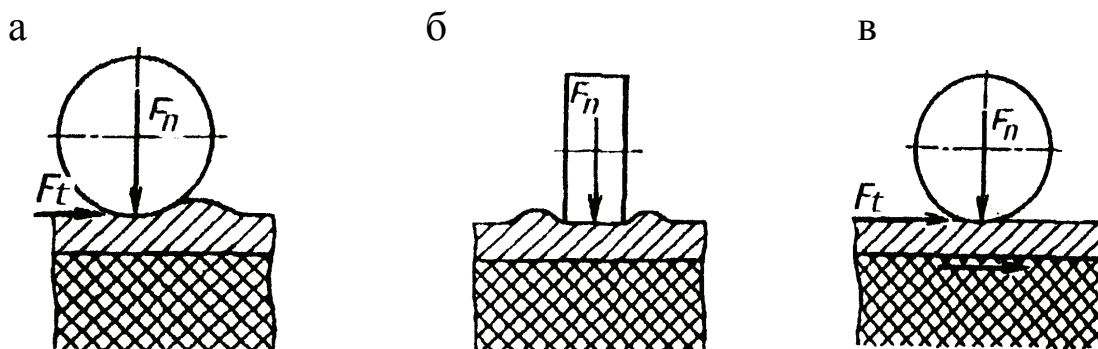


Рисунок 1.1 –Сдвиг дорожного покрытия под действием нормальной F_n и сдвигающей F_t сил со стороны колеса автомобиля :

- а – на участках торможения с образованием поперечной волны;
- б – на перегонах с образованием колеи;
- в – скольжение покрытия по основанию

Таким образом, под сдвигоустойчивостью асфальтобетона следует понимать – способность материала в слое асфальтобетонного покрытия противостоять появлению пластических деформаций, обусловленных относительным сдвигом плоскостей, параллельных слою основанию и приводящих к появлению микрорельефа (волны, колеи) под действием многократных малых импульсных нагрузок на поверхности слоя [16 – 19].

Следует отметить сложность напряженно-деформированного состояния покрытия под действием касательных сил – тяговых и тормозных. Ведь асфальтобетон является материалом, процессы деформирования которого связаны со временем действия нагрузки, скоростью ее приложения и механической памятью материала, а величина напряжения зависит от скорости деформирования и величины деформации. В связи с этим точный критерий сдвигоустойчивости до настоящего времени не установлен.

Исследователи отмечают упрощение расчетных моделей с целью принятия удобных показателей сдвигоустойчивости. Большинство отмечают, что критерий сдвигоустойчивости следует определять с учетом усталости и старения асфальтобетона [13–19]. При обосновании требований к сдвигоустойчивости асфальтобетона в настоящее время принят ряд показателей и нормирование допускаемых значений параметров, характеризующих их. Они позволяют выполнять сравнительный анализ свойств различных асфальтобетонов. В работе [15] приведена классификация критериев, которые отражают теоретические и экспериментальные исследования сдвигоустойчивости асфальтобетона в покрытии.

К первому направлению относятся работы, в которых деформативные свойства асфальтобетона обосновываются прочностными показателями. Так, в соответствии с ГОСТ 9128-2009 в России и ДСТУ Б В.2.7-119:2011 в Украине, показателем сдвигоустойчивости асфальтобетонных покрытий является предел прочности при сжатии при 50°C ($R_{сж}^{50}$). В работе [17] на большом экспериментальном материале убедительно показано, что этот критерий не в полной мере характеризует сдвигоустойчивость асфальтобетонных покрытий.

К тому же при испытании на свободное сжатие не учитывается боковой отпор материала покрытия, расположенного рядом с зоной загрузки. В историческом аспекте критерии, характеризующие формализованные зависимости сдвигоустойчивости асфальтобетона являются следующими.

Н. Н. Ивановым установлена зависимость прочности асфальтобетона на сдвиг от величины сцепления и зацепления (C_1 , C_2), и угла внутреннего трения (φ) [20].

$$\tau = P \operatorname{tg} \varphi + C_1 + C_2 \quad (1.1)$$

В видоизмененном уравнении Кулона сцепление разделено на две составляющие: C_1 – структурное сцепление, которое не восстанавливается или восстанавливается постепенно; C_2 – упруго-восстанавливающееся сцепление; τ – прочность асфальтобетона при статическом сдвиге, МПа; P (F_n) – нормальное давление, МПа. C_1 зависит от адгезионно-когезионных свойств органического

вяжущего и характеризует способность коагуляционных контактов в асфальто-бетоне к способности противостоять сдвиговым напряжениям; C_2 – характеризует зацепление, заклинку частиц минерального остова. С повышением плотности минерального остова, коэффициента уплотнения, использования зерен щебня и песка кубовидной формы способность асфальтобетона противостоять действию касательных сил F_t со стороны колеса автомобиля возрастает.

Используя теорию прочности Мора В.М. Гоглидзе [21] и В.А. Захаров [22], предложили аналитическую зависимость определения сдвигоустойчивости асфальтобетона (1.2).

$$\frac{1}{2\cos\varphi} [\leq (\sigma_1 - \sigma_3) - (\sigma_1 + \sigma_2)] \sin \varphi = C \quad (1.2)$$

где σ_1 и σ_2 – нормальные главные напряжения.

Использование данной зависимости можно реализовать при испытании асфальтобетона на трехосное сжатие, но данный подход не получил применения.

Н. В. Горелышев предложил сдвигоустойчивые многощебенистые составы асфальтобетонов, в которых доминирующую роль в условиях сдвигового деформирования играет минеральный остов (полное исключение сцепления коагуляционных контактов асфальтобетона) [23].

$$\tau_{\text{расч}} < P \operatorname{tg} \varphi + C_2 \quad (1.3)$$

Следует отметить, что большинство методов определения сдвигоустойчивости асфальтобетона основано на теории Мора и законе трения Кулона [13 – 15], в которых величина действующего напряжения сопоставляется с предельно допустимым. В одном из наиболее прогрессивном нормативном документе в странах СНГ [24] дорожную одежду проектируют из расчета, что под действием кратковременных или длительных нагрузок в подстилающем грунте или в слабосвязанных слоях за срок службы не возникают допустимые остаточные деформации. В частности, деформации сдвига в конструкции не будут накапливаться, если обеспечено условие (1.4):

$$K_{\text{пр}} = \frac{T_{\text{гр}}}{T}, \quad (1.4)$$

где $K_{\text{пр}}$ – наибольшее минимальное значение прочности, которое определяется с использованием заданного коэффициента надежности;

$T_{\text{гр}}$ – граничная величина активного напряжения сдвига, превышение которого вызывает нарушение прочности на сдвиг;

T – расчетное активное напряжение сдвига в расчетной точке конструкции от действующей кратковременной нагрузки. В то же время $T_{\text{гр}}$ зависит от сцепления в грунте земляного полотна (C_N) и угла внутреннего трения данного слоя φ .

В работе [17] расчеты на прочность, основанные на теории Мора и связанных с ней параметрах C и φ , подвергнуты критическому анализу. Г. А. Бонченко справедливо отмечает, что теория Мора пригодна для определения условий разрушения малопластичных тел. Асфальтобетон же при температуре 50°C и выше является вязкоупругопластичным материалом, обнаруживающим остаточные деформации при большом числе нагружений. Пластические деформации превышают упругие на один, два порядка.

Исследования В. А. Золотарева показывают, что процесс сдвига асфальтобетона может быть описан биномиальным законом трения-скольжения Б. В. Дерягина [7, 25] :

$$\tau = \mu (p + \tau_0) \quad (1.5)$$

$$\tau = \mu (p + p_0) \quad (1.6)$$

где τ – напряжение сдвига;

p – вертикальное давление;

τ_0 – прочность сдвига в отсутствии вертикального давления;

μ – коэффициент внутреннего трения;

p_0 – прочность на разрыв.

Методика определения сдвигоустойчивости, предложенная В. А. Золотаревым, наиболее близко отражает напряженно-деформационное поведение асфальтобетона в условиях вертикальных (нормальных) нагрузок и сдвиговых воздействий от автомобильного транспорта.

Второе направление исследований – это методы оценки деформационных свойств условными характеристиками: показатель устойчивости и условной пластичности по Маршаллу; определение поперечного давления и деформации асфальтобетона методом трехосного сжатия; метод П. В. Сахарова – оценка пластичности асфальтовязущего вещества измерением деформации образца под давлением воды [26]; определение коэффициента подвижности при испытании асфальтобетона на сжатие [12]; величина предельно допустимой деформации [23] и другие. Эти методы учитывают пластичность асфальтобетона, однако не предусматривают оценки деформирования асфальтобетона во времени.

Третье направление характеризуется исследованиями вязких свойств асфальтобетона реологическим моделированием [5, 13 – 16, 29 – 31 и др.].

В качестве расчетных применяют модели Богуславского А. М. (параллельное соединение элементов Кельвина и Максвелла, к которому последовательно присоединен элемент Сен-Венана) [13], модель Гезенцвея Л. Б. (тело Максвелла) [5], модель Кима А. Х. (тело Кельвина) [28], нелинейная модель Фицджеральда [29] и другие, когда определяют вязкость асфальтобетона при испытании на кручение и сдвиг, растяжение, а также его релаксацию. Как отмечается в работе [15] в настоящее время не выяснено, какая допустимая и необходимая должна быть вязкость асфальтобетона в различных климатических условиях и при изменяющихся интенсивности и грузонапряженности движения.

Реологическое моделирование поведения асфальтобетона в условиях жаркого климата представляет теоретический интерес. Однако полученные результаты не доведены до практического использования. Кроме того, моделирование на основе феноменологических моделей не является характерным для асфальтобетона, с точки зрения оценки их сдвигоустойчивости.

К четвертому направлению относятся работы, в которых реологические характеристики асфальтобетона выражаются через условные показатели его деформационных свойств, получаемые на приборах с заданной скоростью деформирования в покрытии [15]. Однако схемы испытаний, как правило, не соответствуют условиям работы материала в покрытии.

Рассмотренные расчетные подходы к оценке сдвигоустойчивости асфальтобетона обусловлены тем, что конструкции нежестких дорожных одежд автомобильных дорог рассчитывают так, чтобы в процессе эксплуатации они работали в условиях обратимых деформаций. Тем не менее, как показывает опыт эксплуатации, в ряде случаев, на их поверхности все же накапливаются остаточные деформации в виде колеи. Поэтому в Великобритании, Франции, США и в других странах в качестве предельного состояния дорожной одежды, эксплуатируемой при высоких положительных температурах, принята допускаемая глубина колеи $h_{\text{доп}}$ [30, 31]. Значение $h_{\text{доп}}$ устанавливают исходя из условий безопасности и комфортности движения. Так в Великобритании и Франции допускаемая глубина колеи за десять лет эксплуатации покрытия должна составлять не более 10 мм и 15 мм соответственно [30, 31]. Во Франции в лабораторных условиях количество проходов колеемера для дорог высших категорий составляет не более $3 \cdot 10^4$, для местных дорог $1 \cdot 10^4$ проходов при температуре испытания 60°C [30, 31].

Наиболее глубоко процессы деформирования асфальтобетона в условиях действия нормальных и касательных нагрузок при высоких положительных эксплуатационных температурах изучены Г. А. Бонченко [17], который разработал теоретические положения и выполнил экспериментальные исследования сдвигоустойчивости асфальтобетона.

Сдвигоустойчивость на «базе N» (N – количество циклов нагружения) измеряется средней остаточной деформацией сдвига, накопленной в слое в течение стандартного числа циклов N, при стандартном законе изменения или вероятностном распределении импульсной нагрузки в заданных температурных и

влажностных условиях. Предельная остаточная деформация ε^* определяется из условия, что ей соответствует установленное нормой отклонение высоты поперечных и продольных профилей, измеряемое шаблоном (трехметровой рейкой).

Предложена модель деформирования асфальтобетона:

$$\gamma(t) = B_0 \tau(t)^n \left(\int_0^t \tau(t)^{\partial e} dt \right)^\lambda + B_1 \left(1 - \frac{\gamma(t)}{\gamma_{\max}} \right)^\Psi \int_0^t \frac{t(\xi)}{(t-\xi)} d\xi \quad (1.7)$$

где $\gamma(t)$ – деформации сдвига;

$\tau(t)$ – заданные напряжения сдвига;

$B_0, B_1, \lambda, \Psi, \partial e$ – коэффициенты.

Например в работе [17] при напряжении $\tau_0 = 0,187$ МПа, времени $t = 300$ с получены $\gamma = 0,14\%$ (0,0014), а константа $B_0 = 39,07 \cdot 10^{-5}$.

Разработана методика определения сдвигоустойчивости асфальтобетона испытанием на деформационную устойчивость с применением установки многоциклового нагружения малыми импульсами, в результате чего в асфальтобетоне образуются и накапливаются остаточные (пластические) деформации сдвига.

Таким образом, как отмечено в работе [19], сдвигоустойчивость асфальтобетона на современном этапе является одним из основополагающих показателей данного композиционного материала и определяется уровнем сформированного каркаса из минеральных зерен и адгезионно-когезионными свойствами пленочного органического вяжущего, находящегося в межзерновом пространстве. Каркасность приводит к повышению внутреннего трения в системе, а свойства органического вяжущего, прежде всего, когезия влияют на показатель сцепления.

Следовательно, опираясь на исследования, выполненные в работах [13 – 23, 25 – 38], обеспечение сдвигоустойчивости асфальтобетона в верхних слоях нежестких дорожных одежд можно обеспечить двумя способами:

– созданием в асфальтобетоне пространственного каркаса из зерен щебня (содержание щебня 45 – 55 %). Этот каркас за счет повышенного внутреннего трения будет воспринимать сдвигающие усилия, которые инициируются в покрытии его непосредственным контактом с пневматиком колеса автомобиля [25];

– второй способ повышения прочности асфальтобетона на сдвиг состоит в повышении адгезионно-когезионной прочности пленочного органического вяжущего. Повышение адгезионно-когезионных свойств структурированного и объемного битума осуществляется применением твердых битумов или модификацией нефтяного дорожного битума серой, полимерами, комплексными добавками (полимер в комбинации с активным дисперсным наполнителем), поверхностно активными добавками и активацией поверхности минеральных материалов ПАВ, растворами олигомеров и полимеров [39 – 54].

1.1.2 Механизм формирования усталостных трещин на асфальтобетонных покрытиях и способы повышения усталостной долговечности асфальтобетона

При движении транспортного потока асфальтобетонное покрытие испытывает многократное приложение кратковременных нагрузок, в результате которых на нижней и верхней гранях покрытия попеременно возникают растягивающие и сжимающие напряжения [55 – 61].

Способность покрытия сопротивляться циклически действующим изгибающим нагрузкам определяется усталостной трещиностойкостью (постепенным накоплением повреждений). С практической точки зрения усталостной долговечностью принято считать количество циклов, выдерживаемое материалом до разрушения или до наступления отказа.

Существует два вида воздействия на асфальтобетон – длительные статические и динамические циклические.

При статическом действии нагрузок (медленное возрастание или постоянное возрастание нагрузки) внутренние микронапряжения могут релаксировать вследствие проявления вязких свойств пленочного органического вяжущего. При кратковременном и многократном быстро нарастающем нагружении указанное явление не может развиваться в той же мере [61].

В работах А. М. Кривисского [62] и Г. С. Бахраха [63] приведено описание процесса образования трещины – «восходящее трещинообразование» (первый тип усталостного трещинообразования). Так как максимальная амплитуда прогиба дорожной одежды находится под колесом автомобиля, то максимальные растягивающие напряжения возникают в подошве покрытия, которые значительно меньше критических напряжений. Характер деформации покрытия под движущимся колесом – двусторонний изгиб приведен на рисунке 1.2 [61].

Учитывая, что практически в любом материале имеются неоднородности по восприятию действующих нагрузок, то в некоторых областях деформируемой конструкции возникают «перенапряжения». Формирование «перенапряжений» в асфальтобетонном покрытии приводит к превышению предела прочности, прежде всего, пленочного битума в контактной зоне (коагуляционные контакты), которые теряют сплошность.

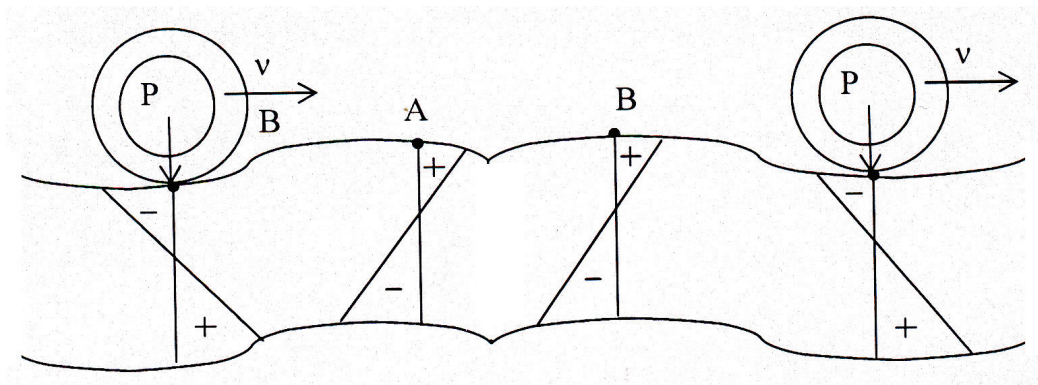


Рисунок 1.2 – Растягивающие (+) и сжимающие (–) напряжения в асфальтобетонном покрытии при проезде движущегося колеса

Повторные действия нагрузок приводят к накоплению поврежденных связей, формированию субмикрополостей, которые объединяются в процессе эксплуатации с уже имеющимися в асфальтобетоне дефектами.

В результате этого в подошве асфальтобетонного покрытия при действии динамической циклической нагрузки от проходящего автомобильного транспорта формируются микротрещины, которые перерастают в макротрещины, развивающиеся вверх покрытия. Под действием многократных нагрузок автотранспорта характерно возникновение на поверхности коротких поперечных трещин, затем продольных трещин у границы полосы наката и, таким образом, образуется сетка трещин.

В процессе кислородно-теплового старения асфальтобетонного покрытия повышается прочность и модуль упругости асфальтобетона [64]. Повышение жесткости асфальтобетонного покрытия приводит к значительному увеличению растягивающих напряжений, которые способствуют появлению и ускоренному развитию трещин на поверхности асфальтобетонного покрытия (второй тип усталостного трещинообразования).

Таким образом, при слабом основании вследствие недостаточного уплотнения или повышенного содержания влаги в грунте земляного полотна разрушение идет по первому типу усталостного трещинообразования. Повышение прочности основания приводит к снижению напряжений в нижнем слое асфальтобетона и повышает несущую способность дорожной одежды.

Важное значение для срока службы асфальтобетонного покрытия по критерию усталостного разрушения имеет его толщина (экспериментальная зависимость (1.8) получена Г. С. Бахрахом) [63] :

$$T = (\varepsilon_q / \varepsilon_n)^{4,75} \cdot T_g \quad (1.8)$$

где T и T_g – срок службы асфальтобетонного покрытия при данном прогибе и допускаемом прогибе покрытия соответственно;

ε_q и ε_n – деформация (прогиб) в покрытии при n циклах при допускаемом упругом прогибе или при любом другом значении прогиба покрытия соответственно.

Установлено [63], что срок службы асфальтобетонных покрытий повышенной толщины, например 12 см по сравнению с тонкослойными 5 см и менее, по критерию усталостного разрушения 30 лет и 5 лет соответственно. Это свидетельствует о том, что тонкие асфальтобетонные слои не могут сопротивляться значительным деформациям при проезде автомобилей, в результате чего возникают постепенные растягивающие напряжения на нижней грани монолитных слоев, приводящие к разрушению тонкослойного асфальтобетонного покрытия.

При увеличении толщины асфальтобетонного покрытия, возникающие в подошве небольшие растягивающие напряжения, требуют значительного времени образования, развития, роста и появления трещины покрытия.

Таким образом, усталостный процесс в слабосвязанных слоях нежесткой дорожной одежды обусловлен постепенным накоплением, прежде всего, в коагуляционных связях вторичных (остаточных) напряжений [55 – 64]. В основе механизма их возникновения является неоднородность прочности структурных связей и природа процесса деформирования среды [65]. Если два взаимосвязанных, но разных по качеству структурных элемента нагружаются в пределах границы упругости или один переходит через границу упругости, то исчезновение деформаций этих элементов при снятии нагрузки должно было бы идти по разным графикам. К тому же во втором случае более деформируемый элемент должен дать остаточную деформацию. Но следуя принципу совместности работы всей системы остаточные деформации ее структурных элементов после разгрузки не могут быть разными. Система имеет общую, осредненную остаточную деформацию. При этом не один из взаимосвязанных структурных элементов не получает упругой деформации, которая отвечала бы ненагруженному состоянию и в этих элементах появляются остаточные деформации в соответствии с превышением или недостаточностью обратимых деформаций. Повторные циклы «нагрузка – разгрузка» приводят к постепенному накоплению остаточных нагрузок, которые ведут к облегчению условий достижения в отдельных областях слоя дорожной одежды местного граничного

равновесия и связанного с этим неравномерного накопления остаточных деформаций [65, 66].

Следовательно, процесс разрушения до наступления предельного состояния в виде сетки трещин в полосе наката включает три стадии [67, 68]:

- накопление микротрещин в подошве пакета монолитных слоев в полосе наката до образования макротрещин;
- распространение макротрещин в вертикальном и продольном направлениях с выходом их на поверхность покрытия;
- появление рядом вторичных продольных трещин, где число приложений нагрузки меньше и появление поперечных трещин, пересекающих продольные, с образованием сетки трещин.

Как показано в работе [66] определяющим внутренним фактором сопротивляемости асфальтобетонов многократным повторным нагрузкам является вид и свойства органического вяжущего (1.9) :

$$N = \left(\frac{\varepsilon_{\sigma}^{\max}}{\varepsilon} \right)^n \quad (1.9)$$

где N – количество повторных нагрузок, вызывающих разрушение материала;

ε – максимальная амплитуда относительной деформации пленочного битума при каждом цикле «нагрузка-разгрузка»;

$\varepsilon_{\sigma}^{\max}$ – максимальная относительная деформация в битумной пленке от нагрузки, однократное кратковременное приложение, которой разрушает образец материала;

n – константа для данного материала.

Величина $\varepsilon_{\sigma}^{\max}$ зависит от растяжимости и когезии данного битума при определенных температурных условиях и характеризует прочность битумной пленки и толщину её структурированной зоны [66, 69, 70]. Поэтому при прочих

равных условиях выносливость N битумоминерального материала будет тем выше, чем меньше величина среднего относительного удлинения ε_σ битумных пленок в каждом цикле повторного нагружения.

Относительные деформации образца асфальтобетонного слоя ε и содержание в нем битума b взаимосвязаны (1.10) :

$$\varepsilon_\sigma = \frac{K\varepsilon}{b} \quad (1.10)$$

где b – содержание битума в смеси по объему (в долях единицы);

K – некоторая постоянная, которая может зависеть от зернового состава минерального материала.

Аналитические и экспериментальные исследования, выполненные в работах [71, 72] показали, что содержание битума, обеспечивающее наибольшую выносливость асфальтобетонного слоя, несколько превышает то количество органического вяжущего, которому соответствует максимальный модуль упругости материала этого слоя.

Таким образом, усталостная долговечность – обобщенное свойство, которое характеризуется временем жизни нежесткой дорожной одежды или асфальтобетона, как композиционного материала до разрушения или отказа, обеспечить нормативные значения деформационно-прочностных характеристик, или количеством циклов до разрушения при циклическом динамическом нагружении [75 – 88]. Усталостная прочность асфальтобетонных покрытий зависит от интенсивности движения транспортных средств, нагрузки на ось колеса, температуры, степени агрессивности взаимодействующей с покрытием среды.

Усталостная долговечность в условиях циклического деформирования определяется количеством циклов, которое может выдержать асфальтобетон, например, при нагружении с постоянным по значению амплитуды циклическим

напряжением (1.11) или созданием в материале постоянной деформации (1.12) [75] :

$$\lg\left(\frac{\sigma}{\sigma_p}\right) = -\frac{1}{n_1} \cdot \lg N \quad (1.11)$$

$$\lg\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}\right) = -\frac{1}{n_2} \cdot \lg N \quad (1.12)$$

где N – число повторных нагружений, которые выдерживает асфальтобетон до разрушения;

σ , ε – амплитуда напряжения или относительная деформация в каждом цикле «нагрузка-деформация»;

σ_p – однократная разрушающая нагрузка (предел прочности) для данной длительности кратковременного нагружения;

ε_p – граничная относительная деформация для данной длительности нагружения;

n_1 , n_2 – коэффициенты усталости, которые зависят от состава и свойств асфальтобетона.

В то же время в ряде работ и в нормативных документах асфальтобетоны испытывают на однократное приложение статических нагрузок [87 – 91]. При данном методе испытания асфальтобетон не отдыхает между циклами, ни в период низкой загруженности, ни в период снижения температуры. Испытания проводят при уровне напряженного состояния $(0,2 - 0,3) \cdot \sigma_p$ [87]. Для консольного изгиба при частоте 0,5 Гц и температуре 20°C уровень напряженного состояния составляет $(0,2 - 0,3 \text{ МПа})$ [85, 86, 88].

Для асфальтобетона статическая долговечность при низких температурах описывается уравнением 1.13 (термофлуктуационная теория прочности С. Н. Журкова) (1.13) [75] ;

$$t = t_0 e^{\frac{U(\sigma)}{kT}} = t_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (1.13)$$

где t – усталостная долговечность;

t_0 – период собственных колебаний атомов в твердом теле ($t_0 = 10^{-13}$ с);

U – энергия разрыва межатомных (межмолекулярных) связей;

$U(\sigma)$ – функция энергии активации U от напряжения σ , $U(\sigma) = U_0 - \gamma \sigma$;

U_0 – часть работы разрушения, которая обусловлена флуктуациями энергии, $\gamma \sigma$ – напряжением;

γ – коэффициент структурной неоднородности распределения напряжений в твердом теле, который исследуется; он характеризует локальные перенапряжения в участках развития разрушения;

T – температура, К.

Согласно термофлуктуационной прочности С. Н. Журкова, разрушение – это процесс, который развивается с момента приложения нагрузки. В его основу положено накопление повреждений. Когда количество повреждений достигает граничного значения, исчерпывается время жизни материала. При этом допускается, что предела прочности деформируемого материала не существует. Внешние нагрузки и вследствие этого возникающие напряжения распределяются по межатомным связям и снижают силы взаимодействия атомов (молекул); снижают потенциальный барьер, который препятствует разрушению межатомных (межмолекулярных связей). Это снижение находится в границах U_0 до $U(\sigma) - \gamma \sigma$. Затем флуктации энергии ($E = U_0 - \gamma \sigma$) разрушают связи. Таким образом, разрушение представляет собой процесс последовательных термофлуктуационных разрушений связей между атомами (молекулами) в деформируемом теле. Роль внешних сил заключается в снижении потенциального барьера, который достигается «раздвижением» атомов (молекул). Внешние деформируемые силы обеспечивают частоту и направленность разрыва межатомных (межмолекулярных связей).

При высоких температурах статическая усталость (долговечность, время жизни) асфальтобетона описывается уравнениями (1.14 и 1.15):

$$t = B \sigma^{n_c} \quad (1.14)$$

$$t = B \sigma^{n_c} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \quad (1.15)$$

где B и n_c – постоянные;

U – энергия активации процесса разрушения;

k – постоянная Больцмана.

В ряде работ [85, 86, 88] показана целесообразность моделирования при определении долговременной прочности реальных условий работы асфальтобетона в покрытии дорожной одежды при одновременном действии нагрузки и температуры, агрессивной среды. Асфальтобетонные образцы-балочки, размерами 4x4x16 см, погруженные в жидкие среды при фиксированных температурах (20 – 50°C), по схеме растяжения при изгибе подвергаются нагрузке при $\sigma = 0,2 \sigma_r$. Время от момента приложения нагрузки к образцу до полного его разрушения принимается как время усталостной долговечности асфальтобетона. Введен коэффициент агрессивной устойчивости асфальтобетона (K_{AC} не менее 0,8), который определяется как отношение времени разрушения асфальтобетона, при совместном действии агрессивной среды и нагрузки (t_c) ко времени разрушения асфальтобетона на воздухе (t_B).

$$K_{AC} = \frac{t_c}{t_B} \quad (1.16)$$

В нормативном документе Российской Федерации [90] критерием усталостного разрушения монолитных слоев на растяжение при изгибе является критерий усталостного разрушения при многократном приложении нагрузки R_N (1.17) :

$$R_N = R_0 K_1 \cdot K_2 (1 - V_R \cdot t) \quad (1.17)$$

где R_0 – нормативное значение предельного сопротивления растяжению (прочность) при изгибе при расчетной низкой весенней температуре при однократном приложении нагрузки по табличным данным в зависимости от пористости материала и марки вяжущего;

K_1 – коэффициент, учитывающий снижение прочности вследствие усталостных явлений при многократном приложении нагрузки;

K_2 – коэффициент, учитывающий снижение прочности во времени от воздействия погодных-климатических факторов;

V_R – коэффициент вариации прочности на растяжение;

t – коэффициент нормативного отклонения.

В нормативном документе по расчету и проектированию дорожных одежд нежесткого типа в Украине [91] для учета влияния усталости введен коэффициент надежности.

Таким образом, усталостный процесс отражается на механических свойствах макро-, мезо- и микроструктуры асфальтобетона. Эти изменения проходят по стадиям и зависят от свойств асфальтобетона, вида напряженного состояния, истории нагружения и степени агрессивности среды. В начальный период циклического нагружения асфальтобетона в структурных составляющих композиционного материала и по границам их сопряжения образуются трещины, которые на дальнейших стадиях перерастают в макротрещины или приводят к окончательному разрушению асфальтобетона.

1.1.3 Атмосферостойкость и расчетные характеристики асфальтобетонного покрытия

В процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в слои покрытия дорожной одежды и в условиях эксплуатации в покрытии нежесткой дорожной одежды автомобильной

дороги бетонные смеси и бетон, приготовленные на органических вяжущих, подвергаются старению. Основными внешними факторами, определяющими необратимое изменение свойств асфальтобетонов является температура, проникающая радиация, ультрафиолетовый спектр солнца, кислород воздуха, влага, агрессивные химические вещества и др., а внутренними: структурно-реологический тип и консистенция нефтяного дорожного битума, химико-минералогический состав минеральных компонентов асфальтобетонов, тип гранулометрии, структура и текстура бетона [92 – 106]. Это приводит к тому, что срок службы асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог Украины составляет всего 5 – 7 лет вместо 12 до капитального ремонта. В работах Гельфанд С. И., Колбановской А. С., Михайлова Н. В., Рокаса Ю. С., Бутовой В. В., Шестеркина В. Д., Бахраха Г. С., Базжина Л. И., Тарашанского Е. Т., Печеного Б. Т., Руденского А. В., Братчуна В. И., [92 – 107] показано, что старение асфальтобетонных смесей и асфальтобетона на всех этапах технологической переработки и эксплуатации асфальтобетонного покрытия определяется, прежде всего, необратимыми изменениями свойств пленочного дорожного битума на поверхности минеральных материалов под действием активаторов старения – кислорода и температуры.

В условиях эксплуатации под действием температуры, кислорода воздуха, солнечной радиации, влаги и других факторов изменяется химический состав и структура пленочного битума [92 – 107]. Под действием движущегося транспорта происходит изменение текстуры асфальтобетона, связанное с перераспределением зерен минерального материала и битума, и частичным измельчением частиц щебня [96, 97]. Это приводит к перераспределению органического вяжущего в асфальтобетоне, уменьшению толщины его пленки на частицах минерального материала и увеличению жесткости асфальтобетонного покрытия.

Доминирующими причинами старения битума является его окислительная полимеризация и оксиполиконденсация, а также испарение углеводородов с молекулярной массой менее 400 [92, 94, 107]. При термоокислении и фотоокислении

пленочного битума происходит образование высокомолекулярных продуктов высокой степени ароматичности в направлении масла → смолы → асфальтены.

Окислительные процессы происходят в битумах по схеме цепного механизма окисления Баха-Энглера. Под действием температуры, кислорода воздуха и солнечной радиации в смолах и асфальтенах образуются свободные радикалы. Углеводороды, реагируя с кислородом, образуют перекисные радикалы и гидроперекиси, дальнейшие превращения которых ведут к возникновению высокомолекулярных веществ смешанного характера с образованием твердых алкановых углеводородов и гетеросоединений. В результате появляются продукты более глубоких превращений – карбены и карбоиды [107].

Процессы необратимого изменения в битумах при старении происходят в три стадии [107]:

- образование коагуляционной сетки из асфальтенов и надмолекулярных образований смол;
- развитие жесткой пространственной сетки;
- разрушение жесткой пространственной сетки в результате напряжений усадки и действия транспортных средств.

Это ведет к возникновению микродефектов структуры асфальтобетона, росту его пористости, что способствует повышению скорости диффузии воды под пленку органического вяжущего (дипольный момент воды – 1,86 Д) и отслаивания ее от поверхности гидрофильных минеральных материалов [108, 109]. Воздействие транспортных нагрузок на асфальтобетонное покрытие в водонасыщенном состоянии резко снижает их прочность и долговечность [108 – 110]. В порах насыщенного влагой асфальтобетона при движении транспортных средств возникают пульсирующие гидродинамические давления, усиливающие отслаивание битума от гидрофильной поверхности минеральных материалов и способствующие образованию трещин на асфальтобетонном покрытии [110 – 111].

Вода приводит к деградации битумов, так как способствует увеличению подвижности структурных элементов, снижает прочность межмолекулярных связей, вымывает водорастворимые соединения из нефтяного дорожного битума.

Это облегчает развитие новых поверхностей и приводит к снижению прочности асфальтобетона. Основными факторами, определяющими длительную водостойкость асфальтобетонного покрытия являются: структура и характер порового пространства асфальтобетона; вязкость, состав и структурно-реологический тип битума; адгезия органического вяжущего к поверхности минеральных частиц, химико-минералогический состав минерального порошка и способность компонентов органических вяжущих образовывать «хемосорбционные связи на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал» [109 – 112].

Использование минеральных порошков из пористых известняков или кислых горных пород, техногенного сырья ускоряет процесс старения асфальтовяжущих веществ. Известняковые пористые минеральные порошки способствуют селективному адсорбционному разделению компонентов битума на поверхности раздела фаз «битум – минеральный порошок», что приводит к «обеднению» поверхностных слоев компонентами мальтеновой составляющей битумов, росту жесткости пленочного битума и снижению его релаксационной способности [97, 113, 114]. Инактивный кварцевый минеральный порошок, является катализатором старения битума, так как ускоряет образование в органическом вяжущем кислородсодержащих веществ с карбонильной $C=O$ и другими полярными функциональными группами, а также водородных связей. Сильное каталитическое действие на старение асфальтобетона оказывают минеральные порошки, содержащие в своем составе оксиды железа (FeO и Fe_2O_3), минералы портландцементного клинкера ($2CaO \cdot Fe_2O_3$, $2CaO \cdot SiO_2$), мартеновский шлак, колошниковая пыль [115 – 119]. В то же время при производстве высококачественных асфальтобетонных смесей целесообразно использовать минеральные порошки из плотных карбонатных горных пород, ингибирующая роль которых проявляется в снижении интенсивности образования в органическом вяжущем кислородсодержащих соединений, водородных связей и в повышении энергии активации термоокислительных процессов. Наиболее глубокие исследования, направленные на изучение механизма старения асфальтобетонных покрытий, влияние этого процесса на динамику изменения

деформационно-прочностных характеристик и коррозионной стойкости асфальтобетона, разработке критериев, характеризующих критические необратимые свойства асфальтобетонных покрытий и способов повышения долговечности покрытий нежестких дорожных одежд выполнено Г. С. Бахрахом [120].

Установлено, что по мере старения битума возрастают прочностные показатели, модуль упругости, относительное удлинение асфальтобетона при разрыве. Достигнув экстремального значения, они начинают снижаться. Переломный момент соответствует 7 – 12 годам эксплуатации. В этот же период происходит его интенсивное разрушение. В первые 4 – 6 лет эксплуатации покрытия показатели его водонасыщения и набухания уменьшаются, затем постепенно возрастают и, начиная с 8 – 9 года, резко растут [120, 121].

Причиной ухудшения сопротивляемости асфальтобетона воздействию транспорта и погодным условиям является снижение со временем когезии битума.

Исследуя процесс старения асфальтобетонного покрытия, Г. С. Бахрах пришел к выводу, что кинетика этого процесса обусловлена, при прочих равных условиях, не только структурно-реологическим типом битума, но и в большей степени текстурой асфальтобетона. В качестве совокупного критерия оценки интенсивности старения асфальтобетонного покрытия введен «коэффициент воздуходоступности» (K_w), представляющий собой отношение водонасыщения асфальтобетона к средневывчисленной толщине битумной пленки (1.18) [120] :

$$K_w = \frac{W}{\delta} \quad (1.18)$$

где W – водонасыщение образца, % по объему;

δ – средневывчисленная толщина битумной пленки, мкм.

Показано, что в регионах с высокими летними температурами и повышенной радиацией K_w не должен превышать двух.

В качестве теоретической предпосылки прогнозирования долговечности асфальтобетонного покрытия, предложенной В. Д. Шестеркиным [95], принято следующее. В асфальтовом бетоне оптимального состава при равных условиях физико-механические характеристики зависят от количества битума, которое определяется как разница между отдозированным и потерями во времени: в процессе транспортирования и укладки асфальтобетонной смеси; эксплуатации асфальтобетона в покрытии нежесткой дорожной одежды. Критическая потеря битума 22 % приводит к необратимым изменениям качества асфальтобетонного покрытия, которое перестает релаксировать напряжения от низкотемпературных воздействий и транспортных средств, резко снижается водостойкость асфальтобетона.

В. Д. Шестеркиным предложено уравнение баланса битума, участвующего в склеивании минеральных частиц, для любого промежутка времени τ_i эксплуатации асфальтобетона (1.19) [95] :

$$B(\tau_i) = B - [B_d(\tau_i) + B_n(\tau_i) + B_p(\tau_i)] - B_{гд}(\tau_i) \quad (1.19)$$

где $B(\tau_i)$ – определяемое количество битума в момент времени τ_i ;

B – отдозированное количество битума при производстве асфальтобетонной смеси;

$B_d(\tau_i)$ – количество битума, диффундированного в минеральный материал за время τ_i ;

$B_n(\tau_i)$ – испарившиеся легкие фракции битума за время τ_i ;

$B_p(\tau_i)$ – полимеризованное количество битума за время τ_i ;

$B_{гд}(\tau_i)$ – количество битума, вытесненное из контактной зоны при активированной гидратации минеральных частиц в условиях дезинтеграции минерального материала под действием транспорта.

Не менее важное значение в отношении сдвиговых деформаций имеет состав нижнего слоя асфальтобетонных покрытий. В ФРГ при обследовании

114 км автомагистралей установлено, что в 22 % случаев деформаций произошел сдвиг материала верхнего слоя покрытия и одного или нескольких нижележащих слоев [121]. Установлено, что сдвиг асфальтобетона в верхнем слое является, как правило, следствием деформаций нижележащих слоев.

Характеристиками асфальтобетона, определяющими несущую способность и эксплуатационную долговечность покрытия, являются модуль упругости и предел прочности на изгиб при растяжении.

В работе [122] приведены методы определения модуля упругости и предела прочности при изгибе, а также показатели, характеризующие усталостные свойства асфальтобетона на образцах-балочках, установленных на двух опорах и нагружаемых с помощью электромагнитного пульсатора. Через него на образец последовательно передаются одиночные или повторные импульсы в форме прямоугольного или равнобедренного треугольника с длительностью 0,04 – 0,40 с и паузами 0,04 – 1,0 с. В ХНАДУ для определения модуля упругости испытывают консольные образцы-балочки на вибростенде, прикладывая к образцам нагрузку, изменяющуюся по синусоидальному закону с полупериодом 0,05 – 0,1 с, а предел прочности при изгибе определяют испытанием балочек на двух опорах с постоянной скоростью нагружения 0,01 – 0,05 МПа/см²·с [7].

Методы определения модулей упругости и предела прочности при изгибе, предложенные в Симферопольском филиале ГосдорНИИ [122] и ГипродорНИИ, [123] несколько отличаются. В то же время, несмотря на некоторые отличия численных значений модуля упругости и предела прочности на растяжение при изгибе, основные закономерности поведения асфальтобетона при определении расчетных характеристик в зависимости от температуры, скорости и повторности нагружения аналогичны.

Бетонам на органических вяжущих присуща степенная зависимость модуля упругости от частоты деформирования в широком диапазоне температур 50°C ... минус 30°C, что обусловлено релаксационными процессами происходящими в асфальтобетоне [7, 125]. Температурные переходы асфальтобетона в стеклообразное состояние находят, используя зависимости $\lg E^* = f(T)$, которые

имеют S – образный характер, и $R_{\text{изг}} = f(T)$ (температура максимального значения $R_{\text{изг}}$), (где E^* – динамический модуль упругости, $R_{\text{изг}}$ – предел прочности на изгиб при растяжении). В качестве условной температуры стеклования $T_{\text{ст}}$ принята температура, соответствующая значению модуля упругости 10^4 МПа, а в качестве температуры перехода в вязкопластическое состояние $T_{\text{вп}}$ – температура, отвечающая значению $E^* = 10^2$ МПа [121, 125].

Чрезвычайно важной нерешенной проблемой в обеспечении эксплуатационной надежности асфальтобетонного покрытия является определение и прогнозирование усталостных свойств асфальтобетона, проявляющихся в изменении во времени показателей прочности и деформативности асфальтобетона [74 – 82].

Наиболее используемыми теориями, описывающими усталостное разрушение асфальтобетона, являются: теория Гриффитса [126], закон роста трещин [127], определение докритического развития в упругопластической матрице до точки полной неустойчивости [128], кинетическая теория разрушения С. Н. Журкова [129, 130], гипотеза Майнера о кумулятивном разрушении (линейное суммирование усталостных повреждений) [130].

В результате обобщения экспериментальных исследований авторы [130] приходят к выводу, что зависимость усталостной долговечности от величины действующего напряжения описывается уравнением вида (1.20) :

$$N = (R_{\text{тН}} / \sigma)^n \quad (1.20)$$

где N – число циклов до разрушения;

$R_{\text{тН}}$ – предел прочности асфальтобетона при разрушении его за один цикл при напряжении σ , при продолжительности цикла $tН$;

n – постоянная, характеризующая усталостные свойства материала.

Выносливость асфальтобетона растет с увеличением вязкости битума, модуля упругости, степени уплотнения и других внутренних факторов.

1.2 Роль матрицы асфальтобетона в формировании его свойств

Свойства бетонных смесей на органических вяжущих, предназначенных для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд при оптимальном зерновом составе, определяются прежде всего, качеством органического вяжущего и процессами взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал». Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в работах [3, 8, 132 – 134], свидетельствуют о том, что при использовании качественных компонентов и оптимальной структуры асфальтобетона (достигнута максимально плотная упаковка частиц минерального остова, обеспечена непрерывная пространственная сетка асфальтовяжущего вещества, при минимальной толщине структурированного адсорбционно-сольватного слоя органического вяжущего на поверхности тонкодисперсных минеральных частиц (1 – 2 мкм), наибольший вклад в структурно-механические свойства бетонов на органических вяжущих вносит асфальтовяжущее вещество. Это обусловлено тем, что в процессе приготовления асфальтобетонных смесей на поверхности минеральных зерен формируются структурированные адсорбционно-сольватные слои органического вяжущего, свойства которых, в первую очередь, адгезия, когезия, вязкость, пластичность изменяются по мере удаления от поверхности минеральных частиц и зависят от химико-минералогического состава поверхностных слоев минеральных частиц, текстуры минеральных компонентов, вязкости и состава органических вяжущих.

Доказательством определяющего влияния свойств микроструктуры бетонов на органических вяжущих на качество последнего являются установленные количественные зависимости между показателями качества микроструктуры, ее компонентов и структурно-механическими свойствами асфальтобетона.

Так, Аррамбид I. и Дюрье М. установлена зависимость прочности асфальтобетона на сжатие (растяжение) от свойств битума (1.21, 1.22) [144] :

$$R \cdot \ell^{2/3} = A \quad (1.21)$$

$$R = \lambda \cdot \theta_{КуШ}^{\mu} \quad (1.22)$$

где R – предел прочности асфальтобетона;

ℓ – глубина проникания иглы пенетromетра (град) в битум;

θ – температура размягчения битума, °C;

A , λ и μ – константы, зависящие от типа битума.

Н. Н. Ивановым и М. Я. Телегиным показано, что изменение деформационно-прочностных характеристик асфальтобетонов является кинетическим процессом (1.23), обусловленным релаксацией структурированных пленок органического вяжущего на поверхности минеральных зерен [145] :

$$\frac{R_i}{R_k} = \left(\frac{V_i}{V_k} \right)^m \quad (1.23)$$

где R_i и R_k – пределы прочности при сжатии асфальтобетона, определенные соответственно при скорости деформирования V_i и V_k ;

m – коэффициент пластичности, который по А. В. Руденскому характеризует пластичность материала и изменяется от 0 до 1 при повышении температуры [80].

В соответствии с представлениями В. А. Золотарева [7] – коэффициент « m » показывает интенсивность релаксационных процессов при деформировании. Л. С. Губач интерпретирует коэффициент « m », как показатель развития эластической деформации [147]. Установлено, что изменение коэффициента « m », носит экстремальный характер [148 – 151].

В. О. Гельмер, исследуя влияние пенетрации битума на предел прочности асфальтобетона, получил зависимость (1.24), из которой следует, что на предел прочности горячего асфальтобетона влияет не только твердость битума, но и энергетическое взаимодействие на поверхности раздела фаз [151].

$$R = R_0 - \xi \lg \ell_{25} \quad (1.24)$$

где R – предел прочности при сжатии при 25°C;

R_0 – коэффициент, зависящий от температуры асфальтобетона при определении предела прочности при сжатии, теплоустойчивости и поверхностной активности битума;

ξ – коэффициент, характеризующий качество минеральных материалов;

ℓ_{25} – глубина проникания иглы пенетromетра в битум при 25°C, град.

По мнению А. М. Богуславского деформационно-прочностные характеристики бетонов с использованием органических вяжущих носят релаксационный характер и определяются свойствами вяжущего и соотношением структурированного и объемного слоев органического вяжущего [14].

В. В. Мозговым и А. М. Ищенко показано, что для определения температурных напряжений в предельном состоянии асфальтобетонного покрытия с учетом термореологических свойств асфальтобетона при изучении вязкоупругого поведения асфальтобетона в области отрицательных температур можно использовать принцип суперпозиции Л. Больцмана [152]. Для определения напряженного состояния асфальтобетона использовалась функция релаксации в виде модифицированного степенного закона (1.25) и функции температурно-временной аналогии в виде экспоненциальной зависимости (1.26) :

$$R_{(t)} = \ell^{-ht} \cdot B + c \quad (1.25)$$

$$R_{(t)} = H + (B - H) \cdot (1 + t/\tau)^{-m} \quad (1.26)$$

где $R_{(t)}$ – функция релаксации асфальтобетона;

t – время наблюдения;

$B, c, \ell, m, \tau, H, \tau$ – коэффициенты, устанавливаемые экспериментально.

Для описания временной зависимости прочности асфальтобетона в работе [153] использовано уравнение Г. М. Бартенева (1.27), в котором учитывается реологическое поведение пленочного битума.

$$\tau = C\sigma^{-B}\exp\frac{U}{KT} \quad (1.27)$$

где τ – долговременная прочность асфальтобетона при действии постоянного напряжения;

C – константа, зависящая от структуры асфальтобетона;

B – коэффициент, учитывающий изменения в структуре битумных пленок при деформировании;

U – кажущаяся энергия активации процесса разрушения;

K – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

И. А. Рыбьевым показано, что чем выше адгезионно-когезионные свойства органического вяжущего и чем в большей степени структурирован его адсорбционно-сольватный слой на поверхности минеральных зерен, тем выше прочность бетона (закон конгруэнции свойств) (1.28) [154] :

$$R = R^* \left(\frac{\delta^*}{\delta} \right)^n \quad (1.28)$$

где R – предел прочности асфальтобетона;

R^* – предел прочности асфальтовяжущего вещества оптимального состава;

δ и δ^* – толщина пленки битума соответственно в асфальтовяжущем веществе асфальтобетона обычного и оптимального составов;

n – показатель степени, зависящий от свойств битума, минеральных материалов и интенсивности процессов взаимодействия между ними.

И. А. Рыбьевым сформулирован «Закон створа», в соответствии с которым «оптимальной структуре соответствует комплекс экстремальных значений

свойств композиционных материалов [154]. Например, графическим построением зависимостей «свойство – структурный фактор (отношение «среда-фаза»)). Установлено, что произведение прочности $R_{иск}$ (в любых показателях) композиционного материала оптимальной структуры на отношение дисперсионной среды (с) к дисперсной фазе (ф) его вяжущего вещества в некоторой степени есть величина постоянная $R_{иск} \cdot (с/ф)^n = const$ (где $R_{иск}$ – предел прочности искусственного конгломерата; с и ф – масса дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно; n – коэффициент, что и в выражении 1.28).

В. А. Золотарев [7, 125], развивая закон конгруэнции свойств композиционных материалов оптимальной структуры с коагуляционным типом контактов, получил аналитическую зависимость прочности асфальтобетона в вязкоупругом состоянии от вязкости и когезии органического вяжущего, степени его структурированности поверхностью минеральных частиц и уровнем развития каркаса минерального остова (1.29) :

$$R_{ср} = R_{сmp} \cdot \left(\frac{\delta_{сmp}}{\delta_{ср}} \cdot K_{упл} \right)^n \cdot K_{пов} \quad (1.29)$$

где $R_{ср}$ – предел прочности асфальтобетона;

$\delta_{ср}$, $\delta_{сmp}$ – соответственно толщина пленки битума, отвечающая начальному участку структурообразования на концентрационной кривой прочности асфальтовяжущего и толщина пленки в асфальтобетоне фактического состава;

$K_{упл}$ – коэффициент, характеризующий уменьшение толщины пленки органического вяжущего при уплотнении;

n – коэффициент, характеризующий интенсивность структурирования битума минеральной поверхностью; вязкость и когезия органического вяжущего учитывается значением $R_{ср}$ (где $R_{ср}$ – максимальная прочность асфальтовяжущего оптимальной структуры);

$K_{пов}$ – коэффициент развития поверхности, характеризующий закономерности формирования структуры композиционных материалов от структурообразующих факторов.

О. Т. Батраковым при решении контактной задачи упругости и теории тонких пленок получены теоретические зависимости, связывающие пределы прочности, модули деформации, коэффициенты вязкости с количеством и свойствами органического вяжущего в бетоне [155]. Модуль упругости и предел прочности нелинейно зависят от нагрузки и уменьшаются с увеличением количества вяжущего в бетоне.

Наиболее общей зависимостью, характеризующей закономерности формирования структуры композиционных материалов от структурообразующих факторов, прежде всего микроструктуры, является выражение (1.30), предложенное В. И. Соломатовым [156] :

$$R_k = f(m_v, \chi_R, \chi_\epsilon, X, \eta) \quad (1.30)$$

где R_k – предел прочности искусственного композиционного строительного материала;

m_v – отношение объема связующего (микроструктуры) к объему заполнителей;

χ_R, χ_ϵ – соотношение прочностных и деформативных характеристик связующих и заполнителей;

X – интенсивность взаимодействия в контакте связующее-заполнитель;

η – коэффициент упаковки заполнителей.

Зарубежные ученые также единодушны, что именно микроструктура бетонов на органических вяжущих при правильно подобранном минеральном остове определяет реологическое поведение и долговечность композиционных материалов [157 – 160].

Таким образом, зависимости, которые приведены в указанных работах, а также в источниках [162 – 164], свидетельствуют о том, что в случае непрерывности матрицы бетонов на органических вяжущих при минимальной оптимальной непрерывной толщине пленки органического вяжущего, например,

битума (что является одним из критериев оптимальности структуры такого композиционного материала, как асфальтобетон) физико-механические свойства, а также долговечность таких материалов определяются, в первую очередь, свойствами микроструктуры.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что особенностью асфальтобетона является существенная зависимость его свойств от качества нефтяного дорожного битума и интенсивности процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал». Поэтому органическое вяжущее и минеральную поверхность раздела фаз подвергают модификации поверхностно-активными веществами, олигомерами и полимерами.

1.3. Применение битумополимерных вяжущих для производства дорожных асфальтобетонов

Как показывают теоретические и экспериментальные исследования, а также опыт эксплуатации покрытий автомобильных дорог, наиболее перспективным способом изменения состава и структуры дисперсионной среды битумов является введение в органические вяжущие небольших количеств олигомеров, таких как фенолформальдегидные, эпоксидные, инден-кумароновые смолы, кубовые остатки ректификации стирола и сырого бензола и др., а также полимеров: термоэластопласты типа СБС в Европе, ДСТ в России (из общего количества полимеров, используемых для модификации битумов, термоэластопласты составляют 75 %); термопластичные полимеры (винилацетат, винилметакрилаты, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др – 15 %) [164 – 185]. На остальные разновидности полимеров-модификаторов приходится не более 10 % [184]. Одновременное воздействие на дисперсионную среду и дисперсную фазу битумов осуществляется в большинстве случаев серой [185 – 191], а также полимером и активным дисперсным наполнителем [191 – 195].

В работах [171, 172, 174 – 178, 183, 184 – 202] сформулированы основные требования, предъявляемые к полимерам, эффективно модифицирующим структуру органического вяжущего, а именно: основным условием получения термодинамически устойчивой системы «битум-полимер» является совместимость органического вяжущего (ОВ) и полимера, которая определяется, прежде всего, способностью полимера растворяться в вяжущем до надмолекулярного уровня. Только при этом условии можно получить существенное улучшение структуры и свойств органических вяжущих (например, равенство параметров растворимости полимера и мальтеновой составляющей дисперсионной среды ОВ).

Оптимальные температурно-временные режимы совмещения полимера и ОВ должны обеспечить растворение полимера в ОВ без деструкции при достижении максимального значения эластичности битумополимерных вяжущих (ДПВ).

Макромолекулы полимера в среде ОВ должны обладать склонностью к ассоциации. Такими могут быть высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе функциональные группы (NH, OH, CCl и др.), например, поливинилхлорид, диапласт, хлорированные каучуки при модификации ими каменноугольных вяжущих, или, например, этиленглицидилакрилат (Элвалой АМ) при модификации битума. Это позволяет при минимальном содержании полимера в ОВ сформировать термофлуктуационную пространственную сетку, прочность которой будет определяться прочностью связей в узлах сетки (даже при повышенных температурах) и числом узлов, а эластичность – гибкостью цепей между ними (при низких температурах). В частности, при производстве битумополимерных вяжущих полимер должен образовывать в битуме такую структурную сетку, которая сохраняет прочность при температуре не ниже 60°C, а эластичность – при температуре до минус 60°C [181].

Структура битумополимерных вяжущих (БПВ) должна характеризоваться оптимальным сочетанием измененной полимером дисперсионной среды ОВ и структурно-механическими характеристиками локальных структур или

пространственной сетки дисперсной фазы ОВ. Для этого ОВ должно иметь оптимально-структурированную среду.

Структурная сетка полимера должна сформироваться в ОВ после окончания уплотнения асфальтобетонной смеси.

Введение полимера в ОВ должно повышать (или хотя бы не понижать) его адгезию к поверхности минеральных материалов.

БПВ, ДПВ при хранении в битумоварочных котлах при высоких технологических температурах должно быть термостабильным и кинетически термоустойчивым.

По своему влиянию на структуру органических вяжущих полимерные добавки подразделяют на пластифицирующие и структурирующие. Первые из них (каучуковые клеи, растворы полиизобутилена, кубовые остатки ректификации стирола и др.) разжижают дисперсионную среду органических вяжущих. Повышая деформативную способность органических вяжущих в области отрицательных температур, они снижают их тепло- и водоустойчивость [164, 176]. Структурирующие полимеры (полиэтилен, полипропилен, дивинилстирольный термоэластопласт и др.) создают в органическом вяжущем самостоятельную пространственную структуру, пронизывающую дисперсионную среду вяжущих и обуславливающую свойства вновь созданной композиции [195 – 197]. Это положение хорошо согласуется с представлениями о процессах структурообразования в концентрированных растворах полимеров [198 – 200].

Качество битумополимерного вяжущего зависит от способа объединения полимера и органического вяжущего.

При модификации органических вяжущих полимерами в виде гранул и порошков их вводят непосредственно в расплав ОВ [201 – 205]. Этот способ наиболее технологичен, а распределение порошкообразного или гранулированного полимера в органическом вяжущем достигается интенсивным перемешиванием при высоких температурах. Например, при производстве концентрированного полиэтиленового модификатора (полиэтилен – 30 – 40 м.ч. – битум нефтяной дорожный марки БНД 90/130 – 60 – 70 м.ч.) вначале процесс объединения ведут

при 220 – 240°C при частоте вращения мешалки от 20 – 25 мин⁻¹ с доведением до 150 – 300 мин⁻¹, затем полимербитумную смесь гомогенизируют при температуре 280°C и частоте вращения вала мешалки 250 – 300 мин⁻¹ в течение 30 минут. На третьем этапе отключается система нагрева, снижается частота вращения мешалки до 60 – 80 мин⁻¹ и полимербитумное вяжущее доводят до необходимого концентрационного соотношения в системе «полимер-битум» (12 % мас. полиэтилена).

Многие полимеры вводят в органические вяжущие в виде концентрированного раствора в сольвенте, гудроне, керосине, индустриальном масле и др. растворителях [204 – 206].

Полученные растворы полимеров легко смешиваются с органическими вяжущими, образуется однородная система с равномерным распределением надмолекулярных образований полимера в битуме. Однако, этот способ наряду с удорожанием битумополимерного вяжущего имеет технологические ограничения, не позволяющие получать растворы полимера с концентрацией более 15 – 20 % мас.; раствор желатинируется [167].

При использовании полимеров в виде блоков их вначале перерабатывают в мастики в цилиндрических или сигма-мешалках, а также в коллоидных мельницах [166, 207].

Битумополимерные вяжущие характеризуются высокой дуктильностью и эластичностью. Основными факторами, определяющими степень растворения полимера в органическом вяжущем, являются температурно-временные режимы производства БПВ и интенсивность механического диспергирования полимера в вяжущем. При этом учитывают термическую стойкость полимера и ОВ. Температуры объединения ОВ и полимеров колеблются от 120°C до 220°C, а длительность – составляет от 1 до 24 часов при достаточной турбулентности потока БПВ в процессе совмещения полимера и ОВ [167, 205, 209]. В большинстве случаев процесс получения битумов, модифицированных полимером, ведут до стабилизации таких характеристик как пенетрация,

температура размягчения и др. [172, 210 – 212], либо продолжительность производства БПВ назначается произвольно [167, 213, 214].

Большое влияние на свойства полимербитумных вяжущих оказывает тип битума и его групповой состав. Наибольшая эластичность отмечается у битумополимерного вяжущего, получаемого на основе битума II структурного типа (по классификации А. С. Колбановской), у которого отсутствует коагуляционный каркас из асфальтенов [107]. Наличие подобного каркаса (битумы I и III структурных типов) тормозит развитие эластической деформации.

В то же время в работе [212] в качестве исходной среды БПВ рекомендуется битум нефтяной дорожный III структурно-реологического типа.

Для получения модифицированного высокомолекулярным веществом вяжущего с необходимым комплексом эксплуатационных показателей большое значение имеет концентрация полимера, которая колеблется в пределах от 1,5 до 10 % от массы битума. В большинстве случаев содержание полимера в битуме устанавливают эмпирически, руководствуясь функциональным назначением битумополимерного вяжущего и характеристикой основного эксплуатационного показателя, которому он должен соответствовать. Образование полимерной структурной сетки при эксплуатационных температурах целесообразно устанавливать реологическими методами [175], а также определяя коэффициент эластичности [181].

При использовании полимеров, не склонных к ассоциации в органическом вяжущем, их количество для образования пространственной сетки составляет от 2 до 10 % по массе в зависимости от молекулярной массы полимера и консистенции ОВ [166, 167]. Эта сетка возникает за счет случайных зацеплений и переплетений цепей макромолекул и надмолекулярных образований полимера.

При интенсивных механических и динамических воздействиях может происходить процесс деструкции компонентов по двойным связям в главной цепи полимера [164]. При взаимодействии свободных полимерных радикалов и асфальтенов образуются узлы сетки. Однако интенсивные термические и механические воздействия могут привести к образованию в органическом

вяжущем локализованных пространственных сеток полимера, и полимербитумная композиция не будет работать как единое целое [181].

В зависимости от структурного типа битума и вида вводимого полимера могут возникнуть два типа структур полимербитумного вяжущего [181]. Первый из них представляет сопряженную пространственную сетку асфальтенов и полимеров. Полимер в данном случае должен иметь функциональные группы, которые взаимодействуют с функциональными группами и ненасыщенными связями асфальтенов. Такая сопряженная структура пронизывает весь объем системы и придает ей оптимальный комплекс физико-механических свойств, обусловленный сочетанием характеристик измененной дисперсионной среды и структурно-механических характеристик каркаса из асфальтенов. Образование сопряженных структур возможно лишь в битумах, имеющих коагуляционный каркас из частиц дисперсной фазы.

Второй структурный тип полимербитумного вяжущего представляет собой самостоятельные пространственные структурные сетки: сетка полимера, которая играет доминирующую роль в системе органическое вяжущее – полимер, и сетка дисперсной фазы вяжущего.

Анализ физико-химических процессов взаимодействия полимеров и органических вяжущих методами электронной микроскопии, хроматографического анализа, инфракрасной спектроскопии и др. свидетельствует о том, что они являются в основном физическими [164 – 176, 181, 195 – 197, 201 – 205].

Свойства модифицированных полимерами органических вяжущих должны быть сопоставимы со свойствами высокополимеров, а бетоны с их применением характеризуются повышенными трещиностойкостью и сдвигоустойчивостью с минимумом усталостных явлений при температуре около 0°С [165 – 214]. Примером может служить битумополимерное вяжущее (БПВ), полученное совмещением битума и 2 % по массе дивинилстирольного термоэластопласта ДСТ-30 [212]. Блок-сополимеры (полистирол-бутадиен-полистирол, полистирол-полиизопрен-полистирол др.), вводимые в органические вяжущие, при высокой температуре ведут себя как линейные полимеры, а при температуре окружающей

среды – как вулканизированные каучуки. В таких системах узлами сетки цепей из макромолекул эластомера (бутадиена, полиизопрена) являются полистирольные блоки, которые объединяются между собой с понижением температуры до точки перехода полистирола в стеклообразное состояние (около 80°С) [195 – 200].

БПВ обладает повышенной, по сравнению с битумом, прочностью и теплоустойчивостью при положительных температурах, о чем свидетельствует увеличение условного предела текучести в 21 раз и наибольшей пластической вязкости в 4 раза (при 25°С). Кроме того, возрастает деформативность БПВ при отрицательных температурах, так как модуль упругости БПВ при изгибе при температуре минус 30°С снижается в два раза по сравнению с таковым для исходной среды – битума. Асфальтобетонные смеси на битумополимерных вяжущих отличаются повышенной удобоукладываемостью и более широким интервалом уплотнения. Бетоны на БПВ более тепло-, коррозионно- и динамически стойки, чем немодифицированные полимерами асфальтобетоны.

Одной из проблем является установление объективных показателей качества битумополимерных вяжущих. В частности, согласно ОСТ 218.010-98 «Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блок сополимеров типа СБС. Технические условия» битумополимерное вяжущее характеризуется такими же показателями качества, что и битумы нефтяные дорожные. Дополнительно введен показатель эластичности, определяемый при 25°С и 0°С. Ограничивается также значение температуры хрупкости БПВ, которая не должна быть выше минус 25°С.

Системой SHRP [216 – 217] предлагается оценивать качество БПВ реологическими показателями (колебание, модуль жесткости при изгибе, усталостная прочность). Данные критерии являются сложными для практического применения, поэтому Ассоциация «Евробитум» рекомендует для битумополимерных вяжущих наряду с традиционными показателями качества определять когезию, вязкость и растяжимость при низких температурах [218, 219].

Из всех видов полимеров, используемых для модификации нефтяных дорожных битумов и производства асфальтобетонных смесей на их основе,

наибольшее распространение во многих странах мира получил трехблочный полимер бутадиена и стирола стирол – бутадиен – стирол (SBS) (фирменные разновидности ДСТ-30-01 по ТУ 38.103267-9, ДСТ-30Р-01 по ТУ 38.40327-98; производятся ОАО «Воронежсинтезкаучук; Финапрен 502 или Финапрен 411 «Петрофина», Кратон Д 1101, Д 1184, Д 1186 фирмы «Шелл», Европрен СОЛТ 161 В и СОЛТ 161 С фирмы «Эникем», Калпрен 411 фирмы «Репсол») [213, 214, 218]. Объемы производства БПВ с использованием SBS в странах Европы (2001 г.) составляют от 1 % – Финляндия до 15 % – Бельгия от 100 % используемого битума, в США – 6,5 %.

Модифицирование битума 7,5 % SBS приводит к повышению температуры размягчения на 41°С и понижению температуры хрупкости на 13°С, к более низкой температурной чувствительности модулей упругости, повышенной когезии и высокой эластичности в области эксплуатационных температур [212].

Наряду с эффективным и универсальным полимером SBS в ряде стран синтезированы специальные полимеры для модификации нефтяных дорожных битумов. Так, в последнее десятилетие в странах Западной Европы (Италия, Бельгия, Люксембург и др.) характерна тенденция к широкому применению этиленвинилацетата (EVA) в качестве модифицирующей добавки в битум взамен SBS [137]. Преимуществом EVA является наличие в нем полярных молекул, активно взаимодействующих с компонентами битума (асфальтенами, ароматическими соединениями) и минеральными материалами асфальтобетона. Взаимодействие EVA с компонентами битума осуществляется за счет раскрытия двойных связей углеводородной цепи полимера и использования потенциала полярных ацетатных групп, заключенного в свободных электронных парах атома кислорода. В итоге образуются интерполимерные соединения с взаимопроникающими решетками [137] за счет активного вовлечения элементов битума (например, асфальтенов) в создание сопряженной структуры БПВ. Оптимальный расход EVA по сравнению с SBS снижается в 3 – 5 раз. В то же время для достижения эффективной работы EVA в БПВ необходимо интенсивное диспергирование этиленвинилацетата в битуме в специальных диспергаторах. В частности, введение в битум БНД 90/130

5 % EVA при 180°C в течение двух часов приводит к повышению температуры размягчения с 45,5°C до 61,5°C, эластичности при 13°C от 12,5 % до 50,0 %; при этом если температура хрупкости исходного битума – минус 21°C, то модифицированного EVA – минус 18°C. Таким образом, следует отметить, что введение EVA в битум не снижает температуру стеклования органического вяжущего.

Особого внимания заслуживают исследования асфальтобетонов с БПВ, в котором в качестве модифицирующего полимера использован реакционно-способный термопласт Элвалой АМ [54, 143]. По данным производителя (американская фирма «DUPON») это этиленглицидилакрилат (ЭГА), в котором этиленовая основа модифицирована акрилатом, придающим системе эластичность, а глицидиловая группа обеспечивает устойчивость системы в результате взаимодействия с компонентами битума. Отмечены характерные для Элвалоа АМ (ЕI) особенности: легкое растворение в битуме (перемешивание битума с термопластом при 200 – 210°C в течение 6 – 8 часов); взаимодействие эпоксидных групп EI с асфальтогеновыми кислотами битума. Модификация гранулированным Элвалоем АМ нефтяного дорожного битума 1,5 – 2,0 % по массе повышает температуру размягчения ОВ на 15 – 20°C без снижения низкотемпературных характеристик; эластичность ПБВ более 60 % [54, 143].

Бетоны, приготовленные на битумополимерном вяжущем с Элвалоем, характеризуются повышенной сдвигоустойчивостью, морозо- и водостойкостью, а также долговременной прочностью. Однако, температурно-временные режимы производства битумополимерных вяжущих с использованием Элвалоа АМ исследованы недостаточно. Отсутствуют сведения о процессах структурообразования в системе «битум – Элвалой АМ». Недостаточно изучены технологические свойства асфальтополимербетонных смесей, содержащих оптимальное количество Элвалоа АМ, а также расчетные характеристики бетонов.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что значительным событием в обобщении экспериментальных исследований и практического опыта

применения в дорожном строительстве полимербитумных (битумополимерных) вяжущих за последние 50 лет явился Международный симпозиум, состоявшийся в июне 1998 года в Риме «Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве» [137], на котором предложена система физических, химических, механических и реологических методов исследования процессов структурообразования в БПВ и свойств битумополимерных вяжущих, а также приведены сведения по специальным битумам, битумополимерным эмульсиям, волокнам и бетонам на основе модифицированных битумов.

Данные, приведенные в материалах Римского «Международного симпозиума» а также в работах отечественных исследователей [141, 143, 169, 173 – 176, 214], являются той методологической основой, которая позволяет формулировать требования к нефтяным дорожным битумам, как к модифицируемой среде, и полимеру-модификатору; определять критерии, характеризующие совместимость компонентов БПВ; изучать процессы структурообразования в битумополимерных вяжущих и устанавливать оптимальные концентрационные соотношения в системе «битум-полимер»; прогнозировать поведение асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов на основе данных о свойствах БПВ.

1.4 Современные представления о влиянии активации межфазного контакта в системе «органическое вяжущее – поверхность минерального порошка» на свойства бетонов на органических вяжущих

Взаимодействие минеральных материалов и органических вяжущих является важнейшим элементом структурообразования в бетонах на органических вяжущих, так как оно, при прочих равных условиях, определяет прочность и деформативность асфальтобетонов при эксплуатационных температурах, способность их противостоять изменяющемуся влажностному режиму и старению

С целью повышения энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз в композиционных строительных материалах поверхность минеральных материалов подвергают активации, используя для этого следующие способы: термические [220 – 224] (термическая обработка минеральных материалов при 300-400°C приводит к дегидратации минералов, увеличению шероховатости поверхности; следствием этого является рост сорбционной емкости минеральных материалов, что сказывается на повышении прочности и коррозионной стойкости композиционного материала); механические [225 – 227] (при интенсивном измельчении минеральных порошков, например, в дезинтеграторах [225] разрушение частиц происходит преимущественно по границам скопления примесей и спайности, поэтому поверхности новых частичек обогащаются примесями, дефектами, реакционноспособными радикалами, свободными валентностями); физико-химические [227 – 229] (гидрофобизация поверхности минеральных материалов с помощью малых доз органических веществ нефти, битума, дегтей, олигомеров, ПАВ, осуществляемая из раствора при нагреве компонентов асфальтобетона или переводом активатора в газовое состояние с последующей конденсацией на поверхности минеральных материалов. Это обеспечивает молекулярное сродство взаимодействующих компонентов на поверхности раздела фаз, например, «органическое вяжущее – минеральный порошок»); механо-химические [230 – 232] (интенсивное диспергирование минерального материала в среде ПАВ, олигомеров, органических вяжущих, полимеров; при механохимической активации возникают реакционноспособные новые поверхности минеральных материалов и радикалы – сорбенты, что приводит к созданию на минеральных частицах первичного контактного слоя высокоструктурированного органического вяжущего, изменяющего свойства, прежде всего, минерального порошка и получаемых с его использованием бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности); электрофизические [163, 233 – 235] (контактная электризация, электризация при разбрызгивании, трибоэлектризация и др. При этом регулируется полярность, заряд, концентрация активных центров в объеме и на поверхности

высокодисперсных компонентов композиционных материалов, происходит разделение зарядов на поверхности раздела фаз).

Установлено, что наиболее эффективным способом активации поверхности минеральных материалов бетонов на органических вяжущих является механохимический [236 – 238]. Важнейшими актами, сопровождающими механохимические процессы при диспергировании минеральных материалов в среде реакционноспособных веществ, являются: возникновение свободных радикалов, изменение поверхностных слоев (аморфизация) и их электризация [190, 236 – 238]. Этот способ хорошо вписывается в технологию производства смесей, на органических вяжущих, способствует увеличению удельной поверхности минеральных порошков и сохранению ее в процессе хранения, транспортирования и производства бетонных смесей.

Сопоставление свойств неактивированного (известнякового) минерального порошка и активированного (активатор – смесь 2,4 % железной соли органической кислоты и 2,4 % битума БН-III-V к массе МП) показывает, что активированный МП отличается от известнякового МП более низкой пористостью $P_0 = 23,3 \%$ против 35,4 % неактивированного и меньшей скоростью капиллярного водонасыщения 0,011 мм/мин против 1,13 мм/мин [49]. Асфальтобетон на активированном МП характеризуется меньшим расходом органического вяжущего 4,5 м.ч., чем асфальтобетонная смесь на неактивированном 6,7 м.ч. Предел прочности его при сжатии при 50°C существенно повышается $R_{50} = 3,3$ МПа против 2,3 МПа. Устойчивость асфальтобетона с использованием активированного минерального порошка, определенная методом Маршалла, составляет 860 кгс, в то время как у асфальтобетона на неактивированном известняковом минеральном порошке – 530 кгс.

Механохимическая прививка растворов полимеров (карбоксилатные латексы марок СКД – 1 м и СКД-1-6, водные дисперсии резины с различными стабилизаторами, композиции резиновых дисперсий и битума) к поверхности минеральных материалов приводит к повышению прочности асфальтобетонов

при высоких температурах, повышает их вязкость, что обеспечивает повышенную термостабильность асфальтобетона. Например, применение активированного минерального порошка (активирующая смесь «битум + дисперсия резины» 1 : 1) в составе асфальтобетона приводит к росту предела прочности при сжатии при 50°С от 0,9 МПа до 1,5 МПа, коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении от 0,55 до 0,73 и коэффициента морозостойкости после 15 циклов попеременного замораживания-оттаивания от 0,56 до 0,63 [235].

При этом, вероятно, как следует из вышеизложенного наиболее эффективными активаторами окажутся эпоксидные олигомеры или полимерсодержащие отходы их производства, как это показано в работах [238 – 240].

Это позволит по аналогии с дегтеполимербетонами с комплексно-модифицированной микроструктурой использовать в качестве минерального порошка – многотоннажные отходы сталепроволочно-канатных заводов – шламы нейтрализации травильных растворов [240].

В то же время, как следует из литературных источников, отсутствуют данные о физико-химической модели комплексно-модифицированного асфальтополимер-вяжущего вещества, представленного битумополимерным вяжущим с использованием реакционноспособного термопласта Элвалой АМ и минеральным порошком, в частности, шламом нейтрализации травильных растворов, поверхность которого активирована ПОЭС; не изучены начальные процессы взаимодействия в системах : «битум – Элвалой АМ», «битумополимерное вяжущее – МП, активированный олигомером»; не исследованы процессы структурообразования в системе «битум, модифицированный Элвалой АМ-МП, активированный ПОЭС»; не изученными являются технологические свойства асфальтополимербетонных смесей и деформационно-прочностные характеристики асфальтобетона с комплексно-модифицированной микроструктурой.

1.5 Литые асфальтополимербетонные смеси и модифицированные аналоги для строительства и ремонта покрытий нежестких дорожных одежд

Покрытия из литого асфальтобетона в большей степени, чем другие виды асфальтобетонных покрытий характеризуются высокой устойчивостью к воздействию динамических нагрузок автотранспортных средств, обладают долговременной прочностью и коррозионной устойчивостью [241 – 251].

В историческом аспекте (30^{ые} годы XX столетия – 2017 год) для обеспечения прочности и деформативности литого асфальтобетона в связи с повышенным содержанием в его составе асфальтовяжущего вещества большое внимание уделялось качеству органического вяжущего и минеральных составляющих. В настоящее время разработаны нормативные документы и сформулированы требования к составам, технологии производства, строительства и ремонта покрытий нежестких дорожных одежд, которые в обобщенном виде являются следующими [241 – 251]; для производства литой асфальтобетонной смеси используют мелкий щебень с максимальным размером зерен 10 и 15 мм (щебенистый бетон); содержание щебня в смеси может достигать до 45 – 50 % при механизированной укладке и до 20 – 30 % при ручной укладке (при небольших объемах ремонтных работ). В качестве органических вяжущих используют вязкие битумы марок БНД 40/60 (с температурой размягчения выше 55°C) и природный асфальт, который поступает в виде брикетов массой 20 – 32 кг с содержанием битума 12 – 15 %.

Состав минеральной части рассчитывают по кривым плотных смесей с коэффициентом сбега $K = 0,8 - 0,9$. Литые асфальтобетонные смеси содержат 20 – 25 % асфальтовяжущего вещества при отношении массовых долей минерального порошка к битуму МП/Б = 2 – 2,5 [241 – 244].

В Германии применяют литые смеси следующего состава: минеральный порошок 20 – 25 %; битум с пенетрацией 20/45 градусов 6,5 – 9 %; щебень с размером фракции 2 – 8 мм или 2 – 12 мм 40 – 45 % и песок 25 – 30 % (Берлинский рецепт) [241].

Литые асфальтобетоны, используемые в Венгрии, характеризуются более высоким содержанием минерального порошка до 28 % и несколько меньшим содержанием щебня до 40 %. Битумы имеют температуру размягчения 67 – 72°C. Такие литые асфальтобетонные смеси используют в основном для строительства дорожных покрытий на автомагистралях и скоростных дорогах со значительной интенсивностью движения [241].

Литые асфальтобетонные смеси готовят в передвижных смесителях с большими лопастными мешалками, а также в обычных смесителях с принудительным перемешиванием смеси. Например, фирма «Wibau» (Германия) выпускает специальные смесители с вертикально расположенным валом, на котором укреплены приспособления (в виде косорасположенных перфорированных шайб), способствующие интенсификации перемешивания смеси. Производительность таких специальных смесителей, несмотря на большой объем мешалок (от 2000 до 4000 кг) небольшая: от 8 до 24 т/ч. Это связано с тщательным перемешиванием литых асфальтобетонных смесей.

Литые асфальтобетонные смеси транспортируются в специальных миксерах, снабженными приспособлениями для подогрева и дополнительного перемешивания смеси во время движения (чтобы избежать расслаивания смеси), например, многоцелевой термос-миксер ОРД-1023 (завод изготовитель «Кредмаш») вместимостью 4,5 т.

Доставленная к месту производства работ литая асфальтобетонная смесь выгружается в специальный асфальтоукладчик. Наиболее совершенны асфальтоукладчики фирмы «Voegele», например Super 82 GAF, Super 142 GAF, Super 1502 GAF, и специальный укладочный комплект GADE 1 – с колесно-рельсовой ходовой частью, GADF 11 – на гусеничном ходу с автоматическим управлением движения и следящей системой контроля продольного и поперечного профилей дороги, контроля регулирования раздвижного бруса, GADF 111 – на гусеничном ходу и двух укомплектованных (расположенных за гусеницами) небольших укладочных агрегатов [250].

Технические требования к качеству литого асфальтобетона в зависимости от типа следующие [247]: пористость минерального остова, % по объему, не более 20 – 22; водонасыщение, % от объема, не более 0,5 – 7,0 %; предел прочности при сжатии (МПа) при температуре 50°C, не менее 0,7 – 1,0; подвижность смеси при 200°C, не менее 25 – 30 мм; глубина вдавливания штампа при температуре 40°C, в пределах 1 – 10 мм; предел прочности при растяжении при изгибе при температуре 0°C, не менее 5,5 – 6,5 МПа; модуль упругости при температуре 0°C, не более 7 – 9 ГПа.

Литые асфальтобетонные смеси в сравнении с традиционным горячими асфальтобетонными смесями имеют ряд существенных преимуществ, а именно: такие смеси можно укладывать как на больших площадках, так и на малых, а также в местах недоступных для уплотнения катками. Поскольку смесь не нуждается в уплотнении, она идеально пригодна для укладки вручную и нанесения на геометрически сложные поверхности. Обработка краев и дна ремонтируемой карты покрытия битумом не требуется. Укладка смеси допускается на влажную поверхность и при температуре окружающей среды до минус 20°C (обычную асфальтобетонную смесь необходимо укладывать при среднесуточной температуре окружающей среды, не ниже +5 ... +10°C). Литая асфальтобетонная смесь в момент ее укладки имеет температуру 200°C и обладает высокой подвижностью. Она прогревает, высушивает, нивелирует края и дно ремонтируемого участка дороги. В результате чего, без использования катков достигается прочное сцепление старого и нового асфальтобетона, а также ровная поверхность дорожного покрытия. Для обеспечения необходимой шероховатости отремонтированного участка покрытия, с целью повышения коэффициента сцепления колеса автомобиля с поверхностью покрытия на его поверхности распределяется мелкий щебень (целесообразно распределить черный щебень) и прикатывается. После охлаждения слой литого асфальтобетона характеризуется повышенной водонепроницаемостью, износоустойчивостью, устойчивостью к деформациям и не нуждается в текущем ремонте в течение 10 лет. Применение литого асфальтобетона дает существенный экономический эффект вследствие

увеличения продолжительности службы отремонтированного участка автомобильной дороги в 3 – 4 раза, снижения себестоимости работ на 30 – 50 % при устройстве покрытия, повышения производительности труда на 150 – 200 % и снижения эксплуатационных расходов на 60 – 80 % [243, 246].

Таким образом, с помощью литых асфальтобетонных смесей практически в любое время года и без привлечения значительных трудовых, материальных и финансовых ресурсов можно : быстро ликвидировать и предотвратить повторное образование трещин на дорожных покрытиях; восстанавливать и упрочнять кромки существующего покрытия; картами ремонтировать покрытия дорог, трамвайных путей, железнодорожных переездов, разрушения у люков подземных коммуникаций; устраивать транспортную гидроизоляцию на мостах и кровельные покрытия на плоских крышах жилых и производственных зданий и сооружений; устраивать стойкое к солям и др. агрессивным средам безискровое покрытие паркингов, складских помещений, производственных цехов.

Но литые асфальтобетоны с малым содержанием щебня характеризуются пониженной сдвигоустойчивостью. С целью повышения сдвигоустойчивость используют битумы повышенной твердости, что часто приводит к образованию на покрытиях из литого асфальтобетона трещин. При воздействии высоких температур на таких покрытиях могут возникать вздутия. Такие деформации часто наблюдаются при устройстве покрытия из литых асфальтобетонных смесей на цементобетонном основании или на влажном и плотном промежуточном слое. Наблюдается деформирование таких покрытий на пористом дорожном основании. В то же время процесс производства литых асфальтобетонных смесей характеризуется высокой энергоемкостью, так как температура их приготовления составляет 215 – 230°C [244 – 250].

Для снижения температуры производства литой асфальтобетонной смеси ее модифицируют технической серой. В результате снижается температура производства смеси с 230°C до 150°C и сокращается расход битума в смеси, так как сера при высокой температуре является разжижителем и обладает высокими

адгезионными свойствами. Во Франции используют литые асфальтобетонные смеси, содержащие 23 % минерального порошка и 30 % серы. В качестве битума использует органическое вяжущее БНД 80/100 и минеральный материал с размерами частиц 0,1 – 6 мм [249 – 250].

Для повышения трещиностойкости и усталостной долговечности используют литые асфальтополимербетонные смеси. Наиболее эффективными полимерами – модификаторами нефтяных дорожных битумов является трехблочный полимер бутадиена и стирола стирол-бутадиен-стирол (SBS).

Наиболее радикальным способом повышения качества литых асфальтополимербетонных смесей является производство полимерноармированных асфальтобетонов, упрочненных волокнами или нитевидными кристаллами [254 – 255]. Дисперсное армирование бетонов позволяет повысить прочность макро- и микроструктуры литого асфальтополимербетона, повысить вязкость и усталостную долговечность покрытия из литой асфальтобетонной смеси.

При растягивающих напряжениях, в результате сцепления дисперсно-волокнистых частиц с органическим вяжущим и минеральными частицами асфальтобетона, в последнем возникают местные поля напряжений, взаимодействие которых создает в асфальтобетоне сложное напряженное состояние, сглаживает концентрации напряжений у концов трещин, повышает сцепление частиц бетона вследствие развитой поверхности и упрочняет структуру бетона. В результате повышается предельная растяжимость асфальтобетона и процесс трещинообразования становится равномерным (изотропным) и энергоемким [254 – 256].

Сочетание в композиционном материале частиц с различными упруго-прочностными характеристиками позволяет повысить модуль упругости и предел выносливости, ударную вязкость и предел прочности при сжатии. Создание полиматричных систем или комбинированных структур одно из оригинальных и перспективных направлений регулирования свойств композиционных материалов [254 – 256].

Для получения оптимальных полимерно-армированных асфальтобетонов целесообразно использовать рациональное сочетание микро- и макроармирующих частиц различных видов. Будучи соизмеримыми, по своим параметрам $d = 0,1 - 0,001$ мм, $\ell = 0,5 - 2,0$ мм с размерами зародышевых трещин и самих агрегатов, микроарматура равномерно распределяется в асфальтовяжущем, имея при этом произвольную пространственную ориентацию.

Высокие значения отношения ℓ / d до 100 и произвольная ориентация по объему позволяют микроармирующим элементам эффективно воспринимать в любом направлении растягивающие напряжения, возникающие в матрице при температурных перепадах. При охлаждении асфальтобетона, микроармирующие добавки охватывают температурные микротрещины со всех сторон, препятствуют их развитию и слиянию в макротрещины [255].

Практическим опытом реализации выше приведенных положений являются литые асфальтобетоны повышенной сдвигоустойчивости, модифицированные резинокарбонатосодержащим термоэластопластом (РТЭП) [255, 258]. РТЭП представляют собой гранулы из резиносодержащего термоэластопласта с тонкодисперсным наполнителем (карбонатом кальция и серой). При объединении РТЭП с битумом при температуре $160 - 170^{\circ}\text{C}$ в течение 10 – 15 минут термопластичная составляющая РТЭП расплавляется в органическом вяжущем, а резиновая и карбонатсодержащая часть выступает в роли армирующего компонента в образующемся полимернобитумном вяжущем. В этих условиях резиновая составляющая РТЭП набухает в битуме и, совместно, с наполнителем – карбонатом кальция образует дисперсную фазу, обладающую армирующими свойствами.

При охлаждении образуется смешанная интерполимерная структура резинополимерного вяжущего с взаимопроникающими микроструктурами из полимерной добавки и органического вяжущего. Модификация битума БНД 40/60 РТЭП (6 % по массе) расширяет интервал пластичности на 5°C , обеспечивает полимербитумному вяжущему эластичность $\mathcal{E} = 82$ %. Предел прочности

модифицированного литого асфальтобетона в сравнении с немодифицированным при 50°C возрастает на 10 – 15 %, предел прочности на сдвиг при 60°C на 10 – 25 %.

В то же время следует отметить, что модификация литого асфальтобетона РТЭП приводит к не очень существенному повышению деформационно-прочностных характеристик бетона.

1.7 Задачи исследований

- сформулировать теоретические положения получения составов бетонов на органических вяжущих с комплексно-модифицированной структурой повышенной долговечности;
- изучить химико-минералогический состав и физико-химические свойства полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол, шлама нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов;
- установить оптимальные температурно-временные режимы производства и концентрационные соотношения компонентов в комплексно-модифицированных асфальтовяжущих и в асфальтополимербетонных смесях;
- определить оптимальные температурные режимы укладки и уплотнения комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей, деформационно-прочностные характеристики и атмосферную стойкость асфальтобетонов с комплексно-модифицированной структурой;
- разработать нормативные документы (ТУ, рекомендации по производству и применению комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности). Выполнить опытно-производственную апробацию комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве. Дать обоснование целесообразности применения модифицированных горячих, литых, щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей для строительства покрытий и конструктивных слоев нежестких дорожных одежд.

На рисунке 1.3. приведена блок-схема теоретических и экспериментальных исследований.



Рисунок 1.3. Блок – схема теоретических и экспериментальных исследований

Выводы по разделу 1

1. Анализ работ Н. Н. Иванова, М. И. Волкова, И. А. Рыбьева, Л. Б. Гезенцвея, Н. В. Горелышева, Г. К. Сюньи, Б. И. Ладыгина, В. А. Золотарева, Ю. И. Калгина, Э. В. Котлярского, Б. С. Радовского, Б. Ф. Соколова, В. А. Смирнова, J. Novak, G. D. Love, K. H. Weise, M. Duries и др. свидетельствует о том, что асфальтобетон является сложным полидисперсным многофазовым композиционным материалом с коагуляционным типом контактов, который в зависимости от температуры, времени действия, интенсивности нагрузки и вида напряженного состояния в процессе эксплуатации проявляет свойства вязкопластических, изотропных и нелинейно-деформируемых материалов.

2. Интегральными характеристиками асфальтобетонного покрытия, определяющими его долговечность, являются: деформационный критерий сдвигоустойчивости; температура стеклования, определяемая как $R_{\max} = f(T)$ (где R_{\max} – максимальное значение предела прочности на изгиб при растяжении, T – температура испытания), и область стеклования, определяемая из зависимости $\lg E^* = f(T)$ (где E^* – динамический модуль упругости), когда значение модуля упругости достигает 10^4 МПа; коэффициенты водостойкости при длительном водонасыщении и морозостойкости с учетом пульсирующих гидродинамических давлений на асфальтобетон; коэффициент износа покрытия дорожной одежды; критерий устойчивости материала против действия термоокислительных факторов – коэффициент воздуходоступности и критическая потеря в асфальтобетонном покрытии битума; допускаемый упругий прогиб, напряжение сдвига в подстилающем грунте и слабосвязанных материалах конструктивных слоев, прочность слоев из монолитных материалов на растяжение при изгибе с введением динамического коэффициента к статической нагрузке и коэффициента усталости материала.

3. Характерной особенностью бетонов на органических вяжущих является существенная зависимость их свойств от качества применяемого органического вяжущего и интенсивности процессов взаимодействия на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал». Низкая долговечность

асфальтобетона в покрытии дорожной одежды обусловлена неудовлетворительной деформативностью (температура стеклования горячих асфальтобетонов $T_{ст} = -20 \dots -10^{\circ}\text{C}$) и сдвигоустойчивостью; низкими значениями водостойкости и морозостойкости (коэффициент длительной водостойкости $K_{вд} = 0,6 - 0,8$); склонностью к интенсивному старению.

4. На основании фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований направленного регулирования структуры композиционных материалов с коагуляционным типом контактов, выполненных научными школами под руководством П. А. Ребиндера, Ю. С. Липатова, А. Б. Таубмана, М. И. Волкова, Л. Б. Гезенцева, В. А. Золотарева, Ю. И. Калгина, А. С. Колбановской, Э. В. Котлярского, И. А. Рыбьева, В. И. Соломатова, Г. К. Сюньи, В. В. Ядыкиной, В. И. Братчуна и др. можно считать, что одним из эффективных способов регулирования адгезионно-когезионных свойств нефтяных дорожных битумов, обеспечивающих эластичность асфальтовяжущего вещества и прочную связь на поверхности раздела фаз «органическое вяжущее – минеральный материал» является комплексное воздействие на микроструктуру асфальтобетона модификацией нефтяного дорожного битума бутадиенметилстирольным каучуком совместно с технической серой, а также этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 и активацией поверхности минеральных материалов олигомерами или полимерами, содержащими функциональные группы, например, полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол, бутадиенметилстирольным каучуком, этиленглицидилакрилатом.

5. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что битумополимерные вяжущие с использованием бутадиенметилстирольного каучука, а также этиленглицидилакрилата в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 и асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой не исследованы как физико-химические системы. Не разработаны теоретические положения направленного регулирования качества асфальтополимервяжущего вещества с комплексно-модифицированной структурой; отсутствуют исследования физико-химических процессов взаимодействия на

поверхности раздела фаз «битумополимерное вяжущее – активированный минеральный порошок»; не изучены деформационно-прочностные характеристики и атмосферная стойкость асфальтополимербетонов с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой.

РАЗДЕЛ 2

ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУР КОМПЛЕКСНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОРОЖНЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ

2.1 Методологические принципы получения комплексно-модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности

Современные представления об условиях работы асфальтобетонов в покрытиях нежестких дорожных одежд, о составе и структуре нефтяных дорожных битумов, закономерностях структурообразования в концентрированных растворах полимеров, наполненных полимерных системах, битумо- и полимербитумных вяжущих, асфальтовяжущих веществах и асфальтобетонах, и использование системного анализа [257 – 312] позволили: разработать конструктивно-функциональную схему асфальтобетона как открытой системы; обосновать способы направленного регулирования структуры асфальтобетона, например, микро-, мезо- и макроструктур; разработать концептуальные физико-химические модели формирования оптимальных структур асфальтовяжущих веществ, обеспечивающих повышенную долговечность дорожного асфальтобетона в условиях эксплуатации; оптимизировать составы и структуры систем: «битум – бутадиенметилстирольный каучук – техническая сера»; «битум – этиленглицидил-акрилат – шлам нейтрализации травильных растворов, активированный полимер-содержащим отходом производства эпоксидных смол».

Функционально-физический анализ дорожного асфальтобетона в виде ориентированного графа (вершины – элементы асфальтобетона и объекты окружающей среды, ребра функции элементов (таблица 2.1, рисунок 2.1) показывает, что свойства асфальтобетона определяются, в первую очередь, качеством матрицы, представленной органическим вяжущим (ОВ) и минеральным порошком (МП).

Таблица 2.1 – Анализ функций асфальтобетонов в покрытии нежесткой дорожной одежды

Элемент		Функции	
Обозначение	Наименование	Обозначение	Описание
1	2	3	4
E_1	Щебень	Φ_1	Выполняет в асфальтобетоне роль высокопрочного структурообразующего компонента, заполняющего наибольший объем бетона
E_2	Песок	Φ_2	Заполняет основной объем пустот щебеночного каркаса. Повышает удобоукладываемость асфальтобетонной смеси (способствует переводу трения скольжения в трение качения). Снижает напряжение в монолите при укатке смеси.
E_3	Минеральный порошок	Φ_3	Структурирует нефтяной дорожный битум. Увеличивает поверхность контактирования между зернами песка и щебня. Уменьшает тепловое расширение битума и скольжение при торможении транспорта. Повышает адгезионные и механические свойства битума. Увеличивает плотность минеральной смеси и асфальтобетона.
E_4	Нефтяной дорожный битум	Φ_4	Формирует непрерывную матрицу в асфальтобетоне. Выполняет роль вяжущего вещества. Придает гидрофобность бетону. Обеспечивает химическую стойкость асфальтобетона.
$E_1 \cdot E_2$	Смесь щебня и песка	$\Phi_1 \cdot \Phi_2$	Обеспечивает заполнение объема монолита. Воспринимает механические и тепловые напряжения в покрытии с последующей передачей их основанию или нижележащему конструктивному слою.
$E_3 \cdot E_4$	Смесь минерального порошка и нефтяного дорожного битума	$\Phi_3 \cdot \Phi_4$	Формирует структурированную непрерывную матрицу в асфальтобетоне. Повышает плотность, водоустойчивость, морозостойкость и прочность асфальтобетона в области высоких положительных температур.
$E_1 \cdot E_2 \cdot E_3 \cdot E_4$	Асфальтобетон – композиционный материал, полученный уплотнением ($K_y \geq 0,99$) при оптимальной температуре рационально подобранной смеси из щебня, песка, минерального порошка и нефтяного дорожного битума и перемешанной до однородного состояния ($K_{\text{вар.}}$ содержания ключевого компонента $< 7 \%$).	$\Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 \cdot \Phi_4$	Обеспечивает сдвигоустойчивость, трещиностойкость, усталостную долговечность, морозостойкость, водостойкость, атмосферостойкость стабильность верхнего слоя дорожной одежды.

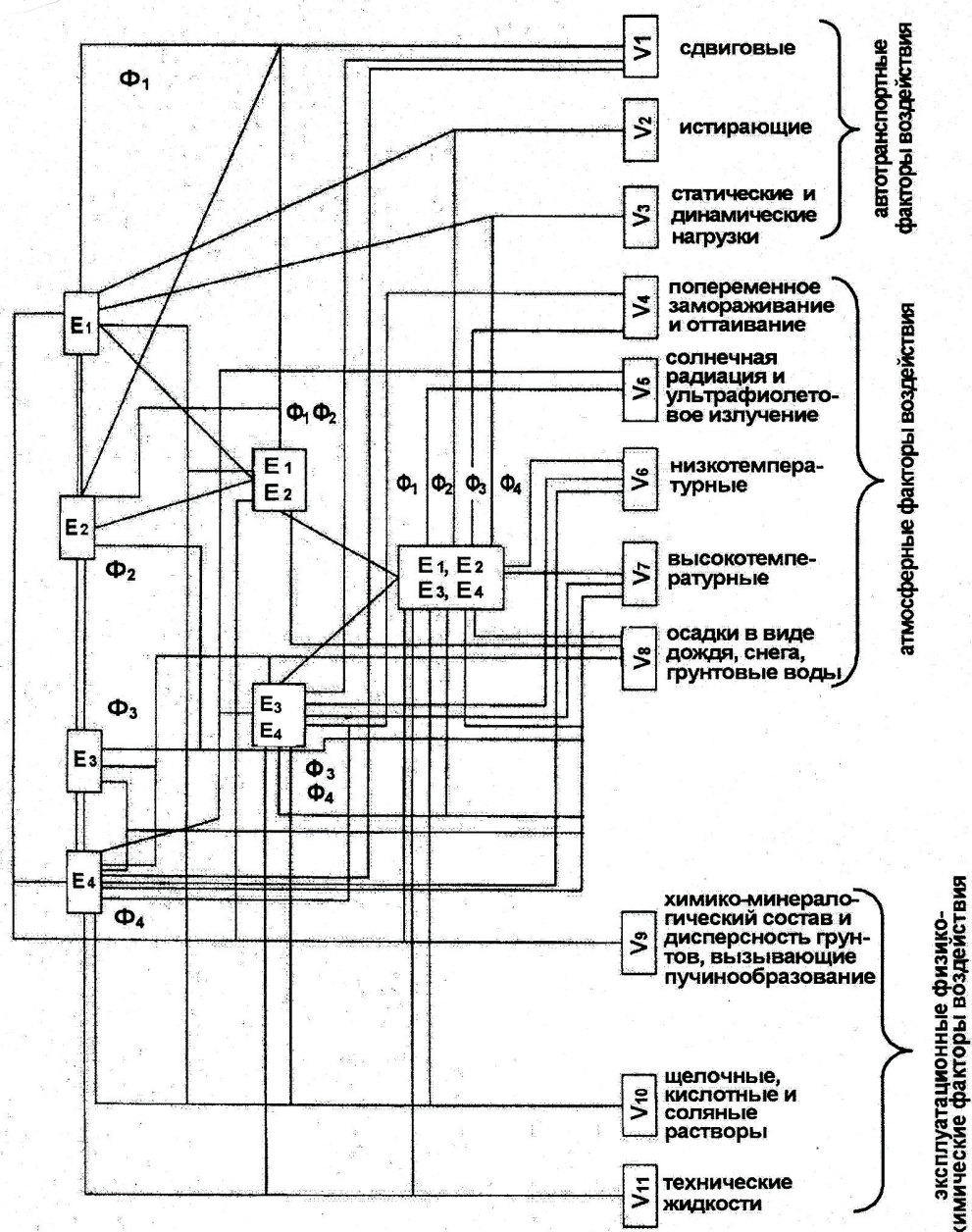


Рисунок 2.1 – Конструктивно-функциональная схема асфальтобетона: E_1 , E_2 , E_3 , E_4 – элементы асфальтобетона – щебень, песок, минеральный порошок и нефтяной до-рожный битум соответственно; объекты воздействия на асфальтобетон в покрытии внешней среды; V_1 – сдвиговые, V_2 – истирающие, V_3 – статические и динамические нагрузки, V_4 – попеременное замораживание – оттаивание, V_5 – солнечная радиация и ультрафиолетовое облучение, V_6 , V_7 – низкотемпературные и высоко-температурные воздействия соответственно, V_8 – осадки в виде дождя, снега, грунтовые воды, V_9 – химико-минералогический состав и дисперсность грунтов, вызывающие пучинообразование, V_{10} – щелочные, кислотные и соляные растворы, V_{11} – технические жидкости; Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 , и Φ_4 – функции (реакции) элементов на действие окружающей среды

При этом, получение асфальтобетона с заданной структурой и свойствами достигается при оптимальном количественном соотношении между микро-, мезо- и макроструктурами, а именно: при проектировании долговечных асфальтобетонов необходимо создать устойчивый пространственный каркас, деформационно-релаксирующее с высокими адгезионно-когезионными свойствами асфальто-вяжущее вещество, а объем остаточных пор в бетоне должен быть минимальным.

Для получения сдвигоустойчивого бетона следует проектировать II тип макроструктуры асфальтобетона (поровая), который позволит эффективно использовать как свойства пленок органического вяжущего, разделяющих полидисперсные минеральные частицы, так и пространственного каркаса, образованного зернами щебня и способствующего повышению сдвигоустойчивости за счет увеличения плоскостей скольжения и их шероховатости (достигаются максимальные значения модуля деформации, предела прочности, внутреннего трения и зацепления, исследования В. А. Золотарева [7]).

При качественных компонентах и оптимальной структуры бетона наиболее целесообразным способом управления структурообразованием асфальтобетона является физико-химическая модификация «объемного» и «структурированного» органического вяжущего полимерными добавками (битума термоэластопластами и реакционноспособными терполимерами, и комплексными добавками (полимер + активный дисперсный наполнитель, катализатор отверждения терполимера), а также повышение энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз (ПРФ) «органическое вяжущее – минеральный порошок», активированный олигомером, который содержит функциональные группы (карбамидоформальдегидная смола (КФ-МТ), полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол (ПОЭС) и др., или растворами полимеров, например, СКМС-30, Элвалой АМ и др.

Необходимым условием эффективного влияния полимера на свойства органических вяжущих являются совместимость этих компонентов, которая определяется прежде всего способностью полимера растворяться в вяжущем до молекулярного и надмолекулярного уровня. Только при этом условии можно получить

существенное улучшение структуры и свойств органических вяжущих (например, равенство параметров растворимости полимера и дисперсионной среды органического вяжущего). Оптимальные температурно-временные режимы совмещения полимера и нефтяного битума должны обеспечить растворение полимера в битуме без деструкции последнего при достижении максимального значения битумополимерным вяжущим значений эластичности.

Макромолекулы полимера в среде органического вяжущего должны обладать склонностью к ассоциации. Такими могут быть высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе функциональные группы (NH, OH, CCl и др.), например, этиленглицидилакрилат. Это позволит при минимальном содержании полимера в битуме сформировать термофлуктуационную пространственную сетку, прочность которой будет определяться прочностью связей в узлах сетки (даже при повышенных температурах) и числом узлов, а эластичность гибкостью цепей между ними (при низких температурах). В частности, при получении битумополимерных вяжущих полимер должен образовывать в битуме такую структурную сетку, которая сохраняет прочность при температуре не ниже 60°C, а эластичность при минимальной температуре данного дорожно-климатического района.

Структура битумополимерных вяжущих (БПВ) должна характеризоваться оптимальным сочетанием измененной полимером дисперсионной среды органического вяжущего и структурно-механическими характеристиками дисперсий дисперсной фазы органического вяжущего. Для этого ОВ должно иметь оптимально-структурированную среду (нефтяной дорожный битум III структурно-реологического типа).

Структурная сетка полимера должна сформироваться в ОВ после окончания уплотнения асфальтобетонной смеси или обратимо разрушаться при критических напряжениях.

Введение полимера в ОВ должно повышать или не понижать его адгезию к поверхности минеральных материалов.

БПВ при хранении в битумоварочных котлах при технологических температурах должно быть термостабильным и кинетически термоустойчивым.

При модификации маловязких ОВ вместе с полимерами необходимо вводить структурирующие добавки (техническая сера, активный наполнитель). Дисперсный наполнитель должен хорошо смачиваться битумополимерной средой. Это будет способствовать более равномерному распределению его в объеме ОВ. Для обеспечения седиментационной устойчивости наполненного БПВ плотность структурирующей добавки должна быть сопоставима с плотностью модифицируемого (битумополимерного) вяжущего. Наполнитель должен содержать полярные и даже реакционноспособные группы, способствующие упрочнению связи на ПРФ «органическое вяжущее – наполнитель». Введение оптимальной концентрации дисперсного наполнителя в БПВ приведет к увеличению общей степени структурированности системы, так как часть раствора полимера перейдет в двумерное состояние с повышенными механическими свойствами. По мере увеличения концентрации наполнителя или уменьшения размера его частиц сформируются коагуляционные структуры из частиц наполнителя и асфальтенов битумов через прослойки пластифицированного полимера. В битумополимерном вяжущем должна сформироваться трехмерная сопряженная сетка, которая обеспечит заданные технологические свойства асфальтобетонных смесей и структурно-механические характеристики комплексно-модифицированного асфальтобетона.

Решающее значение для формирования физико-механических свойств композиционных материалов имеют состояние и свойства граничных слоев на поверхности раздела фаз.

Согласно предложенной концептуальной модели (рисунок 2.2.), поверхностная активация растворами олигомеров или полимеров поверхности минерального порошка (МП) приведет к лучшему совмещению активированного МП с модифицированным органическим вяжущим (при правильном подборе активатора и модификатора), например с битумополимерным, что обеспечит полное смачивание ее модифицированным органическим вяжущим. В результате межмолекулярных взаимодействий и диффузионных процессов на границе раздела фаз «активированный МП – модифицированное вяжущее» образуется структурно-прочный слой, обеспечивающий высокую адгезионную прочность на ПРФ асфальтобетона.

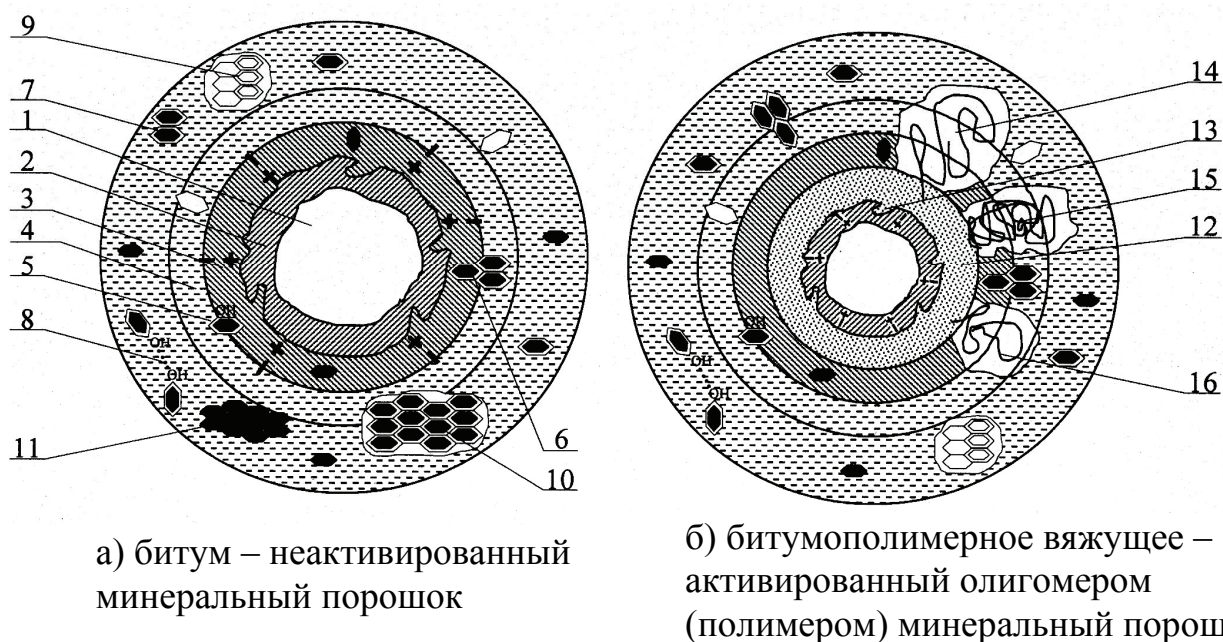


Рисунок 2.2 – Предполагаемая схема формирования межфазного контактного слоя в системе «битумополимерное вяжущее – активированный олигомером (полимером) минеральный порошок»: 1 – частица минерального порошка; 2, 3, 4 – структурированный, диффузный и объемный слои вяжущего соответственно; 5 – полярное вещество битума; 6 – асфальтены; 7 – смолы; 8 – ассоциативный комплекс; 9 – кристалл полициклического углеводорода; 10, 11 – фрагменты коагуляционной и конденсационной структур; 12 – слой олигомера (полимера) – активатора поверхности МП; 13 – пора, заполненная олигомером; 14 – фрагмент полимерной сетки; 15, 16 – фрагменты структур с аутогезионными взаимодействиями

Модификацию битума бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 необходимо вести из раствора в углеводородных фракциях.

Можно предположить, что в этом случае при концентрации СКМС-30 2 – 3% мас. в органическом вяжущем в области эксплуатационных температур сформируется термофлуктуационная пространственная полимерная сетка (исследования Л. М. Гохмана [42]). Узлами цепей из макромолекул и надмолекулярных образований СКМС-30 являются α -метилстирольные блоки, которые объединяются между собой с понижением температуры до точки

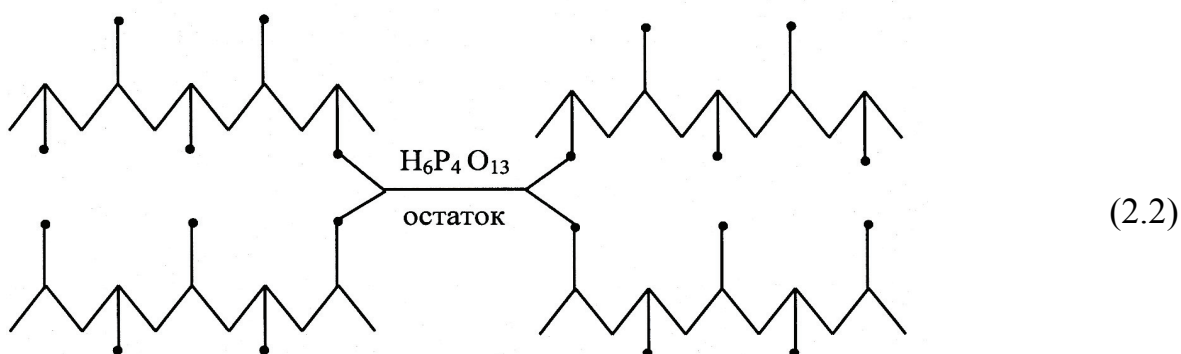
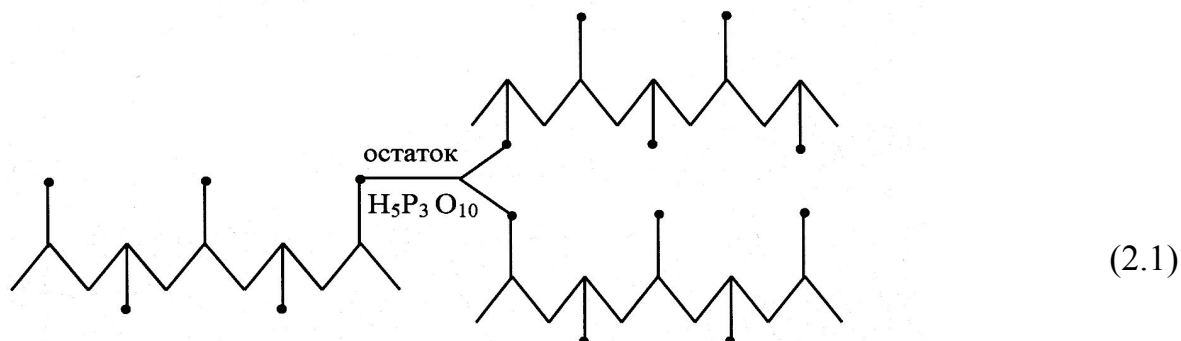
перехода полистирола в стеклообразное состояние. Прочность термофлуктуационной пространственной полимерной сетки будет определяться количеством узлов и энергией взаимодействия в них, а эластичность – кинетической гибкостью цепей между узлами сетки.

По мере увеличения концентрации элементарной серы (температура объединения битума и серы 150 – 155 °С) должно произойти увеличение общей структурированности системы в результате того, что незначительная часть серы должна принять участие в вулканизации бутадиенметилстирольного каучука (образуются преимущественно моносulfидные $\begin{array}{c} | & | & | \\ -C-S-C- \\ | & | & | \end{array}$ и поперечные полиsulfидные связи типа $\begin{array}{c} H & & H \\ | & & | \\ H-C-S_n-C-H \\ | & & | \\ H & & H \end{array}$). До 10 % мас. серы вступит в химическое взаимодействие с углеводородами битума. Произойдет –S–дегидрирование и образование асфальтеноподобных веществ. Часть серы растворится (20 – 26 % мас.). Остальная сера должна диспергироваться в битуме до коллоидного состояния. Это приведет к усилению коагуляционного структурообразования в битумополимерсерном вяжущем за счет взаимодействия частиц серы через прослойки полимера. В битумополимерсерном вяжущем возникнет трехмерная сопряженная сетка, узлами которой являются асфальтены, химически связанная сера, кристаллы серы и коллоидно-диспергированная сера.

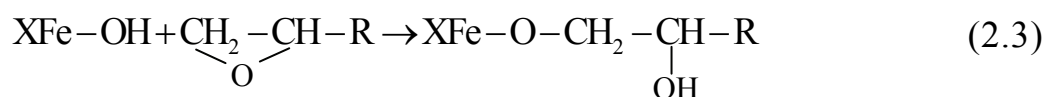
Активация поверхности минерального порошка СКМС-3 должна привести к формированию на поверхности порошка структурно-упрочненного слоя полимера, который повысит адгезию битумополимерсерного вяжущего к поверхности минерального порошка вследствие увеличения количества контактов сегментов надмолекулярных образований сополимера СКМС-30 с активными центрами олеофильной поверхности, аутогезии макромолекул СКМС-30 (рисунок 2.2). Это создаст прочную и эластичную пространственную матрицу асфальтополимерсеробетона с высокой адгезией и когезией, что и определит долговечность модифицированного асфальтобетона.

Еще более высокой структурирующей способностью в нефтяном дорожном битуме должен обладать комплекс «этиленглицидилакрилат – полифосфорная

кислота», так как при взаимодействии эпоксигрупп с полифосфорной кислотой должны образовываться как сдвоенные цепи (2.1), так и узлы (2.2) полимерной пространственной сетки.



При механоактивации шламов нейтрализации растворов травления сталепроволочно-канатных заводов полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол следует ожидать формирования на поверхности раздела фаз структурно-упрочненного контактного слоя из олигомеров и полимеров эпоксидных смол в результате дисперсионных, донорно-акцепторных, радикал-радикальных, а также хемосорбционных взаимодействий, на поверхности гидроксида железа по эпоксигруппам (2.3) :



где X – поверхность шлама;

R – остаток ЭД-16.

Структурно-упрочненный слой из надмолекулярных образований ПОЭС на поверхности шлама нейтрализации будет способствовать адгезии битумо-

При совместном дроблении гранита и этиленглицидилакрилата в первом произойдет разрыв связей Si – O связей. Новая поверхность приобретет участки с положительными и отрицательными зарядами. В этиленглицидилакрилате из-за неравномерного распределение внутренних напряжений или локализации энергии удара на отдельных участках цепи, возникнут критические напряжения и произойдёт разрыв ковалентных связей, например C–H, C–O. Образуются свободные радикалы. Возможна прививка этиленглицидилакрилата к поверхности диспергируемых минеральных материалов.

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si-OH} + -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si-O-CH}_2-\text{CH}- \\ \diagdown \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{OH} \end{array} \quad (2.4)$$

Таким образом, должна возникнуть прочная и эластичная матрица асфальто-полимербетона с высокой адгезией к структурообразующим элементам микро-, мезо- и макроструктуры. Следовательно, асфальтополимербетонные смеси с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой должны отличаться от горячих асфальтобетонных смесей более широкими температурными интервалами уплотнения и повышенной уплотняемостью. Это связано не только с меньшей температурной чувствительностью асфальтополимербетона, но и

формированием более развитых адсорбционно-сольватных слоев модифицированного вяжущего на поверхности минеральных материалов.

Повышенная уплотняемость асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной структурой должна привести к повышению количества замкнутых пор в единице объема а, следовательно, к способности противостоять агрессивному воздействию воды и растворов противогололедных веществ. Кроме того, модифицированные асфальтобетоны должны отличаться меньшей водопроницаемостью за счет более развитых пленок вяжущего, их более высокой когезии и адгезии к активированной поверхности минеральных материалов. Естественным предположить, что меньшее количество замкнутых открытых пор должно способствовать меньшему доступу кислорода к вяжущему, что обеспечит более высокую устойчивость комплексно-модифицированных асфальтополимербетонов к старению.

Компоненты комплексно-модифицированной структуры должны сорбировать бóльшую часть масел и смол и тем самым замедлить интенсивность испарения и избирательной диффузии низкомолекулярных углеводородов внутрь минеральных зерен. Кроме того, должна увеличиться энергия активации реакций поликонденсации групп веществ, составляющих битум. Все это приведет к замедлению старения покрытий автомобильных дорог, построенных из асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой.

Можно полагать, что асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой будут более устойчивы в условиях попеременного водонасыщения-высушивания и замораживания-оттаивания, что связано не только с особенностями поровой структуры бетонов, но и со спецификой напряженного состояния модифицированного асфальтобетона, вызываемого водонасыщением и высушиванием. Специфика напряженного состояния модифицированного асфальтополимербетона должна состоять в том, что циклические знакопеременные напряжения, возникающие в бетоне при периодически повторяющихся водонасыщении и оттаивании, будут носить, в

силу повышенной эластичности структурных связей, преимущественно упругий характер и соответственно вызывать, главным образом, обратимые деформации.

Асфальтобетон с комплексно-модифицированной структурой должен иметь повышенные деформативную и динамическую устойчивость в области низких эксплуатационных температур, прочность и сдвигоустойчивость – при положительных. На рисунках 2.3 – 2.5 приведены блок-схемы получения модифицированных асфальтобетонных смесей с повышенными технологическими свойствами и модифицированных касфальтобетонов повышенной долговечности.

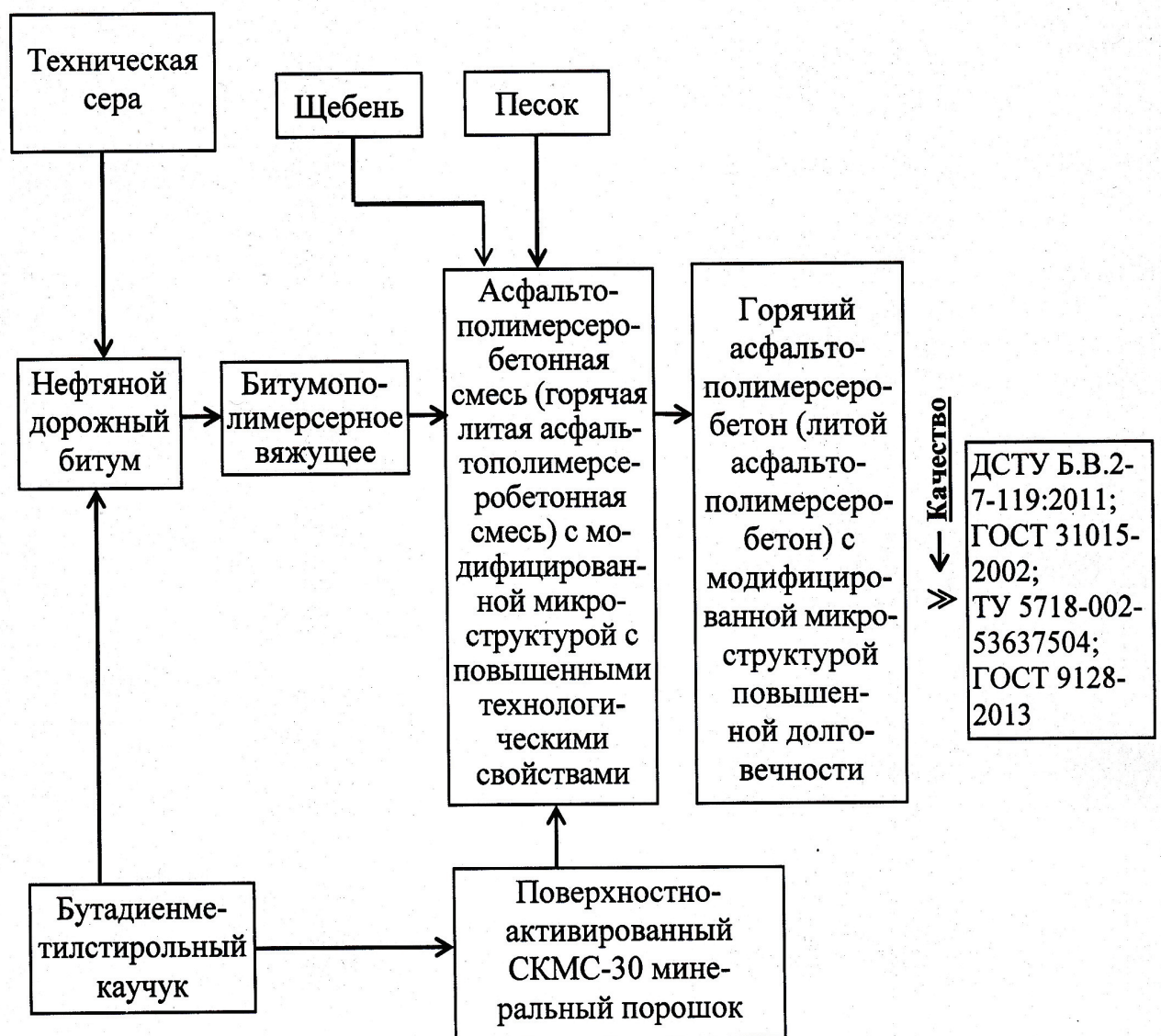


Рисунок 2.3 – Блок-схема получения горячей (литой) асфальто-полимерсеробетонной смеси с комплексно-модифицированной микроструктурой

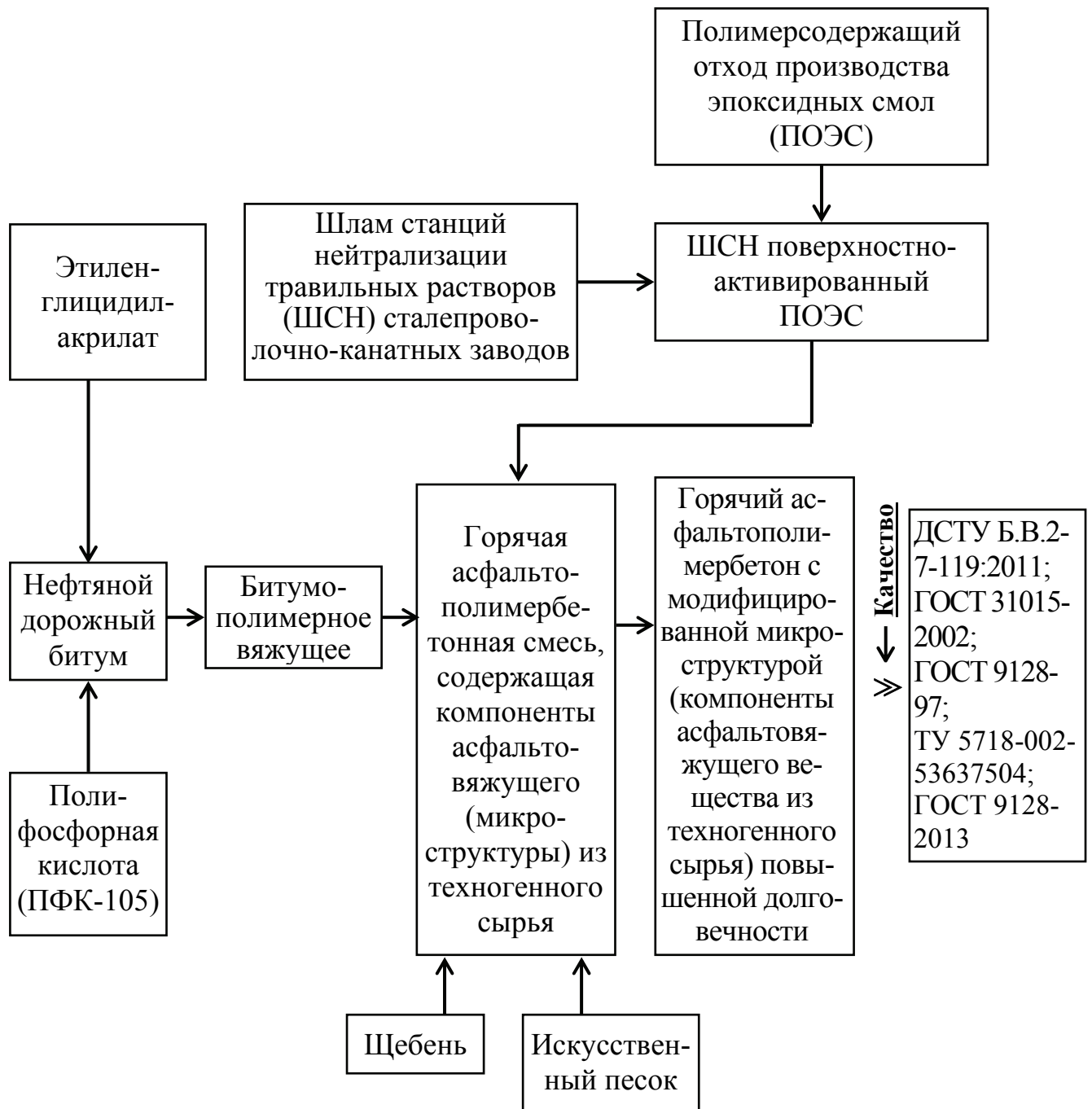


Рисунок 2.4 – Блок-схема получения горячей асфальтополимербетонной смеси с комплексно-модифицированной микроструктурой, представленной шламом станций нейтрализации, поверхностно-активированным полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол



Рисунок 2.5 – Блок-схема получения горячей асфальтополимербетонной смеси (щебеночно-мастичной) с комплексно-модифицированной структурой

2.2 Программа экспериментальных исследований

Для подтверждения сформулированных теоретических предпосылок и экспериментальной проверки способов получения модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности, изучения явлений и процессов при формировании структуры в модифицированных органических вяжущих и комплексно-модифицированных асфальтовяжущих и асфальтобетонов, оптимизации составов модифицированных нефтяных дорожных битумов и асфальтовяжущих, определения физико-механических свойств модифицированных асфальтобетонов и их стабильности в условиях эксплуатации принята следующая программа экспериментальных исследований.

2.2.1 Обосновать объекты и методы исследований. Изучить физико-химические свойства: этиленглицидилакрилата; полимерсодержащих отходов производства эпоксидных смол; шлама станций нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов.

2.2.2 Изучить процессы структурообразования в системах: нефтяной дорожный битум – бутадиенметилстирольный каучук – минеральный порошок, активированный СКМС-30; «нефтяной дорожный битум, модифицированный этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой – поверхностно-активированные этиленглицидилакрилатом минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок).

2.2.3 Изучить начальные процессы взаимодействия в ситемах «нефтяной битум – этиленглицидилакрилат» и «нефтяной дорожный битум – этиленглицидилакрилат – минеральный порошок, активированный эпоксисодержащим олигомером».

2.2.4 Исследовать химические процессы и формирование сетчатой структуры в асфальтовяжущих веществах. содержащих в своем составе : «бутадиенметилстирольный каучук – техническую серу и активированный СКМС-30 минеральный порошок»; «этиленглицидилакрилат, полифосфорную кислоту ПФК-105 и активированные этиленглицидилакрилатом минеральные материалы».

2.2.5 Оптимизировать составы комплексно-модифицированных асфальтовяжущих веществ и асфальтополимербетонов.

2.2.6 Определить оптимальные температурные режимы производства, укладки и уплотнения комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей.

2.2.7 Изучить деформационно-прочностные свойства и атмосферную стойкость комплексно-модифицированных асфальтобетонов.

2.2.8 Разработать нормативные документы, осуществить производственную проверку и практическое внедрение результатов исследований. Определить их экономическую эффективность.

Выводы по разделу 2

2.1 При оптимальных температурно-временных режимах совмещения и концентрационных соотношениях нефтяного дорожного битума, СКМС-30 и технической серы, этиленглицидилакрилата и полифосфорной кислоты в модифицированном битуме должна сформироваться сетчатая пространственная структура: из молекул и надмолекулярных образований бутадиенметилстирольного каучука сшитого серой; этиленглицидилакрилата в результате реакций гидратации, конденсации и катионной полимеризации активных протонов полифосфорной кислоты ПФК-105 с глицидиловыми группами терполимера, а также с реакционными группами битума (реакции этерификации гидроксил- и карбоксилсодержащих компонентов).

2.2 Механоактивация поверхности (поверхностная активация) щебня, песка, минерального порошка бутадиенметилстирольным каучуком, полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол, этиленглицидилакрилатом приведет к аморфизации поверхностных слоев измельченных частиц; электризации вследствие флуктуации ионов; возникновению свободных радикалов. В олигомерах и полимерах также будут образовываться свободные радикалы. Взаимодействие между СКМС-30, ПОЭС, терполимером Элвалой АМ и свежее-образованными поверхностями минеральных материалов должно происходить по радикал-радикальному и донорно-акцепторному механизмам. Концентрация ПОЭС, СКМС-30, этиленглицидилакрилата на поверхности минеральных материалов будет оптимальной, когда адгезия его к поверхности минеральных частиц будет максимальная.

2.3 Активация поверхности минеральных материалов полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол, бутадиенметилстирольным каучуком, этиленглицидилакрилатом приведет к тонкому регулированию молекулярных свойств поверхности щебня, песка и минерального порошка. Это приведет к максимальному сродству ее с битумополимерным вяжущим, что обеспечит полное смачивание ее БПВ и формированию развитых адсорбционно-сольватных слоев на поверхности минеральных материалов вследствие увеличения

количества контактов сегментов надмолекулярных образований бутадиен-метилстирольного каучука и этиленглицидиакрилата структурированного полифосфорной кислотой с олеофильной поверхностью.

2.4 Вследствие развитых адсорбционно-сольватных слоев вяжущего поверхностно активированных минеральных материалов следует ожидать: расширение температурного интервала уплотнения комплексно-модифицированных асфальтополимербетонных смесей; асфальтополимербетоны должны характеризоваться повышенной стойкостью к старению вследствие возрастания энергии поликонденсации углеводородов и повышенными значениями усталостной долговечности, и сдвигоустойчивости вследствие роста адгезионно-когезионных свойств модифицированного органического вяжущего.

РАЗДЕЛ 3

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Характеристика объектов исследований

Для выполнения программы исследований по получению оптимальных составов асфальтополимербетонов повышенной атмосферостойкости, сдвигоустойчивости и усталостной долговечности с поверхностно-активированными минеральными материалами олигомерами и полимерами, и нефтяным дорожным битумом, модифицированным бутадиенметилстирольным каучуком совместно с технической серой и этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой, и изучению влияния комплексно-модифицированной макро-, мезо- и микроструктур на технологические и деформационно-прочностные свойства модифицированных асфальтополимербетонов приняты следующие материалы.

3.1.1 Нефтяные дорожные битумы (таблица 3.1)

Таблица 3.1 – Показатели качества нефтяных дорожных битумов

Наименование показателя	Ед. измерения	БНД 40/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 130/200	Метод контроля
Пенетрация при температуре 25 °С	0,1 мм	59	75	112	151	ГОСТ 11501-78
Температура размягчения по «КиШ»	°С	54	53	45	37	ГОСТ 11506-73
Растяжимость при температуре 0 °С 25 °С	см	>50 >100	>50 >100	>50 >100	>50 >100	ГОСТ 11505-75
Температура хрупкости	°С	-17	-18	-18	-20	ГОСТ 11507-78
Коэффициент сцепления со стеклом	%	28	24	22	18	ГОСТ 11508-74
Интервал пластичности (ИП)	-	71	71	63	57	ДСТУ 4044-2001
Структурно-реологический тип	-	III (золь-гель)	III (золь-гель)	III (золь-гель)	III (золь-гель)	—

3.1.2 Модификаторы микроструктуры асфальтобетона.

3.1.2.1 Каучук синтетический бутадиенметилстирольный СКМС-30

АРКМ-15 ГОСТ 11138-78 : жесткость по Д 7,2 Н; эластическое восстановление 3,0; вязкость по Муни МБ1 + 4 (100°С) – 48; условная прочность при растяжении – 25 МПа; относительное удлинение при разрыве – 600 %; эластичность по отскоку – 27,9 %; массовая доля золы – 0,2%; массовая доля связанного альфаметилстирола – 24 %;

3.1.2.2 Этиленглицидилакрилат (торговая марка Элвалой АМ концерна DUPON). Использовался гранулированный этиленглицидилакрилат, диаметр гранул $(1 - 3) \cdot 10^{-3}$ м; получен в фирме «Лакет» [215].

Фирмой DUPON предложен процесс модификации битума этиленглицидилакрилата в присутствии полифосфорных кислот в качестве катализатора [303], в частности, ПФК-105.

3.1.2.3 Полифосфорная кислота. В качестве катализатора процессов формирования сетчатой структуры в битумополимерном вяжущем из макромолекул и надмолекулярных образований этиленглицидилакрилата использована полифосфорная кислота ПФК-105 общего состава $H_{n+2} + P_nO_{3n+1}$.

В состав полифосфорной кислоты ПФК-105 входят, в основном, ортофосфорная и дифосфорная кислоты и в незначительном количестве три-, тетра – ПФК(%): H_3PO_4 – 51, $H_4P_2O_7$ – 42, $H_5P_3O_{10}$ – 6, $H_6P_4O_{13}$ – 1, $T_{пл} = 16 - 30^\circ C$, $T_{кип} = 310^\circ C$, эффективная вязкость при $25^\circ C$ $\eta = 840$ сПз, при $105^\circ C$ $\eta = 35$ сПз; плотность при $25^\circ C$ $\rho = 1920$ кг/м³.

Полифосфорную кислоту ПФК-105 получали растворением расчетного количества фосфорного ангидрида (P_2O_5) в 85 % ортофосфорной кислоты. Концентрацию кислоты проверяли титрованием щелочью.

Модификацию нефтяного дорожного битума БНД 130/200 этиленглицидилакрилатом проводили в соответствии с рекомендациями, приведенными в работах [215, 286] перемешиванием битума с 2 % терполимера в течение 60 мин при $165^\circ C$, а затем в двухпроцентный раствор этиленглицидилакрилата в битуме добавляли 0,2 % ПФК-105 с содержанием кислоты (в пересчете на H_3PO_4) 105 % и

при температуре 165°C продолжали перемешивание модифицированного органического вяжущего 30 минут.

3.1.2.4 Модификатор поверхности минеральных порошков. Полимер-содержащие отходы производства эпоксидных смол опытного завода УкрНИИпластмасс и Горловского химзавода.

При производстве твердых эпоксидных смол, прежде всего, эпоксидно-новолачных (ЭН-6, ЭН-6НХ, УП-692, УП-643 и др.), используемых в электронной технике, предусмотрены многочисленные промывки для снижения содержания ионных примесей. При этом образуются отходы в виде водно-органических эмульсий, содержащих значительное количество твердых смол, а также органических растворителей, направляемых в коллектор сжигания. Кроме того, в общий коллектор поступают жидкие отходы производства эпоксидных смол.

Таким образом, физико-химический состав полимерных отходов производства эпоксидных смол, содержащих летучие вещества, твердые компоненты, органические и неорганические вещества является сложным, поэтому автором совместно с сотрудниками отдела физико-химических методов исследований Донецкого УкрНИИпластмасс был выполнен анализ отходов по схеме: определение суммы летучих (ГОСТ 10587); определение неорганических веществ.

Качественный и количественный состав летучих выполнен методом газохроматографического анализа равновесного пара в герметизированной ячейке объемом 250 см³ и насыщенности 0,1 мг/мл на хроматографе «Цвет-110». Получены средние значения (исследованы 9 проб) веществ: вода 37 – 60 %; толуол 10 – 15 %; изопропанол 0,8 – 8 %; метилизобутилкетон 1,0 – 2,0 %; бензол+этилбензол 0,9 – 1,9 %; ацетон 0,3 – 0,5 %; эпихлоргидрин 0,08 – 0,5 %.

Количество остатка после прокаливания определяли методом сжигания в открытом тигле при $T = 550 - 600^{\circ}\text{C}$. Изучение химического состава остатка после прокаливания показало, что основным компонентом золы является хлорид натрия, который определен потенциометрическим методом (ГОСТ 10587) титрованием 0,05 Н AgNO₃. Кроме того, натрий входит в состав отхода в виде едкого натрия.

На это указывает слабощелочная реакция среды ($\text{pH} = 8-9$). Содержание натрия по иону Cl^- колеблется в пределах 1,7 – 6,6 %.

Полимерный остаток определен расчетным путем (табл. 3.2). Нерастворимая часть полимерных отходов помимо зольных компонентов включает высокомолекулярную полимерную часть (нерастворимые в ацетоне за вычетом золы). Жидкая часть отходов, помимо летучих компонентов и воды включает олигомеры (эпоксидные, хлоргидриновые эфиры и др.), а также глицерин и полиглицерины. Разработан паспорт на полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Технический паспорт на полимерные отходы производства
эпоксидных смол

Наименование показателя	Метод определения	Допустимые значения показателя, мас. %
1. Сумма летучих компонентов	ГОСТ 22456 140°C, 3 часа	35-60
2. Вода*	ГОСТ 22456 отгон в виде азеотропа с толуолом по Дину-Старку	25-45
3. Органические растворители: толуол, ацетон, ИПС и др*.	п.1 – п. 2 (расчет)	10-15
4. Зола	Прокаливание при 350 – 600°C	не более 12 %
5. Хлористый натрий**	ГОСТ 22757 п.2, п.3 – опр. Cl^- –ион	не более 7%
6. Хлор омыления	ГОСТ 10587	не более 6 %
7. Полимерный остаток	Расчетным путем (100 – п.1 – п.4), %	35 – 50

*) Включено в п.1. **) Включено в п.4.

3.1.3 Минеральные компоненты асфальтобетона

3.1.3.1 Минеральные компоненты асфальтобетонных смесей

Щебень и искусственный песок получены дроблением и рассевом гранита Каранского карьера (Донецкая область) со следующими показателями качества: дробимость – 6,2 % (марка щебня по прочности – 1400); истираемость щебня в полочном барабане – 2,3 %; насыпная плотность щебня – 1410 кг/м³; истинная плотность – 2670 кг/м³; морозостойкость, $F > 200$ циклов; содержание зерен лещадной и игольчатой формы – 6,5 %.

Гранулометрический состав минеральной части, принятых асфальтобетонов, представлен полными остатками на соответствующих ситах (мм). Асфальтобетон типа «А» (состав проф. В. А. Золотарева): 15...10 – 29 %; 10...5 – 21 %; 5...2,5 – 15 %; 2,5...1,25 – 1 %; 1,25...0,63 – 8 %; 0,63...0,315 – 11 %; 0,315...0,14 – 5 %; 0,14...0,071 – 3 %; минеральный порошок – 7 %. Тип «Б» (состав проф. В. А. Золотарева): 15...10 – 22,8 %; 10...5 – 17,2 %; 5...2,5 – 17,2 %; 2,5...1,25 – 12,8 %; 1,25...0,63 – 8,3 %; 0,63...0,315 – 6,5 %; 0,315...0,14 – 4,8 %; 0,14...0,071 – 3,2 %; минеральный порошок – 7,2 %. Литой асфальтобетон: 15...10 – 22,8 %; 10...5 – 17,2 %; 5...2,5 – 12,8 %; 2,5...1,25 – 12,8 %; 1,25...0,63 – 7,3 %; 0,63...0,315 – 6,5 %; 0,315...0,14 – 3,1 %; 0,14...0,071 – 0 %; минеральный порошок – 17,5 %. Состав ЩМА-10: 15...10 – 50 %; 10...5 – 25 %; 5...2,5 – 5 %; 2,5...1,25 – 2 %; 1,25...0,63 – 2 %; 0,63...0,315 – 2 %; 0,315...0,14 – 2 %; 0,14...0,071 – 2 %; минеральный порошок – 10 %.

Использован известняковый минеральный порошок (МП): содержание CaCO_3 – 92%; удельная поверхность $S_{1,2} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$; плотность – 2715 кг/м³; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1880 кг/м³; пустотность – 31,8 %; битумоемкость – 50 %. Минеральный порошок поверхностно активировали полимерными добавками (бутадиенметилстирольным каучуком, этиленглицидил-акрилатом) из раствора в бензине.

3.2 Методы экспериментальных исследований

В настоящей работе, кроме стандартных методов исследований органических вяжущих, битумополимерных вяжущих и модифицированных асфальтобетонов использован ряд специальных методов исследований.

Для определения показателей качества БПВ и асфальтополимербетонов с комплексно-модифицированной микроструктурой использованы стандартные методы исследований по ГОСТ 8267-93, ГОСТ Р 52129-2003, ГОСТ 11501-78, ГОСТ 11505-75, ГОСТ 11506-73, ГОСТ 12801-98, ДСТУ Б.В.2.7-81-98, ГОСТ Р 52128-2003, ГОСТ 22245-90, ГОСТ 9128-2013, СТБ 1033-2004 и др., и ряд специальных методов.

3.2.1 Методика приготовления битумополимерных вяжущих

Совмещение нефтяного дорожного битума БНД 60/90 и БНД 130/200 с 2 % этиленглицидилакрилата в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 %) выполнено в лабораторной мешалке с 200 об/мин (рисунок 3.1).

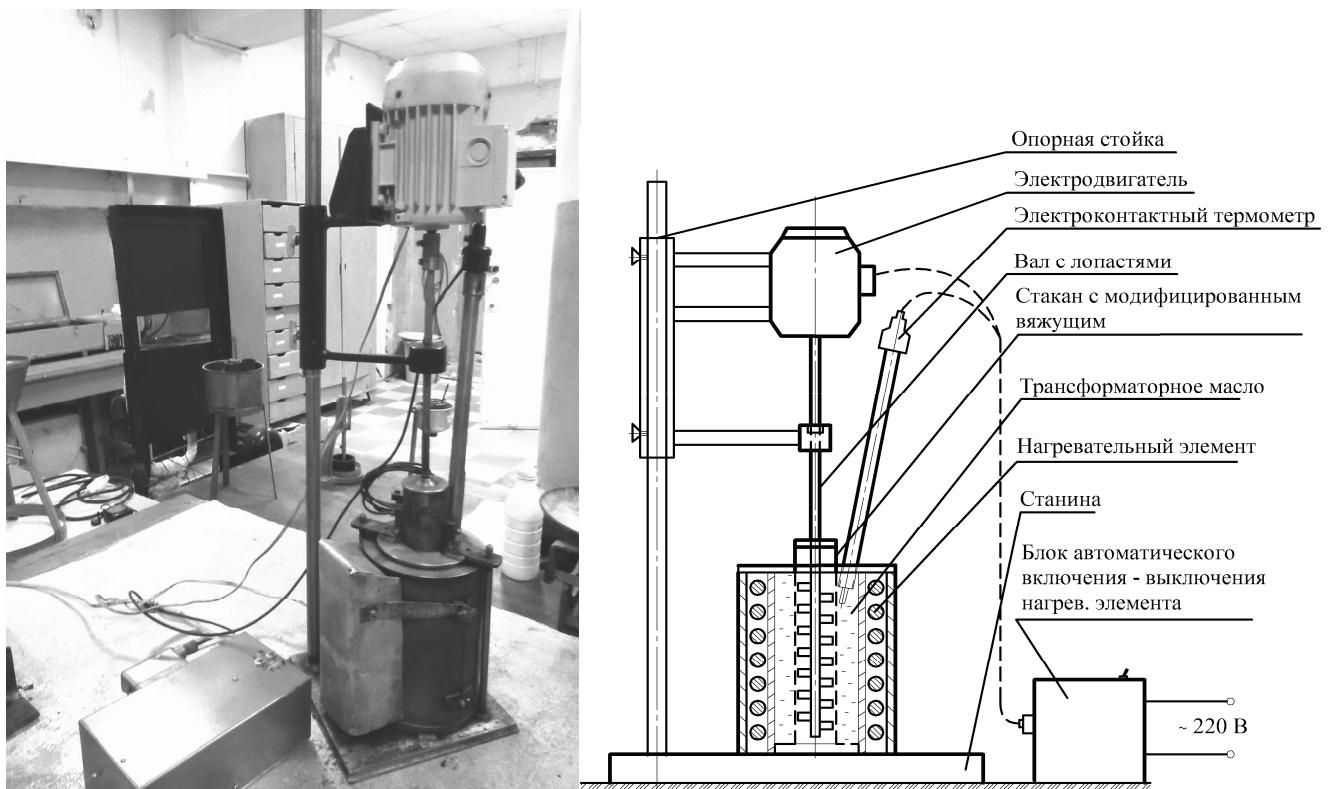


Рисунок 3.1 – Лабораторная мешалка для приготовления битумополимерных вяжущих

Суспензия битума с Элвалоем АМ приготавливалась при температуре 80°C в сосуде, который помещался в глицериновую баню. В течение 20 минут температура композиции доводилась до температуры 165°C и включалась мешалка, в течение 60 минут осуществлялось перемешивание БПВ, затем мешалка останавливалась, вводилась ПФК-105 и продолжали перемешивание в течение 30 минут. Термостатирование глицериновой бани осуществлялось электрическим нагревателем. Температура поддерживалась с помощью термометра сопротивления и термоконтактного реле РТ-049.

Приготовление битумополимерсерного вяжущего выполнялось по аналогичной схеме. После растворения в углеводородах 2 % мас. каучука СКМС-30, его вводили в разогретый до температуры 150–155°C нефтяной дорожный битум БНД 60/90, помещенный в лабораторную мешалку. В течение 60 минут осуществлялось перемешивание БПВ, после чего мешалка останавливалась, вводилась техническая сера 30 % мас. и продолжалось перемешивание в течение 30 минут.

3.2.2 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК позволяет определить как термодинамические параметры веществ – теплоемкость и ее изменения, температуру, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы, так и кинетические характеристики процессов и релаксационных переходов в условиях линейно программируемого изменения температуры.

Калориметрически «чистым» методом является метод ДСК, основанный на нагревании (или охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока (в Вт/г) от температуры (в изотермических опытах – от времени). Измерение температуры в этом методе используется для регулирования компенсирующего потока, прямо пропорционального изменению внутренней энергии (энтальпии) образца.

Свойства полимерных материалов в значительной степени определяются молекулярной подвижностью, а именно: крутильно-колебательными и больше амплитудными поворотными движениями атомных групп различных размеров, обнаруживаемыми и исследуемыми различными методами. Особое значение имеют движения сегментов цепей, сопровождающиеся поворотными-изомерными переходами, т.е. конформационная подвижность в блоке полимеров. Существуют δ -, γ -, β -, α - и T_{II} - переходы. δ -, γ -, β - переходы ниже температуры стеклования. Процессы, в которых есть такие переходы, называют аррениусовскими и некооперативными, хотя в акте движения участвует несколько атомов. В то же время α - переход стеклования при температуре T_c отвечает кооперативным, сложным движениям. T_{II} - переходу присущ квазитермодинамический характер.

β - переход – предвестник α - перехода стеклования, характерен для тел с неупорядоченной структурой.

T_{II} - переход – переход «жидкость 1 – жидкость 2», проявляющийся выше T_c . Это превращение «жидкости с фиксированной структурой» в истинно жидкое состояние. T_{II} - переход предопределяет, по существу, физическую границу между высокоэластическим и вязкотекучим состоянием полимеров. В данном исследовании методом ДСК фиксировали различные температурные переходы по скачку теплоемкости (теплового потока). Использован ДСК модели 912 в составе термоаналитического комплекса Du Pont 9900: навеска помещалась в открытую алюминиевую чашку; скорость нагрева и охлаждения 20 К/мин. При этом наблюдали изменение теплового потока в рабочей ячейке (чашка с исследуемой системой) по сравнению с контрольной (пустая чашка), отнесенное к 1 г навески (W , Вт/г). По характеру термограммы судили о процессах, происходящих при нагреве исследуемых систем. Прибор калибровали по индию (99,9 %), теплота плавления 28,4 Дж/г; экстраполированная температура начала плавления $T_e = 156,6$ °С. Битум перед исследованием кондиционировали при 60 °С в течение 20 часов. Минеральный порошок высушивали при 105 °С в термошкафу до постоянной массы. Подготовленные к работе объекты исследования хранили в эксикаторе над безводным хлористым кальцием.

3.2.3 Изучение термоокислительной стойкости битумополимерного вяжущего

Исследования термоокислительной стойкости вяжущего выполнены на термогравиметрическом анализаторе ТГА 951 термоаналитического комплекса Du Pont 9900. ТГА состоит из трех основных узлов: печь, весы и шкаф.

Печь представляет собой, работающее от электросети устройство мощностью 500 Вт с низкой теплопроводностью, обеспечивающее быстрый нагрев и охлаждение: скорость нагрева более 100⁰С/мин вплоть до 1200 °С. Контрольная термопара Platinel II в стенке печи контролирует температуру.

Устройство весов состоит из корпуса, контрольной камеры и отсека для образца. Применяются как алюминиевая, так и платиновая чашки.

ТГА 951 работает по принципу нулевого баланса. Навеска исследуемого вещества помещается на чашку весов и нагревается с определенной скоростью, при этом непрерывно отмечается масса исследуемого вещества. Нагревание происходит в атмосфере воздуха. В атмосфере воздуха большую роль играют окислительные превращения. Термостойкость характеризуется как температура, при которой начинается термическая или термоокислительная деструкция полимера, что сопровождается выделением летучих продуктов. Вследствие этого имеет место потеря массы исследуемого полимера, что лежит в основе различных видов термогравиметрического анализа полимеров. Температура, при которой наблюдается уменьшение массы полимера, характеризует его термостойкость.

3.2.4 Определение удельной поверхности активированных минеральных порошков

Удельную поверхность активированных минеральных порошков, изменяющуюся в процессе совместного помола с растворами олигомеров, изучали методом газовой хроматографии на хроматографе «Цвет-100» с детектором по теплопроводности путем определения количества азота, адсорбированного на поверхности образца из газовой смеси (He – N₂) при охлаждении жидким азотом и десорбированного при нагреве.

3.2.5 Определение теплоты смачивания минеральных порошков битумом

Теплоту смачивания (изменение энтальпии ΔH) определяли в изотермических условиях на калориметре ДАК-1-1А в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС.

Характеристики прибора:

1. Диапазон рабочих температур $25 \div 200^\circ\text{C}$.
2. Дрейф, не более $0,75 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$.
3. Чувствительность в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС, не менее $0,012 \text{ мкВ}/\text{мкВт}$.
4. Постоянная времени в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС, не более 20 с.
5. Погрешность измерения энергии тепловыделений, не более 2 %.
6. Погрешность установки рабочей температуры, не более $\pm 5^\circ\text{C}$.

Процесс совмещения МП с битумом выполнялся разбиванием тонкостенной ампулы в калориметрическом стакане с помощью специального приспособления к прибору ДАК-1-1А с последующим смешением компонентов. Предварительно определяли тепловой эффект от самой процедуры разбивания.

В стакан калориметра помещали навеску МП, а в тонкостенную ампулу – битум (исходный, например, БНД 40/60 или модифицированный битум). В качестве модифицирующего полимера был использован реакционноспособный термопласт Элвалой АМ в количестве 2,5 %. Считали тепловой эффект на 1 г МП ($Q = S \cdot B/V$, где S – площадь под кривой тепловыделения, мм^2 ; V – скорость диаграммной ленты, $\text{мм}/\text{с}$; B – калибровочный коэффициент калориметра, $\text{Дж}/\text{мм} \cdot \text{с}$. $Q_b = Q/m$, где m – масса МП, г).

Минеральные порошки и битум перед исследованием кондиционировали: МП при 150°C до постоянной массы; битум – при 100°C в течение 6 часов. Подготовленные к работе объекты исследования хранили в эксикаторе над безводным хлористым кальцием.

3.2.6 Определение содержания эпоксидных групп в реакционном термопласте Элвалой АМ.

Содержание эпоксидных групп в Элвалое АМ определяли по ДСТУ Украины 2087-97 (Пластмассы. Соединения эпоксидные. Методы определения содержания эпоксидных групп).

Настоящий стандарт распространяется на все эпоксидные соединения и смолы и устанавливает прямой и обратный методы определения содержания эпоксидных групп.

Содержание эпоксидных групп в эпоксидных смолах и соединениях определяется в виде эпоксидного эквивалента – масса вещества в граммах, которая содержит 1 моль эпоксидной группы, или в виде эпоксидного числа – массовая доля эпоксидных групп в 100 г вещества в процентах.

Использовался прямой метод, сущность которого заключается в титровании эпоксидных групп бромистым водородом, образующимся при действии раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте на бромистый тетраэтиламмоний или содержащимся в растворе бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Конечную точку титрования определяли с помощью индикатора – кристаллического фиолетового: 0,2 г анализируемого продукта вносили в коническую колбу и растворяли в хлороформе в 10 см³, добавляли 10 см³ ледяной уксусной кислоты, 4 – 6 капель раствора кристаллического фиолетового и титровали раствором бромистоводородной кислоты в ледяной уксусной кислоте концентрации 0,1 моль/дм³ до появления устойчивой зеленой окраски.

3.2.7 Определение глубины вдавливания штампа при определении качества литого асфальтополимерсеробетона выполнено на образцах-кубиках размером 7,07 x 7,07 x 7,07 см. Заполнение формы смесью выполнялось при 150 °С послойно с тщательным штыкованием. Поверхность образца выравнивалась и заглаживалась шпателем. Перед испытанием образец в форме термостатировался в течение 1,5 часов при температуре 40±2 °С. На образец через круглый штамп площадью 5 см² подавалась нагрузка 52,5 кг в течение 30 мин. Глубина вдавливания штампа определяется по шкале индикатора часового типа (мм).

В ДонНАСА изготовлен и аттестован прибор для определения глубины вдавливания штампа (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Прибор для определения глубины погружения штампа при контроле качества литых асфальтобетонных смесей (регистрационный номер аттестации 38455)

3.2.8 Методика определения подвижности смеси заключается в определении величины осадки конуса (мм), из литой смеси, которая предварительно нагрета до 150 °С. Перед началом испытания форму-конус, металлический лист, линейки очищали и протирали сухой тканью, а сам конус нагревали до 150 °С. Форму устанавливали на металлический лист, лежащий на плоской горизонтальной поверхности. Форму плотно прижимали и заполняли в один прием литой смесью, предварительно нагретой до 150 °С. Поверхность смеси выравнивали, срезая излишки смеси вровень с верхними краями формы. Затем форму строго вертикально снимали так, чтобы не нарушить отформованную смесь и устанавливали рядом с оседающим конусом из смеси. По истечении одной минуты с момента снятия формы измеряли осадку конуса из литой смеси.

Осадку конуса определяли дважды – по двум порциям. Осадку конуса вычисляли с округлением до 1 мм как среднее арифметическое двух определений осадки конуса.

3.2.9 Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Для исследования превращений нефтяного дорожного битума и бинарных смесей «битум – минеральный порошок» в процессе старения использовали метод инфракрасной спектроскопии (ИК). ИК-спектры в области $\nu = 3600 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ снимали на спектрометре Spekord IR-75 (Карл Цейсс). Для исходного и состаренных образцов битума и бинарных смесей на «окне» из KBr получали пленку из бензольного раствора (бензол квалификации ч.д.а.), избегая разделения фаз [311].

3.2.10 Уплотняемость асфальтобетонных смесей

Изучение уплотняемости асфальтобетонных смесей осуществляли двумя методами, разработанными на кафедре дорожно-строительных материалов ХНАДУ [291-292].

Первый метод заключается в моделировании процесса уплотнения катками с жёсткобарабанными вальцами циклическими нагрузками с измерением деформации осадки смеси при нагружении. Один цикл нагружения соответствовал одному проходу катка. Уплотнение производили в приборе, основной частью которого является стальной цилиндр для образцов из смеси с двумя металлическими пуансонами (рисунок 3.3).

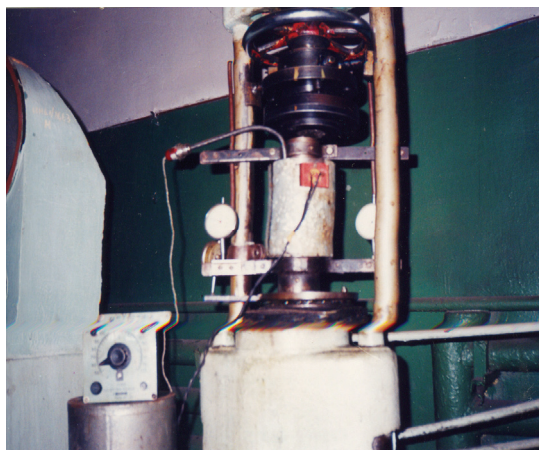


Рисунок 3.3 – Прибор для определения уплотняемости асфальтобетона

На нижнем пуансоне укреплен кронштейн со специальной площадкой, служащей для опоры ножки индикатора при измерении деформации. На верхнем пуансоне закреплен на специальном держателе индикатор часового типа, позволяющий определить деформации с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ м. Термостатирование

формы со смесью осуществляется электрическим нагревателем. Температура задавалась и поддерживалась с помощью термодатчика реле РТ-049 и термометра сопротивления. Количество нагружений при температуре испытания было принято 30. Определяли среднюю плотность асфальтобетона. Строили зависимость $\rho_m^a = f(T)$ (где ρ_m^a – средняя плотность асфальтобетона, T – температура).

По второму методу определяли работу, затраченную на уплотнение смеси, по следующей формуле (3.1) :

$$A = \sum_{i=1}^n F \cdot d \cdot \Delta l, \quad (3.1)$$

где A – работа, затраченная на уплотнение смеси;

F – усилие деформирования смеси, вызывающее в ней деформацию Δl .

3.2.11 Методика исследования сдвигоустойчивости асфальтобетонов

Сдвигоустойчивость (устойчивость), условную пластичность и условную жесткость асфальтополимербетонов определяли на приборе Маршалла (рисунок 3.4).

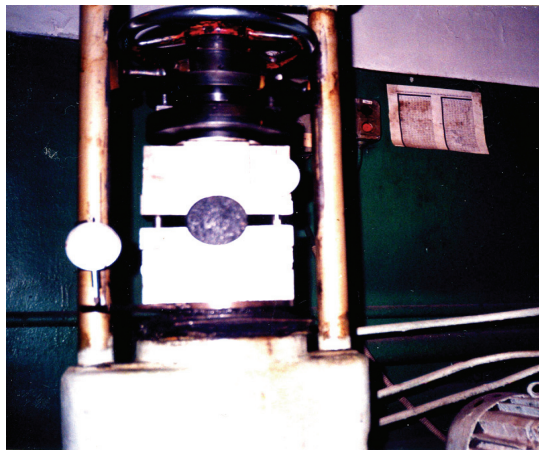


Рисунок 3.4 – Общий вид прибора Маршалла

Перед испытанием образцы асфальтополимербетона термостатировали в водяной бане при температуре $60 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Образец нагружали в приборе Маршалла при скорости движения нижней плиты 50 ± 1 мм/мин. Время от момента извлечения образца из водяной бани до момента нагружения не превышало 60 с. Величину устойчивости (P , H) определяли как усилие в момент разрушения образца. За показатель условной пластичности (l , 1/10 мм) принимали величину

критической деформации, фиксируемой по индикатору часового типа в момент разрушения образца. Показатель условной жесткости (A , Н/мм) вычисляли по формуле (3.2) :

$$A = \frac{10 \cdot P}{l} \quad (3.2)$$

3.2.12 Определение усталостной долговечности асфальтополимербетона

Испытания на усталостную долговечность асфальтобетонов проводились на специальной установке, (рисунок 3.5), которая позволяет проводить испытание асфальтобетонных образцов-балочек в режиме постоянных циклических напряжений. Время действия циклической нагрузки может составлять 0,05 - 0,4 с, а время «отдыха» – от 0,2 до 2 с.

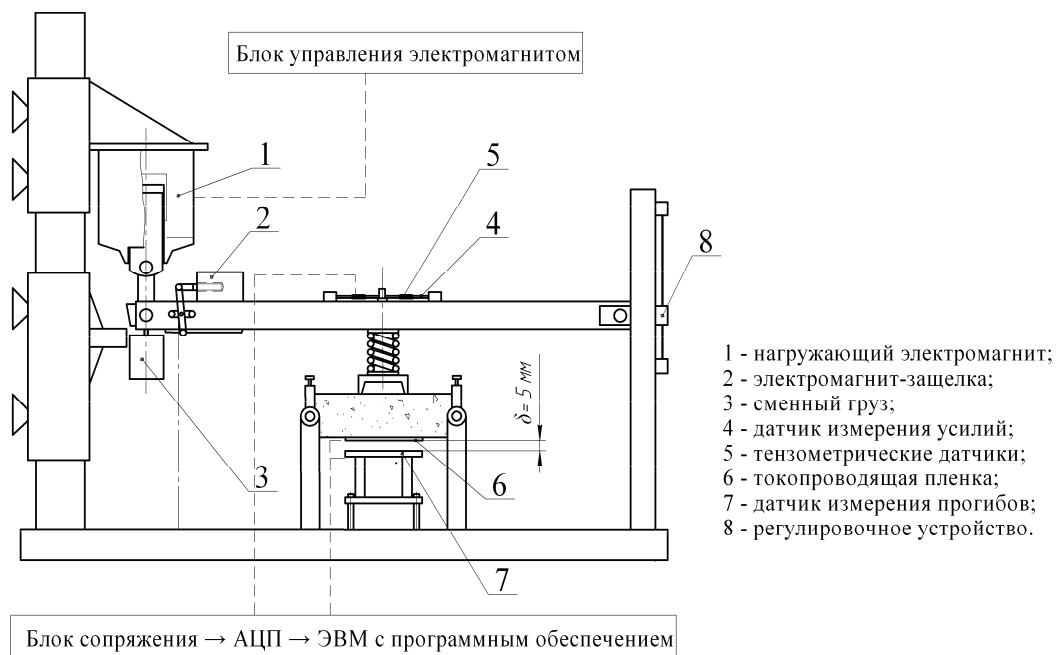


Рисунок 3.5 – Общий вид и схема установки, для испытания асфальтобетона на усталостную долговечность

Согласно данным, приведенным в работах [70, 79], был выбран следующий режим испытания :

- режимы циклического нагружения: нагрузка – 0,1 с, отдых – 0,9 с, т.е. циклические нагружения с частотой 1 Гц.
- величина циклической нагрузки – 20 % от разрушающей.
- температурные режимы испытаний : -20°C ; -10°C ; 0°C ; 10°C ; 20°C ;
- схема приложения нагрузки (2-х точечная) (рисунок 3.6) :

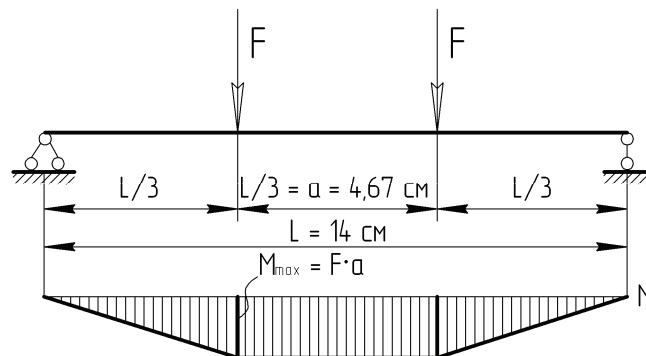


Рисунок 3.6 – Схема приложения нагрузки и эпюра изгибающих моментов

Изгибающие напряжения, возникающие под действием кратковременной нагрузки, были рассчитаны методом допускаемых напряжений по формуле (3.3):

$$\sigma_{\max} = \frac{M_{\max} \cdot Y_{\max}}{I}, \quad (3.3)$$

где M_{\max} – максимальный изгибающий момент, Н·см;

Y_{\max} – расстояние от нейтральной оси до рассматриваемой точки поперечного сечения балки. Так как рассматриваемая точка находится в растянутой зоне балки, а нейтральная ось проходит через середину высоты балки, то $Y_{\max} = 0,5 \cdot h$ (h – высота балки, см);

I – момент инерции балки, $I = \frac{b \cdot h^3}{12}$, см^4 , b – ширина балки;

$\frac{I}{Y_{\max}} = W$ – момент сопротивления изгибу.

Таким образом, максимальное напряжение растяжения балки при изгибе при кратковременном циклическом нагружении рассчитывалось по формуле (3.4):

$$\sigma_{\max} = \frac{6 \cdot F \cdot a}{b \cdot h^2} \cdot 10^{-2}, \text{МПа} \quad (3.4)$$

где F – значение силы, Н;

a – расстояние между нагружающими силами, $a = 4,67$ см;

b – ширина образца-балочки, $b = 4$ см;

h – высота образца-балочки, $h = 4$ см;

10^{-2} – переводной коэффициент в МПа.

3.2.13 Закономерности изменения модуля упругости в широком диапазоне температур и интенсивности воздействия определяли методом вынужденных синусидальных колебаний на вибростенде, разработанном В. А. Золотаревым [7].

Предел прочности на изгиб при растяжении модифицированных асфальтобетонов в зависимости от температуры определяли на рычажном прессе ХНАДУ [7].

3.2.14 Рентгенофазовые исследования выполнены на дифрактометре УРС-50 с приставкой УР-4. Рабочее напряжение 45 кВ, сила тока $1 \cdot 10^{-5}$ А со сцинтилляционным счетчиком методом поликристаллов при скорости вращения образца 1 град/мин (излучение (λ_{Cu} и $\text{K}\alpha$ с никелевым фильтром). Дериваторграфические исследования выполнены на derivatografe (ВНР). Скорость нагрева образца составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

3.2.15 Электронно-микроскопические исследования структуры слоев органического вяжущего на поверхности минерального порошка выполнены на сканирующем микроскопе ИСИ-60а английской фирмы «ЮНИ-ЭКСПОРТ» с рабочим напряжением 30 кВ и силой тока $2 \cdot 10^{-5}$ А (увеличение от 20 до $3 \cdot 10^4$ раз). Порошкообразный образец наносили на столик с токопроводящим клеем и напыляли слоем золота толщиной до $2 \cdot 10^{-6}$ м.

3.2.16 Определение стойкости асфальтобетона к колееобразованию определяли на установке Infratest Kam. 20-4000 при температуре 60°C , определяя глубину формирования колеи после 10000 и 20000 циклов прокатывания нагруженного колеса по EN 12697-33 (ПНСТ 185-2016 и ПНСТ 181-2016).

Выводы по разделу 3

1. **Объекты исследований.** В качестве органических вяжущих приняты нефтяные дорожные битумы марок: БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, соответствующие требованиям ДСТУ 4044-2011 (ГОСТ 22245-90).

Для комплексной модификации микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетонов использованы: бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (ГОСТ 15627-79); техническая сера (ГОСТ 127.1-93); этиленглицидил-акрилат, отвечающий требованиям сертификата качества концерна – производителя «DUPON» (США) совместно с полифосфорной кислотой ПФК-105 следующего состава (%): H_3PO_4 – 51, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 42, $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ – 6, $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ – 1.

Использован известняковый минеральный порошок (МП): содержание CaCO_3 – 92%; удельная поверхность $S_{1,2} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$; средняя плотность – 2715 кг/м^3 ; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1880 кг/м^3 ; пустотность – 31,8 %; битумоемкость – 50 %.

Щебень и песок получены дроблением и рассевом гранита Каранского карьера (Донецкая область) со следующими показателями качества: дробимость – 6,2 % (марка щебня по прочности – 1400); истираемость щебня в полочном барабане – 2,3 %; насыпная плотность щебня – 1410 кг/м^3 ; истинная плотность – 2670 кг/м^3 ; морозостойкость $F > 200$ циклов; содержание зерен лещадной и игольчатой формы – 6,5 %.

Гранулометрический состав минеральной части принятых асфальтобетонов характеризуется частными остатками на ситах (мм): асфальтобетон типа «А»: 15...10 – 29 %; 10...5 – 21 %; 5...2,5 – 15 %; 2,5...1,25 – 15 %; 1,25...0,63 – 8 %; 0,63...0,315 – 11 %; 0,315...0,14 – 4,8 %; 0,14...0,071 – 3,2 %; минеральный порошок – 7 %. Тип «Б»: 15...10 – 22,8 %; 10...5 – 17,2 %; 5...2,5 – 17,2 %; 2,5...1,25 – 12,8 %; 1,25...0,63 – 8,3 %; 0,63...0,315 – 6,5 %; 0,315...0,14 – 4,8 %; 0,14...0,071 – 3,2 %; минеральный порошок – 7,2 %; Состав ЦМА-10: 15...10 – 50 %; 10...5 – 25 %; 5...2,5 – 5 %; 2,5...1,25 – 2 %; 1,25...0,63 – 2 %; 0,63...0,315 – 2 %; 0,315...0,14 – 2 %; 0,14...0,071 – 2 %; минеральный порошок – 10 %.

В качестве техногенного сырья использованы: шлам нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов; полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол.

На сталепроволочно-канатных заводах в процессе нейтрализации отработанных сернокислотных растворов известковым молоком ежегодно в Украине и в Российской Федерации образуются сотни тысяч тонн как жидких шламов, так и отходов из под пресс-фильтров (кек), которые вывозятся в отвалы. Для изучения физико-химических свойств шлам обезвоживали при 105°C и измельчали до прохождения сквозь сито №0071.

При производстве твердых эпоксидных смол, прежде всего, эпоксидно-новолачных (ЭН-6, ЭН6НХ, УП-692, УП-643 и др.) образуются отходы в виде водноорганических эмульсий, содержащих значительное количество твердых смол, а также органических растворителей, направляемых в коллектор сжигания. Физико-химический состав полимерных отходов производства эпоксидных смол изучен совместно с сотрудниками отдела физико-химических методов исследования УкрНИИпластмасс г. Донецка : сумма летучих компонентов 35 – 60 %; вода – 25 – 45 %; органические растворители : толуол, ацетон, ИПС и др. 10 – 15 %; зола, менее 12 %; хлористый натрий, менее 7 %; хлор омыляемый, менее 6 %; полимерный остаток 35 – 50 %.

2. Методы исследований. Калориметрический (микрокалориметр ДАК-I-IA), электронномикроскопический (сканирующий микроскоп ИСИ-60А); Исследования термоокислительной стойкости модифицированных органических вяжущих выполнены на термогравиметрическом анализаторе ТГА 951. Определение удельной поверхности минеральных порошков выполнено методом газовой хроматографии на хроматографе «Цвет-100», теплоты смачивания на калориметре ДАК-1-1а; инфракрасная спектроскопия Spekord IR-75 (Карл Цейс), ротационный вискозиметр «ПВР-2». Исследование усталостной долговечности при действии статистических и динамических нагрузок в условиях двухстороннего изгиба выполнено на разработанной установке, которая позволяет выполнять исследования стандартных образцов – балочек (16x4x4 см) в режиме

постоянных циклических нагружений с определением количества циклов до разрушения и замеров величин погиба образца. Режимы циклического нагружения: нагрузка от 0,1 до 0,5 с, отдых от 0,2 до 0,9 с. Величина циклической нагрузки 10 – 50 % от разрушающей. Температурные режимы испытаний: -20°C ; -10°C ; 0°C ; 10°C ; 20°C . Для определения глубины вдавливания штампа при определении пластичности литых асфальтобетонов, определения подвижности литых асфальтополимербетонных смесей, устойчивости по Маршаллу, моделирования уплотняемости асфальтобетонных смесей на кафедре «Автомобильные дороги и аэродромы» ГОУ ВПО ДонНАСА изготовлены приборы и оборудование в соответствии с нормативными документами.

РАЗДЕЛ 4

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА АСФАЛЬТОВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ И КОМПЛЕКСНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСФАЛЬТОПОЛИМЕРБЕТОНОВ

4.1 Асальтополимерсеробетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой, характеризующиеся повышенной долговечностью

4.1.1 Изучение процессов структурообразования в системе «битум – полимер – сера – минеральный порошок, активированный СКМС-30»

Сопоставление параметров растворимости (δ) бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30, этиленглицидилакрилата (Элвалой АМ) и алкановых фракций битума свидетельствует о том, что они имеют близкие значения δ (4.1) :

$$\delta_{\text{СКМС-30}} \approx \delta_p \approx \delta_{\text{элвалоя}} \quad (4.1)$$

где $\delta_{\text{СКМС-30}}, \delta_p, \delta_{\text{элвалоя}}$ – параметры растворимости бутадиенметилстирольного каучука, алкановых компонентов битума и этиленглицидилакрилата, $\delta_{\text{СКМС-30}} 16,8 \approx \delta_p (15,25 - 16,13) \approx \delta_{\text{элвалоя}} 17,4 \text{ М Дж}^{0,5}/\text{м}^{1,5}$.

Значение параметра растворимости алкановых фракций битума определено по формуле (4.2) :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_i^{\text{испар}} - RT}{V_i}} \quad (4.2)$$

где $\Delta H_i^{\text{испар}}$ – мольная теплота испарения, Дж/моль;

R – газовая постоянная, 8,311 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

V_i – мольный объем вещества, м³.

Значение $\Delta H_i^{\text{испар}}$ при 25 °С рассчитано по уравнению Гильдебранда (4.3) :

$$\Delta H_i^{\text{испар}} = 99,2T_{\text{кип}} + 0,084T_{\text{кип}}^2 - 12350 \quad (4.3)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения растворителя, К.

Для определения мольного объема той или иной алкановой фракции находили ее молекулярную массу, которая определена по формуле (4.4) :

$$\overline{M} = 60 + 0,3t_{\text{ср}} + 0,001t_{\text{ср}}^2 \quad (4.4)$$

где $t_{\text{ср}}$ – средняя температура кипения нефтепродуктов, °С.

Результаты расчета параметров растворимости алкановых фракций битума (таблица 4.1) показывают, что они близки к значению параметра растворимости бутадиенметилстирольного каучука.

Таблица 4.1 – Расчет параметра растворимости отдельных алкановых фракций битумов

Температура кипения фракции битума, °С	Молекулярная масса, \overline{M}_m	Мольный объем, $V_i, \text{м}^3$	Плотность, $\rho, \text{кг/м}^3$	Мольная теплота испарения, $H_i^{\text{испар}}, \text{Дж/моль}$	Параметр растворимости, $\delta, \frac{\text{МДж}^{0,5}}{\text{м}^{1,5}}$
до 240	189,6	0,224	850	60640	16,13
до 350	287,5	0,303	950	82054	15,92
до 500	460,0	0,465	990	114524	15,25

Или, например, при оценке термодинамической совместимости этиленглицидилметакрилата (ЭГМА) и нефтяного дорожного битума параметр растворимости (δ) рассчитан по структурной формуле ЭГМА, по методу групповых вкладов компонентов этиленглицидилметакрилата (4.5) :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad (4.5)$$

где F_i – константы молекулярного притяжения;

V_i – мольные объемы атомных групп.

Групповые вклады по Ван Кревелену и расчеты приведены в табл. 4.2. Там же приведены расчеты для «стирол-бутадиен-стирольного» блоксополимера с содержанием стирольных блоков 30 % по массе – ДСТ–30Р–01. Исходя из этого состава, на одно стирольное звено приходится 4,54 дивинилстирольных звеньев, что и учтено при расчете δ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – К расчету параметров растворимости полимеров

Полимер	Структурная формула повторяющегося звена, ее элементы	Эмпирическая формула	Константа молекулярного притяжения $F \cdot 10^3$, $\frac{\text{Дж}^{0,5} \cdot \text{м}^{1,5}}{\text{моль}}$	Мольные объемы атомных групп $V \cdot 10^6$, м ³ /моль	Параметр растворимости δ , $\frac{\text{МДж}^{0,5}}{\text{м}^{1,5}}$
Элвалой АМ	$\left[\left(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_{25} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	$\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_3$	$140,4 \cdot 110 = 15444$	–	
	$(-\text{CH}_2-)_53$	–	–	$16,45 \cdot 53 = 871,85$	
	$-\text{CH}_3$	–	–	22,8	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	–	–	9,85	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	–	256,3	4,75	
	$\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	–	256,3	8,5	
Итого			15956,5	938,75	17,0
ДСТ-30Р-01 дивинильный блок	$[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]$	C_4H_6	$(140,4 \cdot 6) \cdot 4,54^*) = 3824,5$	–	
	$-\text{CH}=\text{CH}-$	–	–	$27,75 \cdot 4,54^*) = 126,0$	
	$(-\text{CH}_2-)_2$	–	–	$(2 \cdot 16,54) \cdot 4,54^*) = 149,4$	
Двойная неароматическая связь		–	$164 \cdot 4,54^*) = 744,6$	–	
Стирольный блок	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)-]$	C_8H_9	$140,4 \cdot 9 = 1263,6$	–	
	$-\text{C}_6\text{H}_5$	–	–	64,65	
	$(-\text{CH}_2-)_2$	–	–	$2 \cdot 16,45 = 32,9$	
Ароматические двойные связи в кольце	–	–	$272,7 \cdot 3 = 818,1$	–	
Итого			6650,8	373,0	17,8

*) На одно стирольное звено приходится 4,54 дивинильных звеньев (см. выше).

В таблице 4.3 приведены параметры растворимости для групповых компонентов битума и полимеров-модификаторов.

Как следует из данных таблицы 4.4 битумополимерные вяжущие, содержащие в своем составе Элвалой АМ, значительно термостабильнее и седиментационно устойчивые, чем битумополимерные вяжущие, которые модифицированы стирол-бутадиен-стиролом.

Таблица 4.3 – Сопоставление параметра растворимости компонентов битума и полимеров

Наименование	Средняя молекулярная масса	Неопределенность, (1), %	$\delta, \frac{\text{МДж}^{0,5}}{\text{м}^{1,5}}$
Групповые компоненты битума			
масла	500	2,13	17,8
смолы	800	3,06	18,2
асфальтены	1148	3,06	18,9
Полимеры			
Элвалой АМ (ЭГМА)	~10000 (842) (2)	отсут.	17,4
ДСТ-30Р-01 (СБС)	90000 –110000 (350) (2)	7,43	17,8

1) содержание ненасыщенных связей (– CH = CH –)

2) молекулярная масса повторяющегося звена

Как видно из таблиц 4.3 и 4.4 оба полимера совместимы с мальтенами битума.

Таблица 4.4 – Термокинетическая стойкость битумополимерных вяжущих

Наименование полимера (массовая концентрация полимера, % к битуму)	Неопределенность (1), %	Параметр растворимости полимера $\delta, \frac{\text{МДж}^{0,5}}{\text{м}^{1,5}}$	Изменение показателей (ΔA) (2)		
			Пенетрация P_{25} (0,1мм)	Температура размягчения, °C	Эластичность при 25°C, %
Элвалой АМ (2)	отсут.	17,4	7,0	–1,0	-6,0
ДСТ-30Р-01 (3)	7,43	17,8	63,0	34,2	58,0
Кратон Д-1186 (3)	---	--- (3)	46,0	56,0	47,0
Бутонал NS 198 (4)	---	--- (4)	14,0	5,0	30,0

(1) содержание ненасыщенных связей (– CH = CH –);

(2) $\Delta A = A_{\text{верх}} - A_{\text{низ}}$, где A – абсолютные величины показателей качества модифицированного органического вяжущего вверху и внизу тюба;

(3) аналог ДСТ-30Р-01;

(4) статистический сополимер бутадиен-стирольный с конгломерированной серой.

Данные, приведенные на рисунках 4.1 – 4.4, показывают, что активация поверхности минерального порошка бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 из раствора в бензине приводит к значительному упрочнению межфазного контакта, «модифицированный комплексной добавкой битум – поверхность минерального

порошка». Предел прочности при сжатии имеет максимум при 0,5 % мас. СКМС-30 на поверхности минерального порошка. Это согласуется с данными по активации пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов и свидетельствует о том, что при данной концентрации СКМС-30 формируется оптимальной толщины слой бутадиенметилстирольного каучука полностью насыщающий поверхность минерального порошка [293]. Структурноупрочненный слой СКМС-30 повышает адгезию битумополимерного вяжущего к поверхности минерального порошка.

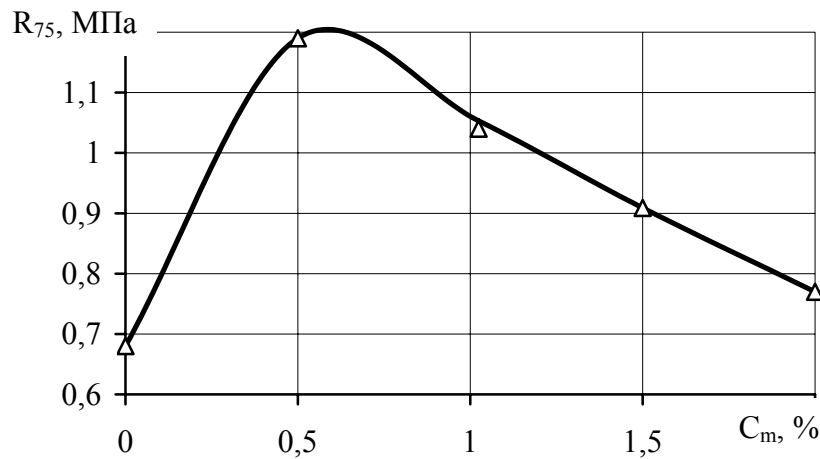


Рисунок 4.1 – Зависимость предела прочности при сжатии при 75°C, R_{75} – мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) от массовой концентрации C_m на поверхности известнякового порошка бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30. Органическое вяжущее – битум, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2 % мас. СКМС-30 и 30% мас. технической серы

Превышение концентрации СКМС-30 на поверхности минерального порошка более 0,5 % мас. приводит к формированию полимолекулярного слоя СКМС-30. Слои являются плоскостями скольжения при деформировании и ведут к снижению прочности.

Совокупность факторов, определяющих физико-механические свойства модифицированного битумополимерсерного вяжущего при взаимодействии с активированной поверхностью является сложным сочетанием. Поэтому использовался полный двухфакторный план эксперимента на трех целочисленных уровнях (–1; 0; +1), позволяющий оптимизировать состав комплексного

битумополимерсерного вяжущего в составе мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), приготовленного на известняковом минеральном порошке, поверхность которого активирована 0,5 % мас. СКМС-30, битум нефтяной дорожный БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм) модифицирован комплексной добавкой, представленной СКМС-30 и технической серой. В таблицах 4.5, 4.6 и 4.7 приведены граничные значения варьируемых факторов и параметры оптимизации системы «битум – полимер – бутадиенметилстирольный каучук – активированный СКМС-30 минеральный порошок», а также матрица планирования и результаты эксперимента соответственно.

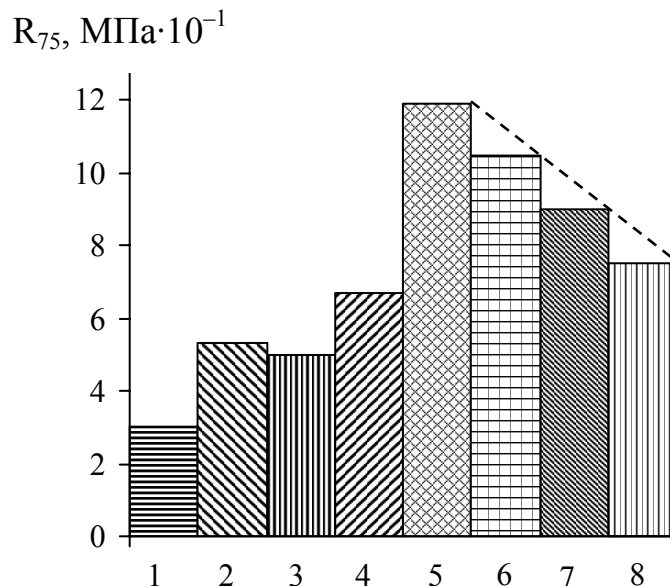


Рисунок 4.2 – Диаграмма предела прочности при сжатии при температуре 75°C R_{75} мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – битум (Б), $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, известняковый минеральный порошок (ИМП) неактивирован; 2 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2% мас. бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 и 30 % мас. S, ИМП неактивирован; 3 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 30 % мас. технической серы (S), ИМП неактивирован; 4 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2% мас. СКМС-30 и 30 % мас. S, ИМП неактивирован; 5, 6, 7, 8 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. S, ИМП активирован 0,5 % мас., 1,0 % мас., 1,5 % мас. и 2,0% мас. СКМС-30 соответственно

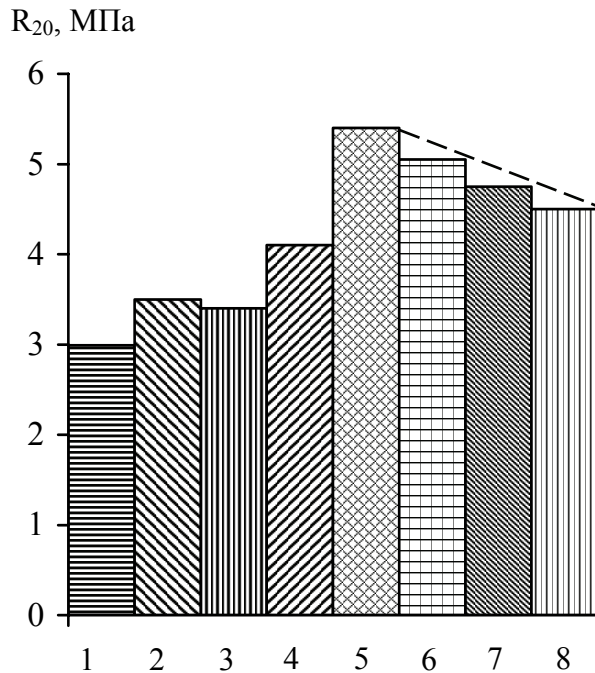


Рисунок 4.3 – Диаграмма предела прочности при сжатии при температуре 20°C R_{20} мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовязущего вещества :

1 – вяжущее – битум (Б), $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, известняковый минеральный порошок (ИМП) неактивирован; 2 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм. с 2 % мас. бутадиенмстилстирольного каучука СКМС-30 и с 30 % мас. S, ИМП неактивирован; 3 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 30 % мас. технической серы (S), ИМП неактивирован; 4 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. S, ИМП неактивирован; 5, 6, 7, 8 – вяжущее – Б, $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2 % мас. 30 и с 30 % мас. S, ИМП активирован 0,5 % мас., 1,0 % мас., 1,5 % мас. и 2,0 % мас. СКМС-30 соответственно

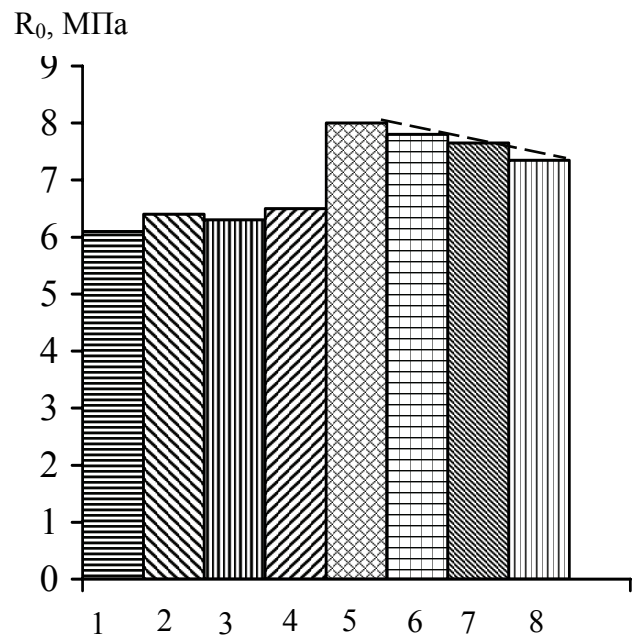


Рисунок 4.4 – Диаграмма предела прочности при сжатии при температуре 0°C R_0 мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовязущего вещества :

Таблица 4.5 – Значения факторов варьирования, действующих на систему
«битум – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – техническая сера»

№ п/п	Код	Физический смысл фактора	Единица измерений	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					–1	0	+1
	X1	Массовая концентрация СКМС-30	%	2	1	3	5
	X2	Техническая сера	%	20	20	40	60

Таблица 4.6 – Параметры оптимизации состава асфальтополимерсеробетона и их
граничные значения

№ п/п	Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Единица измерения	Граничные значения функции отклика
1	У1	Предел прочности при сжатии при 0°С, R_0	МПа	не более 12
2	У2	Предел прочности при сжатии при 75°С, R_{75}	МПа	не менее 1,2
3	У3	Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении, $K_{вд}$	–	не менее 0,8

Важнейшими свойствами асфальтобетона, определяющими долговечность этого материала является устойчивость его структуры к длительному увлажнению и к усилиям сдвига. Поэтому в качестве параметров оптимизации приняты коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении и предел прочности при сжатии при 75°С, который характеризует поведение асфальтобетонного покрытия под транспортной нагрузкой в летнее время; косвенно характеризует сдвигоустойчивость асфальтобетона при высокой температуре и сопротивляемость материала к образованию пластических деформаций в дорожном покрытии.

Введение в битум комплексной добавки приводит к резкому упрочнению системы, что может сказаться на деформативности покрытия. В связи с этим,

одним из параметров оптимизации принят предел прочности при сжатии при 0 °С – ограничен верхний предел прочности 12 МПа. R_0 косвенно характеризует трещиностойкость асфальтобетона при низкой температуре.

Таблица 4.7 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	Значение фактора				Средние значения параметра оптимизации		
	В кодированных значениях		В натуральных значениях		R_0 , МПа	R_{75} , МПа	$K_{вд}$
	X_1	X_2	C_m СКМС-30, %	C_m технической серы, %			
1	-1	-1	1	20	6,9	0,8	1,0
2	+1	-1	5	20	8,2	1,0	1,0
3	-1	+1	1	60	8,4	1,2	0,84
4	+1	+1	5	60	9,8	1,5	0,80
5	+1	0	5	40	9,5	1,45	0,83
6	0	+1	3	60	9,4	1,45	0,82
7	0	0	3	40	9,2	1,4	1,0

Регрессионный анализ выполнен на ЭВМ IBM PC 486 по программе, написанной на языке MathCAD, с использованием SURFER for Windows. R_0 (4.6) и R_{75} (4.7) аппроксимированы полиномами второй степени, а $K_{вд}$ (4.8) первой

$$Y_1(X_1, X_2) = 9,033 + 0,633 \cdot X_1 + 0,825 \cdot X_2 - 0,658 \cdot X^2 \quad (4.6)$$

$$Y_2(X_1, X_2) = 1,367 + 0,177 \cdot X_1 + 0,242 \cdot X_2 - 0,225 \cdot X_2^2 \quad (4.7)$$

$$Y_3(X_1, X_2) = 0,912 - 0,09 \cdot X_2 \quad (4.8)$$

Информационная способность моделей 4.6, 4.7, 4.8 и рис. 4.5 проверена с помощью критерия Фишера. Определены доверительные интервалы значений для функций отклика. Выделена область оптимальных значений факторов системы «битум – бутадиенметилстирольный каучук – техническая сера – активированный СКМС-30 минеральный порошок», обеспечивающая заданные параметры оптимизации асфальтовяжущего вещества (рисунок 4.5, Opt).

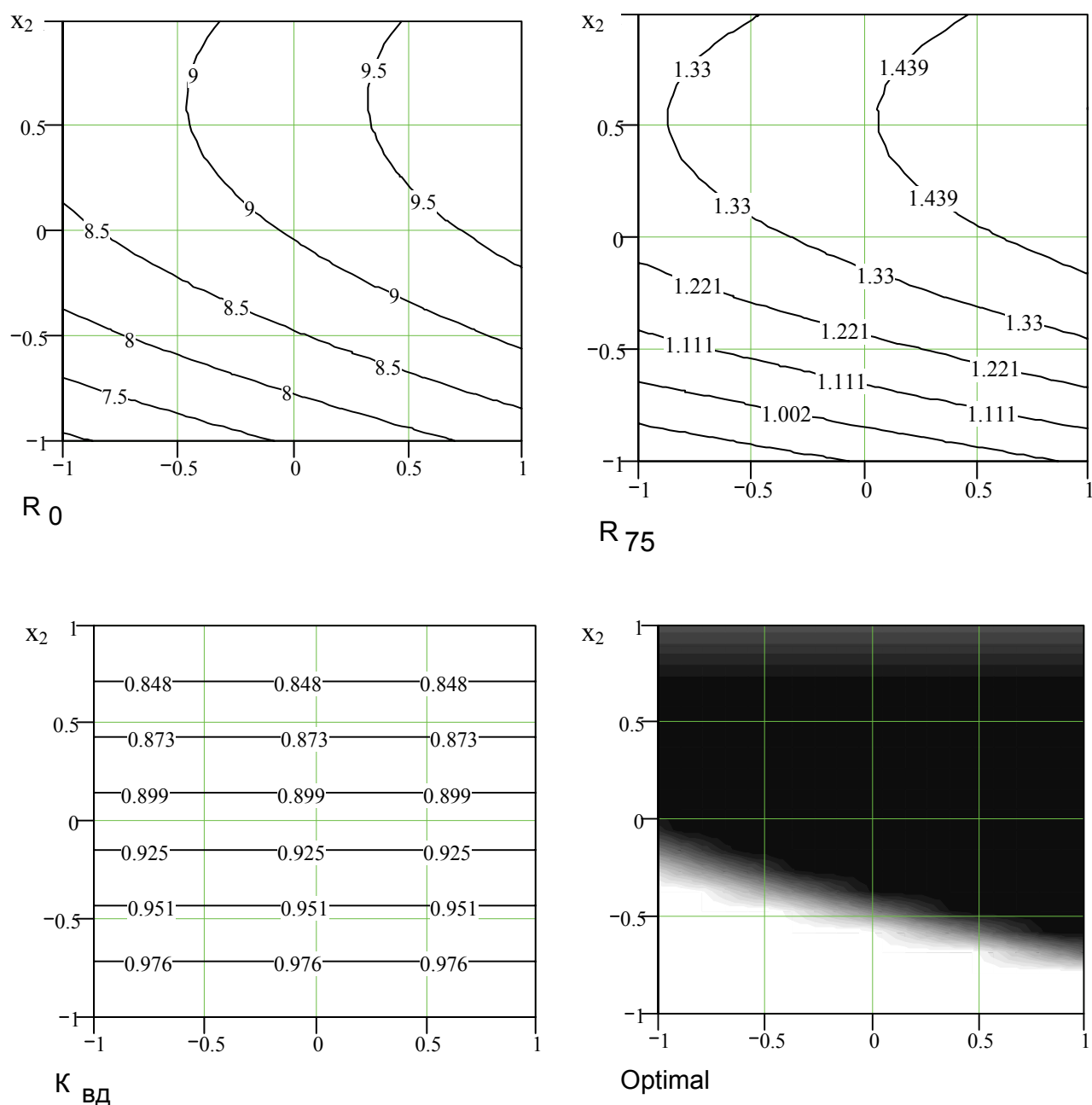
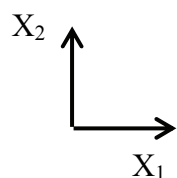


Рисунок 4.5 – Зависимость предела прочности при сжатии, МПа, при 0°C R_0 , при 75°C, R_{75} , коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении $K_{вд}$ и области оптимальных составов битумополимерсерного вяжущего от массовой концентрации в битуме СКМС-30 X_1 и технической серы X_2 .

Формулы перехода от натуральных значений факторов к кодированным :



$$X_1 = x_1 \cdot 2 + 3 \quad (4.9)$$

$$X_2 = x_2 \cdot 20 + 30 \quad (4.10)$$

Таким образом, исходя из условий, ограниченных параметрами оптимизации, экономичности и однородности асфальтополимерсеробетона, а также обеспечения максимального значения коэффициента длительной водостойкости следует рекомендовать следующие составы модифицированного асфальтовяжущего вещества.

Концентрация бутадиенметилстирольного каучука на поверхности минерального порошка должна быть 0,5 – 1,0 % мас. При этом активацию минерального порошка целесообразно вести в шаровой мельнице при введении СКМС-30 из раствора в углеводородных разжижителях. В этом случае реакционная способность кальцита возрастет за счет возникновения новых поверхностей, изменения структуры поверхностного слоя, флуктуации ионов, образования свободных радикалов, ионов, которые легко вступают в химическое взаимодействие с обычными насыщенными молекулами.

В свою очередь, в процессе помола в цепи бутадиенметилстирольного каучука из-за неравномерного распределения внутренних напряжений или локализации энергии удара на отдельных участках цепи сополимера возникают критические напряжения и произойдет разрыв ковалентных связей, что также приведет к образованию активных частиц – свободных радикалов, ионов или ион – радикалов.

Таким образом, возможно взаимодействие активных участков новых поверхностей минеральных частиц и СКМС-30 по радикал-радикальному механизму. При этом сегменты надмолекулярных образований и макромолекул бутадиенметилстирольного каучука будут сорбироваться как на поверхности, так и проникать внутрь зародышевых микротрещин, способствуя диспергированию частиц (эффект П. А. Ребиндера). Образующиеся адсорбционно-сольватные слои СКМС-30 будут препятствовать сцеплению активированных частиц минерального порошка в агрегаты.

Концентрацию же СКМС-30 в битуме следует назначать 2 – 3% мас., а технической серы 25 – 30 % мас. Более высокие концентрации бутадиенметилстирольного каучука и технической серы ведут к росту когезии битумополимерсерного вяжущего, что в условиях длительного водонасыщения приведет к отрыву пленки модифицированного битума от поверхности минеральных материалов и снижению водостойкости модифицированного асфальтополимерсеробетона.

В дальнейших исследованиях принят мелкозернистый асфальтобетон марки Б в котором известняковый минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30, а нефтяной дорожный битум модифицирован 2 % мас бутадиенметилстирольным каучуком и 30 % мас. технической серы.

Асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой в данном диапазоне концентрационных соотношений модификаторов структуры характеризуются следующими показателями качества: предел прочности при сжатии, МПа при 0°С, $R_0 = 8 - 10$, при 20°С, $R_{20} = 5,0 - 6,5$; при 75°С, $R_{75} = 1,2 - 1,4$; набухание, % от объема – 0; водонасыщение, % от объема 1,5 – 2,0; коэффициент длительной водостойкости $K_{вд} = 1,0$.

Процессы, происходящие в системе, изучали с привлечением дериватографии и ИК-спектроскопии.

Данные, приведенные в таблице 4.8 и на рисунке 4.6, свидетельствуют о том, что при температурах объединения их с нефтяным дорожным битумом они термически стабильны. Минимальная температура потери массы составляет 240°С. Максимальная скорость потери массы органических продуктов происходит в интервале температур 300 – 400°С. Характерно, что введение в битумополимерную композицию активированного минерального порошка заметно снижает интенсивность деструкции битумополимерсерного вяжущего (система под индексом 8 в таблице 4.8, на рисунке 4.6).

Таблица 4.8 – Термогравиметрические характеристики материалов

Индекс системы	Наименование образца, масса навески, г	Температурный интервал разложения, °C	Потеря массы в данном температурном интервале, мг/ч	Средняя скорость потери массы, мг/(г·°C·10 ⁻¹)	Скорость потери массы в точках max, мг/(г·°C·10 ⁻¹)	Общая потеря массы, %
1	Известняковый минеральный порошок не активированный, m = 1,02 г	630-900-935	420,0	2,27	5,7	41,9
2	Известняковый минеральный порошок, активированный 0,5% мас. СКМС-30, m = 0,9 г	615-900-935	466,4	2,4	6,1	46,6
3	Смесь серы с Al ₂ O ₃ 1:10, m = 0,445 г	220 - 340 - 355	104,8	1,1	2,0	10,5
4	Битум, m = 0,25 г	240 - 420 - 470 470 - 480- 525 525 - 860	737,8 127,2 118,7	4,8 3,3 0,6	16,9 4,8 -	98,4
5	Каучук, m = 0,19 г	310 - 330 330 - 380 - 400 400 - 420 - 490	122,7 368,2 457,5	3,6 1,3 7,3	- 15,3 9,8	94,8
6	Битум + полимер, m = 0,22 г	280 - 405 - 470 470 - 485 - 550	751,6 96,4	6,0 1,5	17,3 2,8	97,3
7	Битум + полимер + сера m = 0,155 г	185 - 240 - 301 310 - 400 - 445 445 - 745 - 515 515 - 800	259,9 341,9 191,5 191,5	3,1 3,8 4,2 1,1	14,5 6,3 5,5 -	99,3
8	Битум + полимер + сера + минеральный порошок, активированный 0,5% мас. СКМС-30, m = 0,39 г	185 - 240 - 315 315 - 405 - 445 445 - 475 - 58,5 730 - 790 - 800	157,6 199,3 179,4 114,1 87,0	1,8 2,1 2,0 1,2 1,9	7,7 3,8 5,0 1,7 2,4	71,2

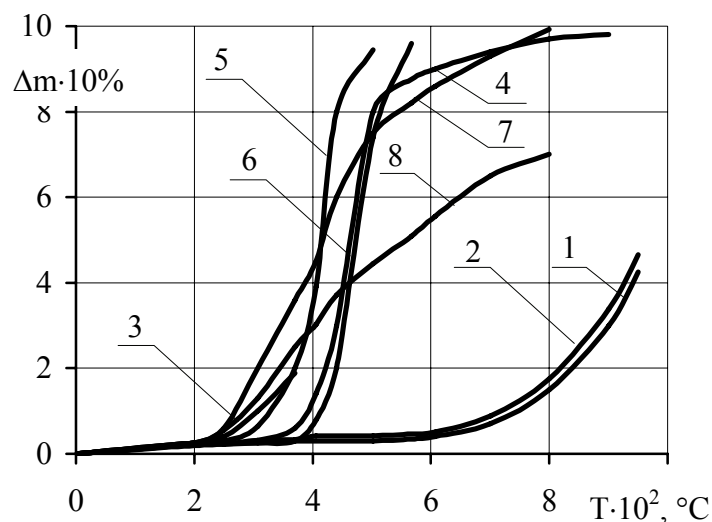


Рисунок 4.6 – Зависимость потери массы вещества Δm от температуры $T, ^\circ\text{C}$: 1 – известняковый минеральный порошок неактивированный; 2 – известняковый минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30; 3 – сера; 4 – битум; 5 – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30; 6 – битум, модифицированный СКМС-30; 7 – битум, модифицированный СКМС-30 и технической серой; 8 – битум с СКМС-30, технической серой и известняковым минеральным порошком, который активирован 0,5 % мас. СКМС-30

В то же время данные, приведенные в таблице 4.8, свидетельствуют о том, что процессы деструкции и конденсации компонентов битума, начиная с температуры свыше 200°C , как в системе «битум – полимер – сера», так и в композиции «битум – полимер – сера – активированный наполнитель», происходят в одних и тех же температурных интервалах. Следовательно, можно предположить, что химическое взаимодействие на поверхности раздела фаз «битумополимерсерное вяжущее – активированный СКМС-30 минеральный порошок» отсутствует. Рассмотрение ИК-спектров (рисунок 4.7.) неактивированного и активированного известнякового минерального порошка показывает, что в системе известняковый минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30, не проявляются полосы поглощения бутадиенметилстирольного каучука. Они перекрываются широкой и интенсивной полосой поглощения карбонатных пород (максимум в области 1450 см^{-1}).

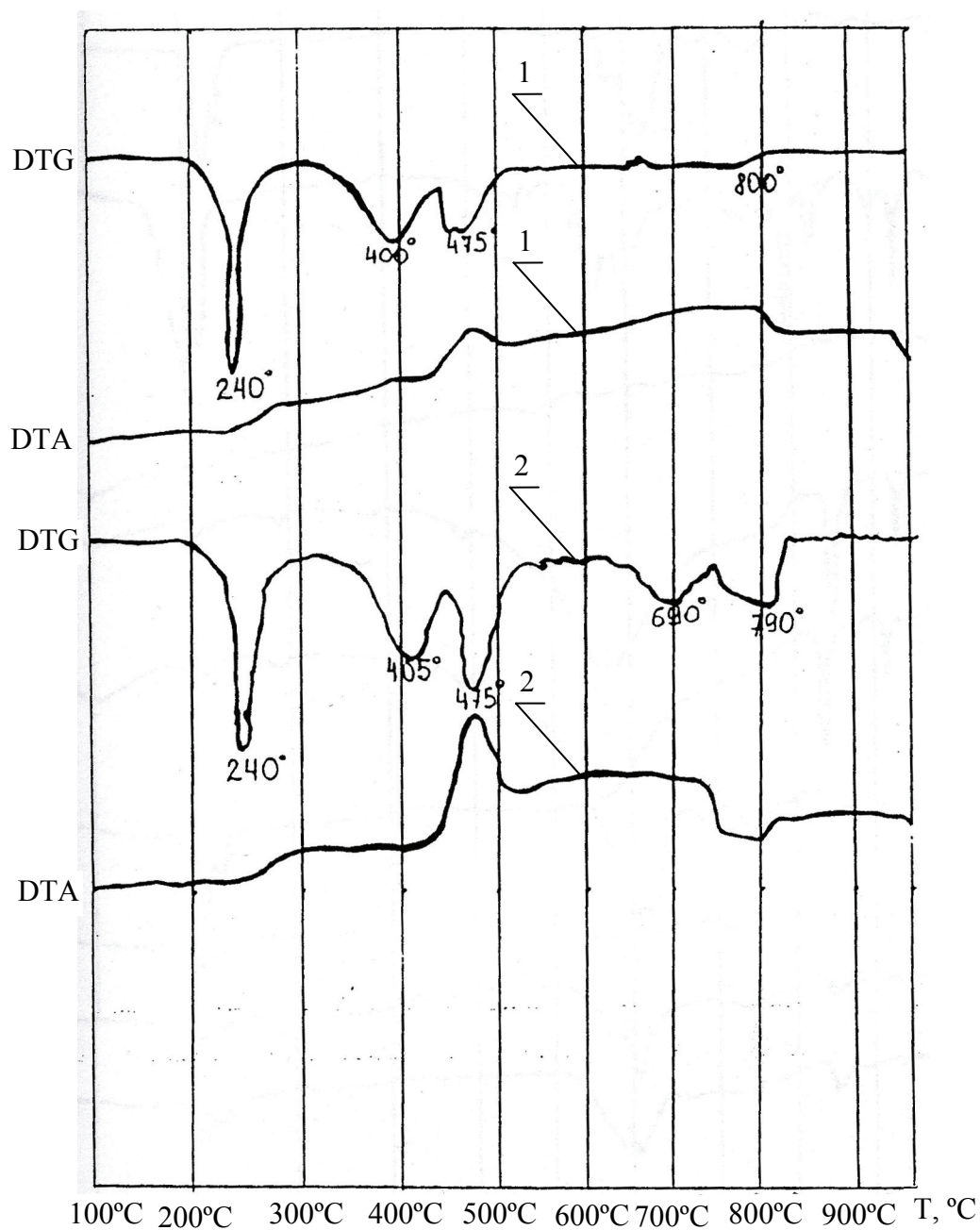


Рисунок 4.7 – ДТА и ДТГ систем: 1 – битум – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – сера ; 2 – битум – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – сера – активированный минеральный порошок

Поглощение CO_3^{2-} не экранируется и практически не ослабляется 0,5% мас. СКМС-30. Это свидетельствует о физической сорбции бутадиенметилстирольного каучука на поверхности известнякового минерального порошка.

Аналогично ИК-спектр системы «битум, модифицированный 2 % мас. бутадиен-метилстирольного каучука» практически полностью соответствует ИК-спектру битума (рисунок 4.8.). Основные полосы поглощения СКМС-30 (CH_3 – группы боковых цепей, CH_2 – группы, $\text{C}=\text{CH}$ – группы и др.) практически не заметны. В то же время, введение в битумополимерное вяжущее технической серы приводит к существенному снижению интенсивности полос поглощения битума (CH_2 – группы боковых цепей, CH_3 – группы, нафтены, $\text{C}=\text{O}$ группы и др.). Это подтверждает теоретические предпосылки настоящего исследования, а именно, часть серы принимает участие в вулканизации бутадиенметилстирольного каучука, часть серы вступает в химическое взаимодействие с углеводородами битума с образованием меркаптанов, сульфидов и полисульфидов. Большая часть серы диспергируется в битумополимерном вяжущем до коллоидного уровня и именно на этой поверхности большая часть битумополимерсерного вяжущего переходит в структурированное состояние.

Сопоставление ИК-спектров систем: «битум – СКМС-30 – техническая сера – известняковый минеральный порошок неактивированный» и «битум – СКМС-30 – техническая сера – известняковый минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30», показывает, что в системе, в которой содержится, активированный бутадиенметилстирольным каучуком минеральный порошок, более четко проявляются полосы поглощения компонентов битума. Это свидетельствует о том, что наличие на поверхности минерального порошка СКМС-30 улучшает смачивание минерального порошка битумополимерсерным вяжущим и способствует формированию более структурированного адсорбционно-сольватного слоя модифицированного битума на поверхности минерального порошка. Это приводит к усилению коагуляционного структурообразования в микроструктуре асфальтобетона.

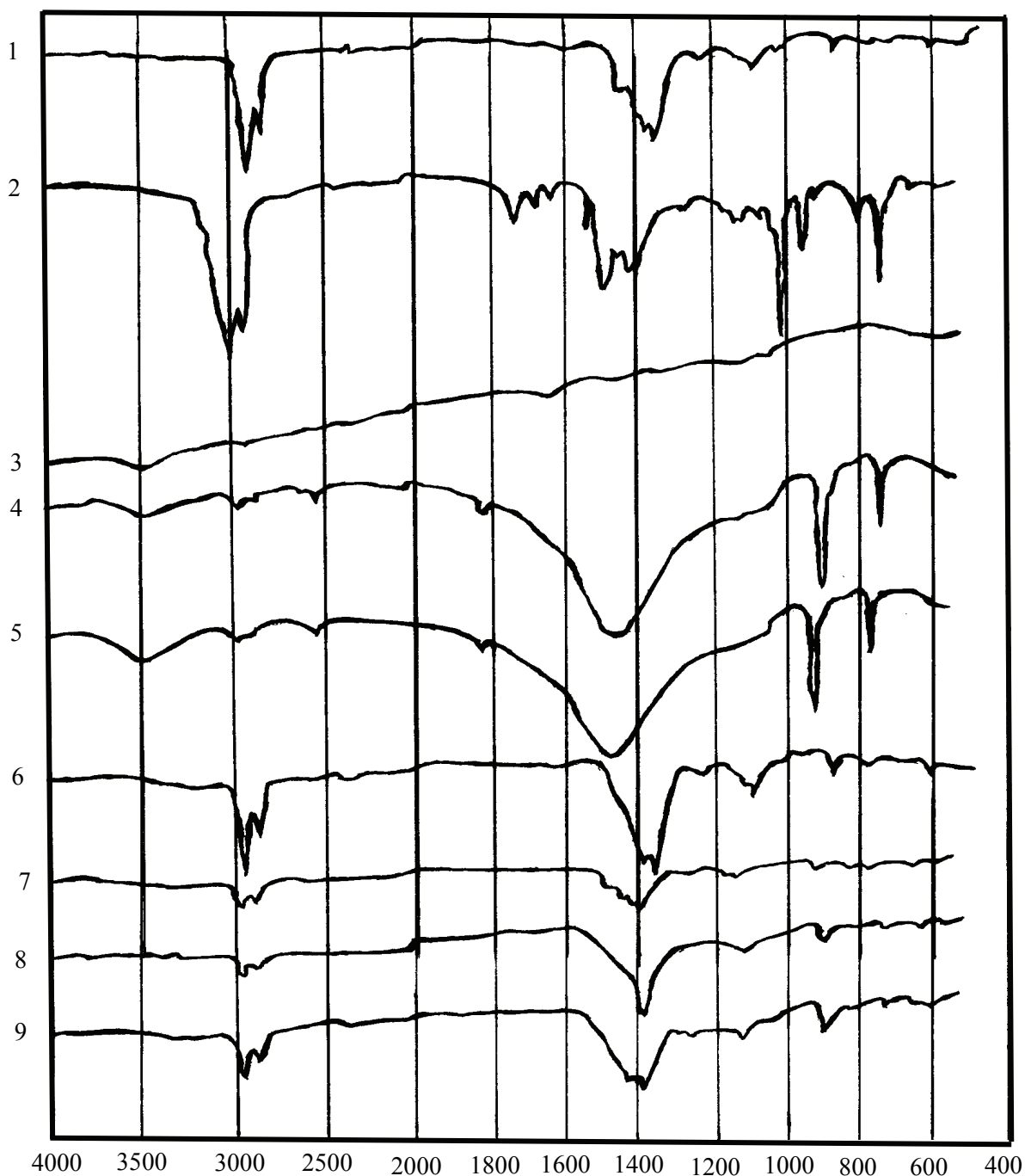


Рисунок 4.8 – ИК-спектры : 1 – битум; 2 – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30; 3 – техническая сера; 4 – известняковый минеральный порошок неактивированный; 5 – известняковый минеральный порошок, поверхностно-активированный 0,5% мас СКМС-30; 6 – битум + СКМС-30; 7 – битум + СКМС-30 – сера; 8 – битум – СКМС-30 – сера – известняковый минеральный порошок неактивированный; 9 – битум – СКМС-30 – сера – известняковый минеральный порошок, поверхностно-активированный 0,5 % мас. СКМС-30

4.1.2 Температурные режимы укладки и уплотнения асфальто-полимерсеробетонных смесей, деформационно-прочностные свойства и атмосферная стойкость асфальтополимерсеробетонных

Формирование структуры горячих асфальтобетонов происходит в три этапа. На первом этапе – этапе активного структурообразования – проявляются все физико-химические свойства двух взаимодействующих материалов – комплексно-модифицированного битума и активированного минерального материала: смачивание, обволакивание, сорбция наиболее активных компонентов органического вяжущего поверхностью минерального материала.

Второй этап структурообразования начинается с подачи асфальтобетонной смеси в транспортное средство и включает укладку смеси в слои дорожной одежды, уплотнение и заканчивается снижением температуры асфальтобетона в конструктивном слое дорожной одежды до температуры окружающего воздуха.

Третий этап – стабилизация микроструктурных связей в асфальтобетоне. Он характеризуется дальнейшим уплотнением структуры бетона в покрытии в результате испарения легкокипящих фракций масел с молекулярной массой до 400 у. е.

Завершающей стадией структурообразования асфальтобетона на этапе технологической переработки её является процесс уплотнения. Уплотняемость асфальтобетонных смесей обусловлена структурой смеси, качеством исходных материалов, особенностями взаимодействия между битумом и минеральными материалами, которые, прежде всего, определяются температурой [291, 292]. В общем случае повышение температуры приводит к снижению работы уплотнения. В то же время, недостаточная когезия пленочного органического вяжущего при высокой температуре может снизить уплотняемость асфальтобетонной смеси. Поэтому, уплотнение асфальтобетонной смеси осуществляют в оптимальном интервале температур. Необходимо стремиться к тому, чтобы когезионная прочность слоя сорбированного вяжущего была достаточно велика, а вязкость свободного модифицированного битума – минимальна. Для каждого типа смеси существуют

температуры, при которых требуемого уплотнения достичь невозможно, даже при большом числе циклических нагружений, уплотняющего катка.

Данные по изучению уплотняемости асфальтобетонных смесей рис. 4.9. показывают, что по мере увеличения температуры смесей их уплотняемость растет. Это обусловлено снижением вязкости органических вяжущих, которые играют роль смазки. При приложении нагрузки происходит сближение минеральных частиц, что приводит к уменьшению занимаемого объема без деформаций частиц. Диапазон температур уплотнения, который для бетонных смесей на модифицированном асфальтополимерсерном вяжущем составляет $60 - 130^{\circ}\text{C}$ и $90 - 130^{\circ}\text{C}$ для горячей асфальтобетонной смеси соответствует наиболее компактному размещению частиц минерального остова. Причем последующее перемещение минеральных частиц практически отсутствует в связи с тем, что минеральные частицы в деформируемом монолите переходят в состояния с более прочной связью через тонкие битумные пленки между ними.

Увеличение температуры смесей свыше $110 - 120^{\circ}\text{C}$ приводит к снижению когезионной прочности органических вяжущих. В этом случае минеральные частицы под действием уплотняющей нагрузки сближаются до предельно возможного расстояния, а после снятия нагрузки вследствие возникающих упругих деформаций частицы отталкиваются друг от друга (нисходящая ветвь кривой, рисунок 4.9), система разуплотняется. На практике это приведет к образованию волосяных трещин после прохода катка.

Следовательно, подготовленная для укладки асфальтополимерсеробетонная смесь должна иметь температуру $110 - 140^{\circ}\text{C}$. Уплотнение асфальтобетонных смесей с комплексно модифицированной микроструктурой необходимо вести в интервале температур $60 - 130^{\circ}\text{C}$. Процесс уплотнения асфальтополимерсеробетонных смесей менее энергоемкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б. В 2.7-119:2011) рисунок 4.10, таблица 4.9. Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтополимерсеробетонных смесей составляет $0,81 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$, а для традиционных асфальтобетонных смесей $1,27 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$.

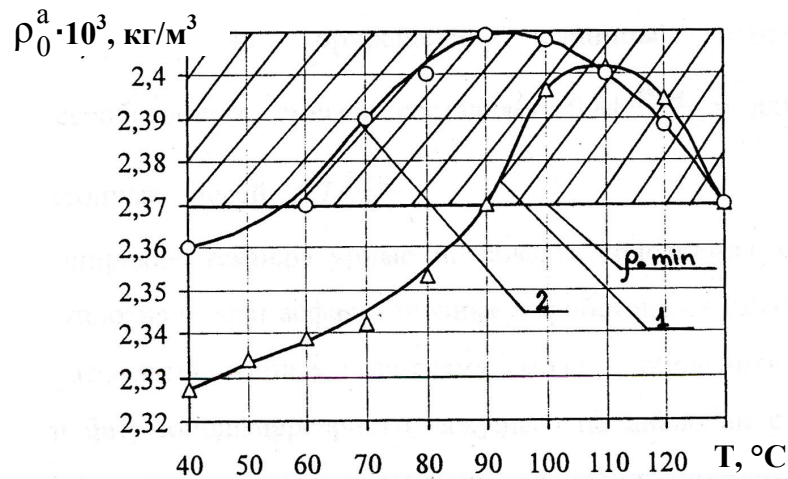


Рисунок 4.9 – Зависимость средней плотности ρ_0^a мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) от температуры T , отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – битум нефтяной дорожный $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – битум нефтяной дорожный $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

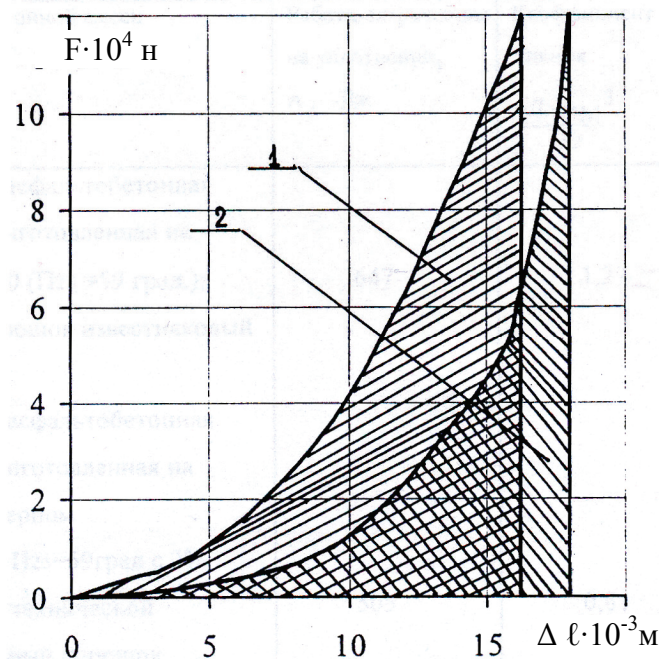


Рисунок 4.10 – Диаграмма уплотнения мелкозернистых асфальтобетонных смесей с использованием асфальтовяжущих: 1 – битум дорожный $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, известняковый минеральный порошок неактивирован; 2 – битум дорожный $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, известняковый минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Таблица 4.9 – Свойства асфальтобетонных смесей при уплотнении

№ n/n	Состав асфальтобетонной смеси	Работа, затраченная на уплотнение, А, Дж	Коэффициент уплотнения, $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$	Приращение средней плотности бетона, $\Delta \rho_0^d, \text{кг} / \text{м}^3$
1	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1 \text{мм}$); минеральный порошок известняковый неактивирован	647	1,27	509
2	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битумополимерсерном вяжущем (битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1 \text{ мм}$ с 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы); минеральный порошок известняковый активирован 0,5 % мас. СКМС-30	505	0,81	620

Более широкие температурные интервалы уплотнения и меньшая энергоемкость уплотняемости асфальтополимерсеробетонных смесей в сравнении с горячими асфальтобетонными смесями можно объяснить тиксотропными свойствами битумополимерсерного вяжущего по аналогии с битумополимерным, а также более развитыми адсорбционно-сольватными слоями битумополимерсерного вяжущего на поверхности минеральных материалов, которые легко сливаются при уплотняющих воздействиях.

Основными расчетными характеристиками при проектировании нежестких дорожных одежд автомобильных дорог являются расчетные значения предела прочности на изгиб при растяжении, динамического модуля упругости и предельного напряжения сдвига.

Данные, приведенные в таблице 4.10 и на рисунке 4.11, показывают, что угол наклона зависимости $R_{\text{изг}} = f(T)$ в интервале температур $0 - 60^\circ \text{C}$ для модифицированного асфальтобетона более пологий, чем для горячего асфальтобетона.

Таблица 4.10 – Значение предела прочности асфальтобетонов на изгиб при растяжении, $R_{изг}$, МПа

Индекс бетона	Состав асфальтовяжущего в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б)	Температура, °С			
		0	20	40	60
1	Вяжущее – битум П ₂₅ = 59·0,1мм; минеральный порошок известняковый ($R_{изг}$, МПа)	7,5	1,5	0,5	0,2
2	Вяжущее – битум П ₂₅ = 59·0,1мм модифицирован 2% мас. СКМС-30 и 30 % мас.технической серы; известняковый минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30 ($R_{изг}$, МПа)	6,0	3,5	1,6	0,7

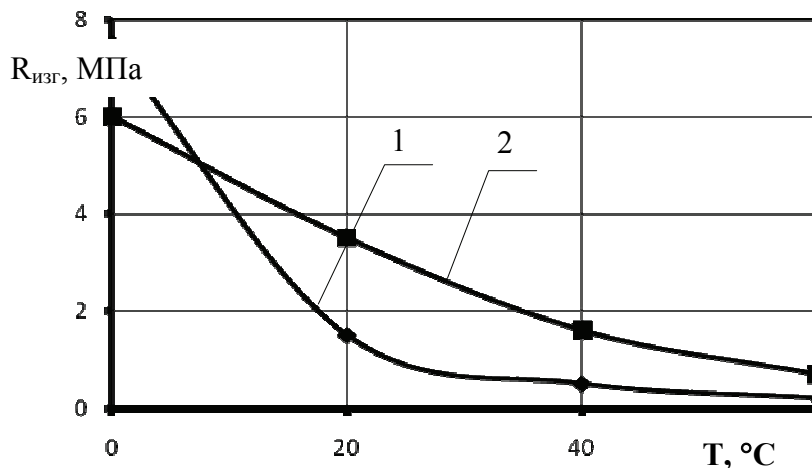


Рисунок 4.11 – Зависимость предела прочности при изгибе $R_{изг}$ от температуры T мелкозернистых асфальтобетонов (тип Б), отличающихся составом микроструктуры: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм., минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм, модифицированный 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

При этом предел прочности при изгибе в области высоких положительных температур для асфальтобетона с комплексно модифицированным асфальтовяжущим веществом характеризуется более высокими значениями (в 3 – 4 раза выше), чем для немодифицированного горячего асфальтобетона. Это обеспечит более высокую несущую способность асфальтобетонного покрытия с применением модифицированных асфальтобетонов. Более высокие значения предела прочности при изгибе асфальтополимерсеробетонов в области высоких положительных температур по сравнению с горячим асфальтобетоном можно объяснить наличием сопряженной полимерной пространственной сетки, которая выполняет роль микроарматуры.

Современные требования к расчетным характеристикам асфальтобетона могут быть удовлетворены при условии, если он работает в стадии обратимых деформаций. Наиболее простым способом определения области линейного вязкоупругого поведения является построение графической зависимости действующего напряжения от деформации. Критериями перехода из линейной в нелинейную зону служат критические напряжения и критические деформации, отвечающие нарушению линейной зависимости между ними. При этом за критическую принимается деформация, отвечающая десятипроцентному отклонению зависимости между напряжением в бетоне и относительной его деформацией от линейной [7].

Асфальтополимерсеробетоны характеризуются большими критическими напряжениями, ($\sigma_{кр} = 0,095$ МПа), чем горячий асфальтобетон ($\sigma_{кр} = 0,045$ МПа) (рисунок 4.12). Следовательно, покрытия автомобильных дорог, построенные с использованием модифицированного асфальтобетона будут более долговечны под действием транспортных нагрузок.

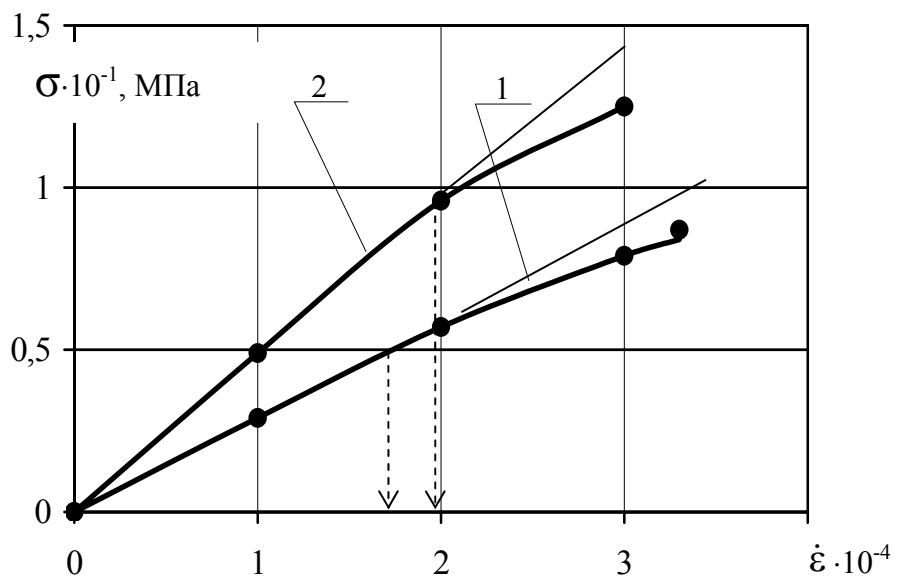


Рисунок 4.12 – Зависимость между напряжением σ в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б) и относительной деформацией $\dot{\epsilon}$ при частоте деформирования 0,5 Гц и температуре 20°C: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Частотные зависимости динамического модуля упругости как горячего асфальтобетона, так и асфальтополимерсеробетона в диапазоне температур $+50^{\circ}\text{C}$ минус 20°C (рисунки 4.13, 4.14, таблица 4.11) показывают, что с увеличением частоты и понижением температуры наблюдается его рост. Темп изменения модуля упругости с частотой различный при разных температурах: минимальный в области низких температур и максимальный для асфальтобетона в области температур 0°C минус 20°C . Следует отметить высокие значения модуля упругости асфальтополимерсеробетона при повышенных значениях температуры. Например, при 50°C они значительно превышают таковые для традиционного горячего асфальтобетона (таблица 4.11, рисунки 4.13, 4.14).

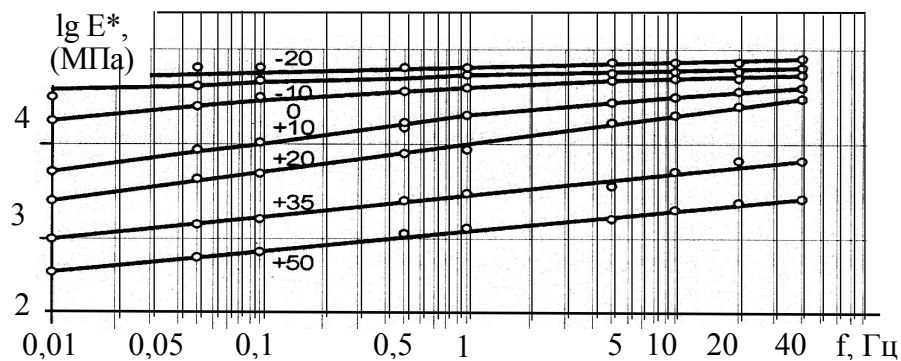


Рисунок 4.13 – Частотная зависимость комплексного модуля упругости, E^* мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), приготовленного на битуме нефтяном дорожном $\Pi_{25}=59\cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован

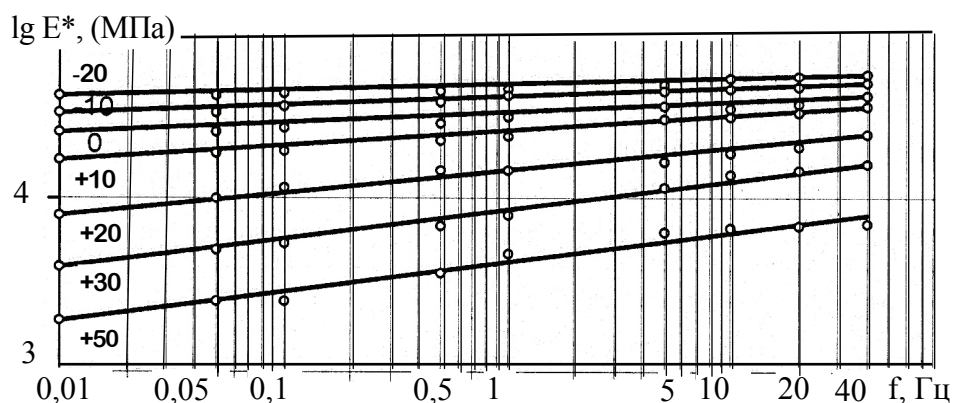


Рисунок 4.14 – Частотная зависимость комплексного модуля упругости, E^* мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) с комплексно-модифицированной микроструктурой: вяжущее – нефтяной дорожный битум $\Pi_{25}=59\cdot 0,1$ мм, модифицированный 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы; минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Таблица 4.11 – Значения комплексного модуля упругости асфальтобетонов, E^* , МПа

Индекс бетона	Состав асфальтовяжущего в мелкозернистом асфальтобетоне типа Б	Частота, Гц	Температура, °С						
			-20	-10	0	10	20	35	50
1	Вяжущее – битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован	0,01	4920	3170	1710	508	263	107	76
		0,05	5750	4130	2280	841	408	138	81
		0,1	5780	4590	2700	1040	470	160	90
		0,5	6130	5130	3440	1710	754	252	113
		1	6300	5520	3870	2100	884	283	129
		5	7250	5870	4570	2750	1660	365	173
		10	7250	6210	4740	3090	1920	494	206
		20	7770	6380	5090	3440	2440	668	252
		40	7860	6470	5520	3830	2750	711	283
2	Вяжущее – битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы; известняковый минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30.	0,01	3440	3090	2310	1710	841	437	206
		0,05	3610	3270	2490	1880	971	544	252
		0,1	3790	3440	2660	2050	1010	595	301
		0,5	4130	3610	2920	2310	1270	754	365
		1	4310	3870	3180	2400	1360	841	451
		5	4480	4310	3700	2920	1710	971	624
		10	4570	4390	3790	3010	1880	1270	668
		20	4740	4480	3960	3270	2050	1400	711
		40	5000	4570	4306	3350	2310	1450	754

Модифицированные асфальтобетоны характеризуются более широким интервалом вязкоупругого поведения в покрытии дорожной одежды (рисунок 4.15).

Температура стеклования для них составляет минус $32,5^{\circ}\text{C}$, для горячего асфальтобетона минус $17,5^{\circ}\text{C}$, соответствующие значению динамического модуля упругости 10^4 МПа, а температура перехода в вязкотекучее состояние для модифицированного асфальтобетона равна 75°C , для традиционного горячего асфальтобетона $T_{\text{вп}} = 41^{\circ}\text{C}$ (температура, соответствующая значению динамического модуля упругости 10^2 МПа). Следовательно, температурный интервал вязкоупругого состояния модифицированного асфальтобетона значительно шире, чем асфальтобетона, приготовленного на битуме БНД 40/60 (рисунок 4.15, таблица 4.11). Таким образом, покрытия, построенные с применением модифицированных асфальтополимербетонных смесей, будут менее склонны к накоплению пластических деформаций.

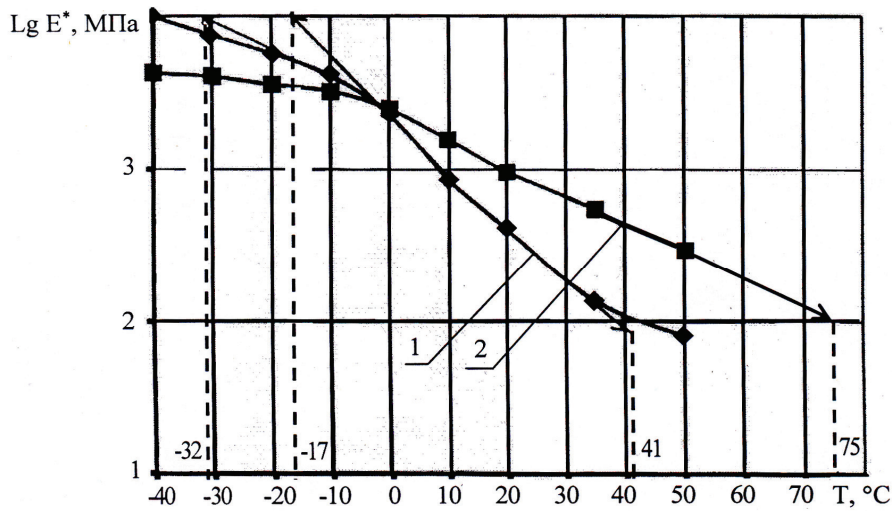


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость комплексного модуля упругости, E^* мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) при частоте деформирования 0,05 Гц, отличающегося составом асфальтовязующего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Асфальтополимерсеробетоны менее температурочувствительны, чем традиционные горячие асфальтобетоны. Коэффициент температурной чувствительности в интервале температур минус 20°C ... $+50^\circ\text{C}$, $K_T = \frac{\Delta \lg E}{\Delta T}$ для модифицированных асфальтобетонов при частоте деформирования $f = 0,5$ Гц равен 0,011, а для традиционного горячего асфальтобетона (индекс 1, таблица 4.6) $K_T = 0,025$.

Степенная зависимость модуля упругости от частоты деформирования горячего асфальтобетона, выраженная через коэффициент пластичности от температуры (рисунок 4.16), имеет экстремальный характер. Коэффициент пластичности в области линейного вязкоупругого поведения на зависимости модуля упругости от частоты не является простой характеристикой релаксационной способности асфальтобетона. В низкотемпературной области, развивающейся в сторону стеклования, коэффициент пластичности

качественно характеризует отношение времени испытания ко времени релаксации, а в области высоких температур, развивающихся в направлении перехода материала к условно равновесному состоянию, он представляет собой отношение времени релаксации ко времени испытания [7]. Максимальное значение коэффициента пластичности характеризует переходную зону между этими состояниями. Характерно, что коэффициент пластичности асфальтополимерсеробетона в широком диапазоне температур и частот воздействия линеен (рисунок 4.16). Это свидетельствует о малом температурно-временном влиянии на реологические свойства асфальтополимерсеробетона.

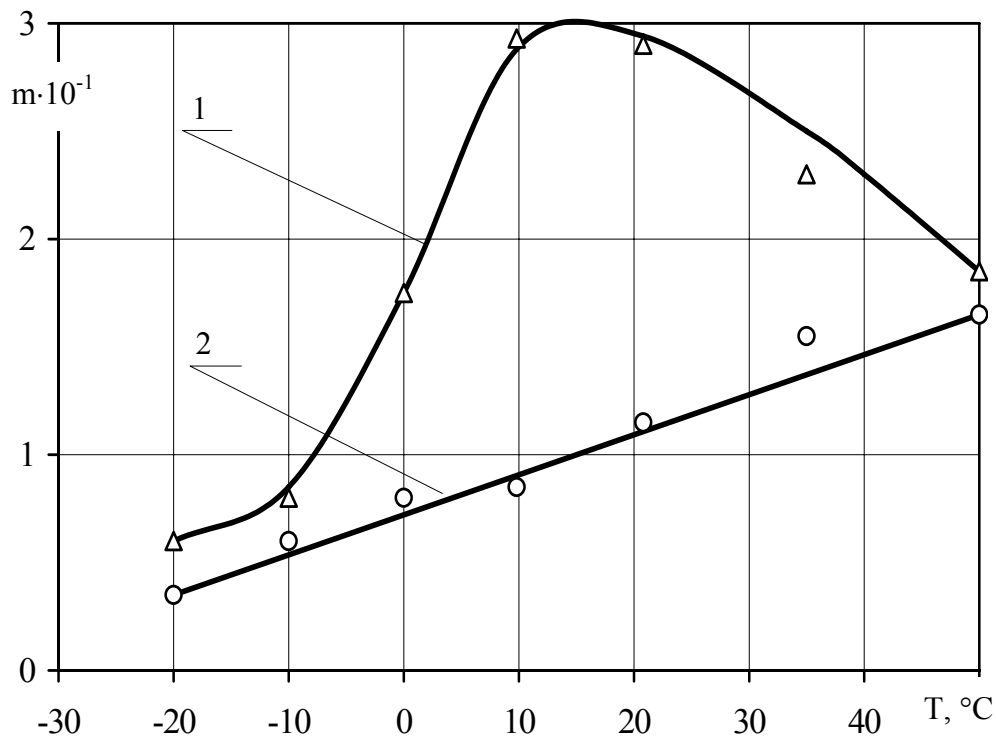


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость коэффициента пластичности $m = \Delta \lg E^* / \Delta \lg T$ мелкозернистых асфальтобетонов (тип Б), отличающихся составом асфальтовязующего: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, известняковый минеральный порошок неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Покрытия нежестких дорожных одежд, построенные из асфальто-полимерсеробетонных смесей, при высоких положительных температурах будут медленно релаксировать возникающие напряжения, а в области отрицательных температур – напряжения будут быстро релаксировать. В связи с этим асфальтополимерсеробетонные покрытия будут жесткими в области высоких летних температур, а в области отрицательных температур будут противостоять трещинообразованию.

Данные, приведенные в таблице 4.12, свидетельствуют о том, что асфальтополимерсеробетоны более сдвигоустойчивы, чем традиционные горячие асфальтобетоны.

Таблица 4.12 – Значения показателей, характеризующих сдвигоустойчивость асфальтобетонов по Маршаллу

Индекс бетона	Состав асфальтовяжущего в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б).	Условная пластичность, мм	Показатель условной жесткости, А, Н/мм	Устойчивость, Р, Н.
1	Вяжущее – битум П ₂₅ = 59·0,1 мм; минеральный порошок известняковый неактивирован	46	3316	15256
2	Вяжущее – битум П ₂₅ = 59·0,1 мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы; известняковый минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30	39	5892	22981

Коррозионная стойкость асфальтополимерсеробетона. В процессе эксплуатации дорожные покрытия кроме транспортных нагрузок подвергаются воздействию погодноклиматических факторов, оказывающих существенное влияние на их долговечность: температура, скорость ее изменения, солнечная радиация, ветер, атмосферные осадки, влажность воздуха, попеременное увлажнение и высушивание. Известно, что если напряжение, возникающее в дорожном покрытии от движущегося транспорта, не превышает его несущей способности, то долговечность зависит от вышеуказанных факторов [1 – 7].

В связи с тем, что сведения о влиянии атмосферных факторов на коррозионную устойчивость асфальтополимерсеробетона во времени отсутствуют, были исследованы тепловое старение, морозостойкость и водоустойчивость.

Долговечность асфальтобетонов во многом определяется свойствами нефтяных дорожных битумов, а также химико-минералогическим составом и структурой минерального порошка. В связи с тем, что органическое вяжущее в асфальтобетоне находится в структурированном состоянии, то целесообразно поведение комплексно-модифицированной микроструктуры асфальтополимерсеробетона под действием факторов, которые обуславливают их старение, исследовать непосредственно в бетоне с учетом взаимодействия вяжущих с минеральными материалами.

Необходимо отметить, что до настоящего времени отсутствуют удовлетворительные методы изучения старения бетонов на органических вяжущих, которые бы моделировали условия их эксплуатации в натурных условиях.

В настоящей работе проверялась устойчивость мелкозернистого асфальтополимерсеробетона (тип Б) в климатической камере ИП-1 на тепловое старение. Температура прогрева составляла 75°С. Образцы подвергались также ультрафиолетовому облучению. В качестве показателя, характеризующего изменение свойств асфальтобетонов, принят коэффициент старения, $K_{ст} = R_{20,\tau} / R_{20,0}$ (где $R_{20,\tau}$ и $R_{20,0}$ предел прочности при сжатии при 20°С асфальтобетонов прогретых при 75°С в течение τ и 0 времени соответственно) – рисунок 4.17.

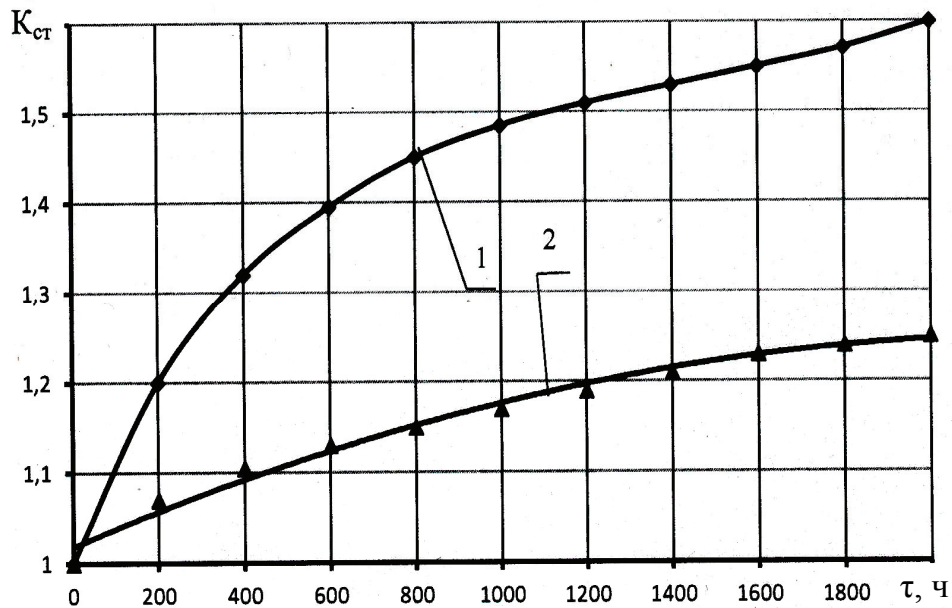


Рисунок 4.17 – Зависимость коэффициента теплового старения, $K_{ст}$ от времени прогрева, τ в климатической камере ИП при температуре 75°C мелкозернистого асфальтового бетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум П₂₅ = 59·0,1 мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

Данные по изменению коэффициента старения в зависимости от времени прогрева показывают (рисунок 4.17), что на начальном этапе прогрева (600 часов) происходит более интенсивное старение как горячего асфальтобетона, так и асфальтополимерсеробетона. Это можно объяснить испарением легких углеводородов масел битума и диффузией их в поры и капилляры известнякового минерального порошка в горячем асфальтобетоне. Затем темп нарастания прочности остается постоянным для асфальтобетона и стабилизируется для асфальтополимерсеробетона. Причем коэффициент старения асфальтополимерсеробетона после 2000 часов прогрева при температуре 75°C не превышает критического значения 1,3 [96]. В то же время горячий асфальтобетон достигает этого значения через 350 часов прогрева.

В этом случае, срок службы асфальтобетонного покрытия можно продлить, если своевременно устраивать и возобновлять слои поверхностной обработки. Это позволит значительно замедлить испарение легкокипящих фракций масляной среды нефтяного битума и ограничить диффузию кислорода воздуха к полимеризующимся компонентам органического вяжущего.

Таким образом, асфальтополимерсеробетоны более стабильны, чем традиционные горячие асфальтобетоны в условиях действия высокой температуры и ультрафиолетового облучения. Это обусловлено тем, что макромолекулы, надмолекулярные образования СКМС-30 и частицы технической серы сорбируют большую часть низкомолекулярных углеводородов битума, тем самым замедляя интенсивность испарения алкановых углеводородов с температурой кипения до 300°С, избирательной диффузии их внутрь минеральных зерен; снижения интенсивности окисления кислородом воздуха ненасыщенных соединений битума вследствие меньшего его проникновения сквозь пленку вяжущего, плотность и когезионная прочность которой значительно выше битумной; увеличивая энергию активации реакций поликонденсации групп веществ битума в направлении масла → смолы → асфальтены.

Важнейшим свойством асфальтобетона, предопределяющим его долговечность, является устойчивость его структуры в условиях изменяющегося влажного и температурного режима, что характерно для условий эксплуатации в ДНР, Российской Федерации, Украине.

Длительное увлажнение асфальтобетона способствует отслаиванию битумных пленок, особенно при недостаточной адгезии их к поверхности минеральных частиц, что приводит к ослаблению структурных связей в бетоне и облегчает его разрушение под действием транспортных средств.

Определение водоустойчивости осуществляли в условиях длительного водонасыщения. Образцы насыщали водой в условиях вакуума, затем помещали в сосуды с водой, температура которой поддерживалась в пределах $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Водоустойчивость асфальтобетона характеризовалась как отношение показателя

прочности материала, водонасыщенного в течение 15-90 суток, к показателю прочности образцов до водонасыщения.

Данные по изменению коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении (рисунок 4.18) показывают, что на начальном этапе водонасыщения 30 суток происходит резкое падение прочности горячего асфальтобетона. Затем темп падения прочности замедляется. В то же время коэффициент водостойкости асфальтополимерсеробетона до 75 суток водонасыщения более 0,9, а после 90 суток водонасыщения, $K_{\text{вд}} = 0,87$. Следовательно, асфальтополимерсеробетонные покрытия автомобильных дорог в условиях длительного водонасыщения должны быть значительно долговечнее, чем покрытия из традиционных горячих асфальтобетонных смесей.

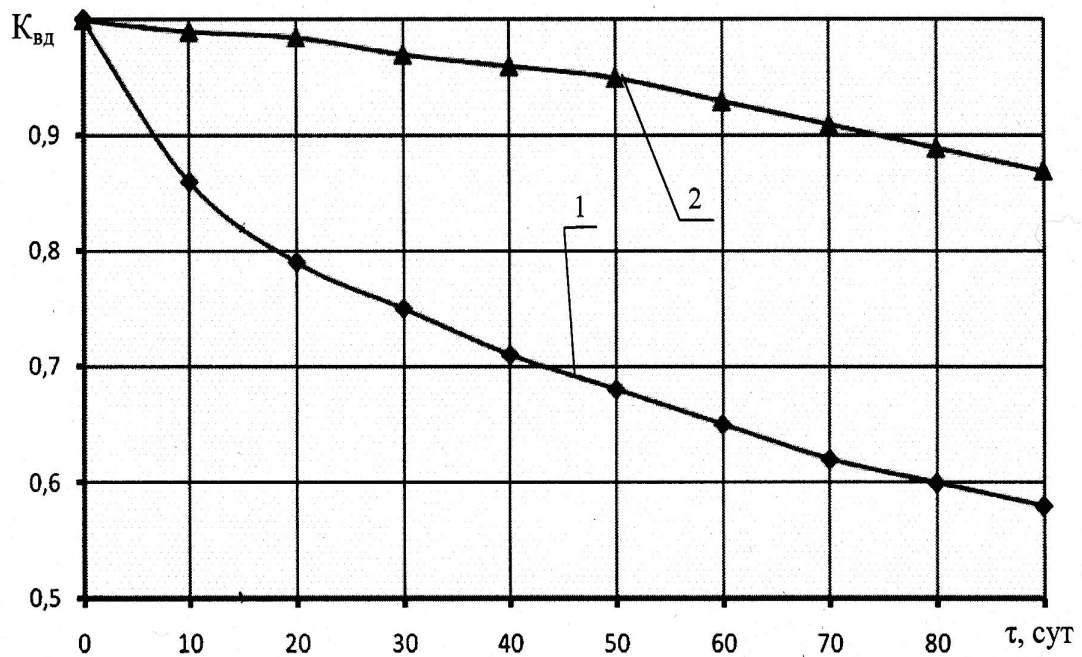


Рисунок 4.18 – Зависимость коэффициента длительной водостойкости $K_{\text{вд}}$ от времени водонасыщения τ мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), отличающегося составом асфальтовязущего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30

4.2 Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и устройства слоев износа покрытий нежестких дорожных одежд

Для оптимизации состава бинарной смеси “битумополимерсерное вяжущее – поверхностно-активированный минеральный порошок” использован композиционный несимметричный план на трех целочисленных уровнях (-1; 0; +1) с коэффициентом корреляции между факторами $r_{ij} < 0.1$, $i, j = 1, 2$ и $i \neq j$. В разделе 4.1 были установлены оптимальные концентрационные соотношения в системах: “битум (БНД 40/60) – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ 15 (ГОСТ 11138) – техническая сера (ГОСТ 127);” и “минеральный известняковый порошок (ДСТУ Б В. 2. 7-121-2014), который поверхностно-активирован СКМС-30”. В таблицах 4.13, 4.14, 4.15 приведены значения факторов, действующих на оптимизируемую систему, параметры оптимизации и их значения, матрица планирования и результаты эксперимента соответственно.

Таблица 4.13 – Значение факторов варьирования, действующих на асфальтополимерсерное асфальтовяжущее вещество

№ п/п	Код фактора	Физический смысл фактора	Единица измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					-1	0	+1
1	X ₁	Массовая концентрация минерального порошка, поверхностно-активированного раствором СКМС-30 (0,5 % мас. СКМС-30 в пересчете на твердое вещество к массе известнякового минерального порошка).	%	5	10	15	20
2	X ₂	Массовая концентрация битумополимерсерного вяжущего (битум БНД 40/60 (П ₂₅ = 59·0,1 мм); битум модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы).	%	2	6,5	8,5	10,5

Таблица 4.14 – Параметры оптимизации состава матрицы литого асфальтополимерсеробетона и их граничные значения

№ п/п	Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Размерность	Граничное значение функции отклика
1	Y_1	Предел прочности на растяжение при изгибе при 0°C	МПа	Не менее 5,6
2	Y_2	Коэффициент длительной водостойкости	–	Не менее 0,96
3	Y_3	Подвижность смеси при 150°C (осадка конуса)	мм	Не менее 30
4	Y_4	Погружение штампа при 40°C	мм	Не более 4 мм

Статистическая обработка результатов эксперимента и определение коэффициентов уравнений регрессии выполнено с помощью программы “Astat 2,0”. Получены уравнения регрессии в виде неполных и полных полиномов 2-ой степени (4.11, 4.12, 4.13).

Графическая интерпретация результатов оптимизации асфальто-полимерсерного вяжущего вещества приведена на рисунке 4.16.

$$Y_1 = 4,96 + 1,68 \cdot X_1 + 1,36 \cdot X_2 + 1,28 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,24 \cdot X_1^2 \quad (4.11)$$

(м.к.к. = 0,981, Cv=10,6 %)

$$Y_3 = 32 + 15,5 \cdot X_1 + 7,3 \cdot X_2 - 2,39 \cdot X_1^2 \quad (4.12)$$

(м.к.к. = 0,975, Cv=14,4 %)

$$Y_4 = 3,43 + 0,33 \cdot X_1 + 0,52 \cdot X_2 + 0,39 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,22 \cdot X_1^2 + 0,32 \cdot X_2^2 \quad (4.13)$$

(м.к.к. = 0,985, Cv = 4,7 %)

Информационная способность моделей 4.11, 4.12, 4.13, (рисунок 4.19) проверена с помощью критерия Фишера. Определены доверительные интервалы значений для функций отклика. Выделена область оптимальных значений факторов системы “битумополимерсерное вяжущее – поверхностно-активированный СКМС-30 известняковый минеральный порошок”, обеспечивающая заданные параметры оптимизации асфальтовяжущего вещества литого асфальтополимерсеробетона (рисунок 4.19, Optimal). Характерно, что при всех значениях факторов варьирования коэффициент длительной водостойкости (Y_3) обеспечивается.

Таблица 4.15 – Матрица планирования и результаты эксперимента по оптимизации состава асфальтовязующего вещества горячего литого асфальтополимерсеробетона, в котором асфальтовязующее представлено нефтяным дорожным битумом с пенетрацией $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, массовая концентрация минерального порошка, который активирован 0,5 % мас. СКМС-30 в асфальтовязующем (10; 15; 20 %) и массовая концентрация битумополимерсерного вязующего (6,5; 8,5; 10,5 %): X_1 – массовая концентрация поверхностно-активированного минерального порошка; X_2 – массовая концентрация битумополимерсерного вязующего

Значение факторов варьирования				Значение параметров оптимизации																				
№ п/п	В кодированных значениях		В натуральных значениях		Предел прочности на растяжение при изгибе, при 0°С (R _{изг}), МПа (Y ₁)						Коэффициент длительной водостойкости K _{вд} (Y ₂)					Подвижность смеси при 150°С, ОК (мм), (Y ₃)					Глубина погружения, штампа при 40°С, h (мм), (Y ₄)			
	X ₁	X ₂	x ₁	x ₂	Y ₁ ^I	Y ₁ ^{II}	Y ₁ ^{III}	Y ₁ ^{IV}	Y ₂ ^I	Y ₂ ^{II}	Y ₂ ^{III}	Y ₂ ^{IV}	Y ₃ ^I	Y ₃ ^{II}	Y ₃ ^{III}	Y ₃ ^{IV}	Y ₄ ^I	Y ₄ ^{II}	Y ₄ ^{III}	Y ₄ ^{IV}				
1	-1	+1	10	10,5	5,0	5,1	5,0	5,03	0,97	0,97	0,98	0,973	26	26	25	25,66	3,9	3,8	3,8	3,83				
2	-1	0	10	8,5	4,3	4,2	4,6	4,36	0,97	0,97	0,98	0,973	16	12	11	13,00	3,5	3,4	3,2	3,36				
3	-1	-1	10	6,5	4,4	4,0	4,1	4,16	0,96	0,91	0,95	0,940	6	3	2	3,66	3,1	3,3	3,8	3,40				
4	0	+1	15	10,5	5,5	5,6	5,6	5,56	0,99	0,96	0,97	0,973	33	34	38	35,00	4,0	4,1	4,2	4,10				
5	0	0	15	8,5	5,1	5,1	5,0	5,06	0,98	0,98	0,98	0,980	33	31	28	30,66	3,2	3,6	3,5	3,43				
6	0	-1	15	6,5	4,4	4,3	4,0	4,36	0,96	0,92	0,93	0,936	31	31	29	30,33	3,6	3,2	3,4	3,40				
7	+1	+1	20	10,5	10,7	10,9	11,0	10,86	0,99	0,98	0,99	0,986	48	56	61	55,00	5,1	5,5	5,4	5,33				
8	+1	0	20	8,5	8,1	7,7	7,8	7,86	0,98	0,98	0,99	0,983	49	42	46	45,66	4,0	4,0	3,8	3,93				
9	+1	-1	20	6,5	4,6	5,0	5,1	4,90	0,97	0,97	0,98	0,973	36	36	32	34,66	3,2	3,2	3,6	3,33				

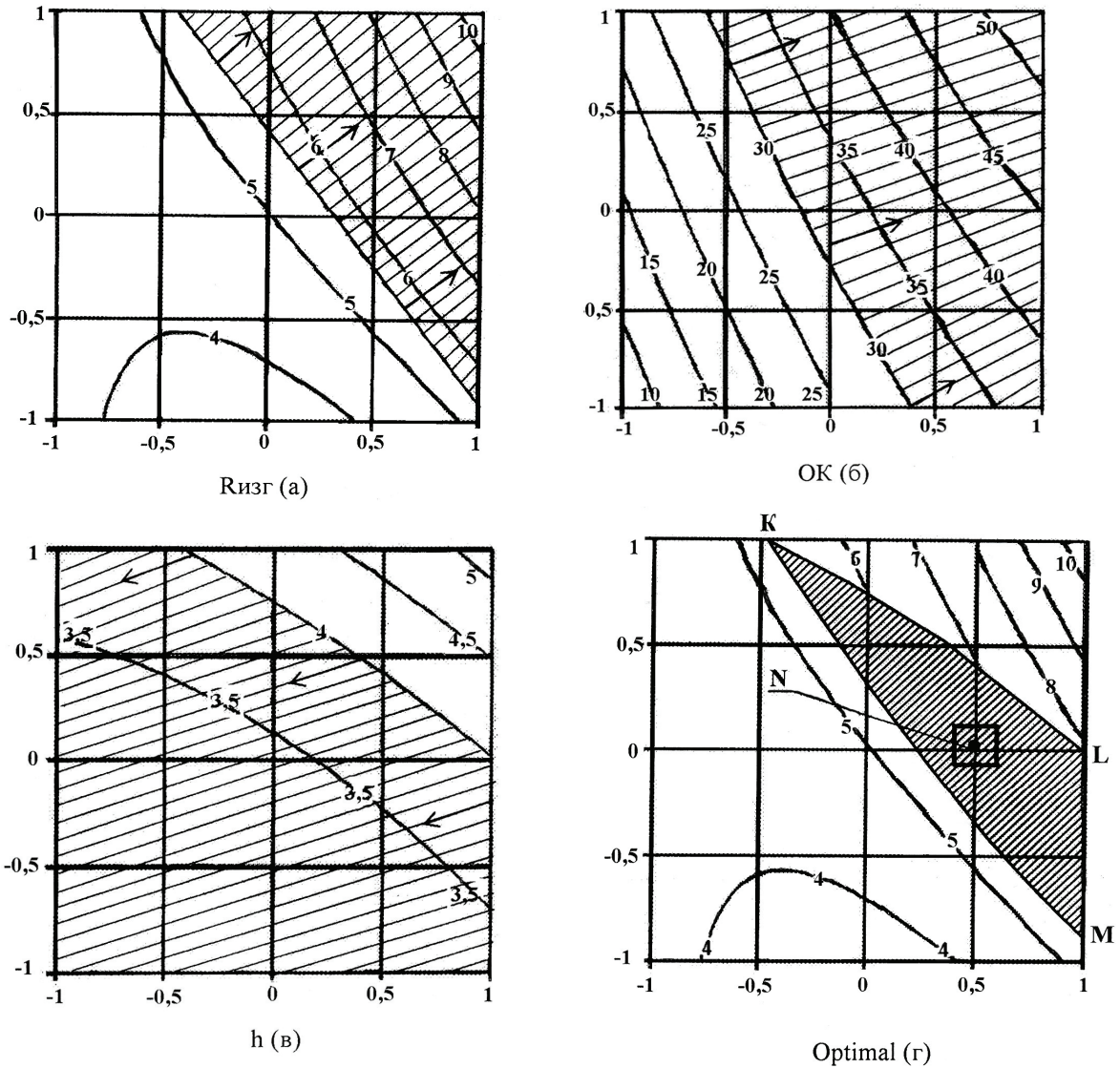
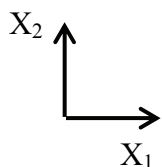


Рисунок 4.19 – Зависимость предела прочности на растяжение при изгибе, $R_{изг}$ (МПа), (а) при $0^{\circ}C$ (Y_1); подвижности асфальтополимерсеробетонной смеси, $ОК$ (мм) при $150^{\circ}C$ (б) (Y_3); глубины погружения штампа при $40^{\circ}C$, h (мм), (в) (Y_4) и области оптимальных составов $Optimal$ (г) битумополимерсерных вяжущих веществ от соотношения в системе поверхностно-активированного бутадиен-метилстирольным каучуком СКМС-30 известнякового минерального порошка и битумополимерсерного вяжущего

Формулы перехода от кодированных значений факторов к натурным



$$X_1 = \frac{x_1 - 15}{5}; \quad x_1 = 15 + 5 \cdot X_1 \quad (4.14)$$

$$X_2 = \frac{x_2 - 8,5}{2}; \quad x_2 = 8,5 + 2 \cdot X_2 \quad (4.15)$$

Таким образом, исходя из условий, ограниченных параметрами оптимизации, следует рекомендовать следующие составы асфальтополимерсерного вяжущего вещества.

Массовая концентрация минерального порошка, активированного раствором СКМС-30 (0,5 % мас. СКМС-30 в перерасчете на твердое вещество к массе известнякового минерального порошка) 12,6 – 20,0% мас. – массовая концентрация битумополимерсерного вяжущего (битум БНД 40/60 ($P_{25} \cdot 0,1$ мм) модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы) 6,7 % – 10,5 % мас. Из условий обеспечения необходимой подвижности литой асфальтополимерсеробетонной смеси необходимо стремиться работать в граничной области, но существует опасность повышения пластичности покрытия устроенного из литого асфальтобетона. Исходя из ограничений по показателю пластичности литого асфальтобетона (глубина погружения штампа) и показанию подвижности при 150°C (осадка конуса), а также учитывая экономичность литого асфальтополимерсеробетона по содержанию в смеси битумополимерсерного вяжущего и активированного минерального порошка целесообразно область оптимальных составов ограничить квадратом с центром в точке N.

Тогда оптимальная массовая концентрация активированного минерального порошка должна составлять 17 – 18 % мас., а модифицированного органического вяжущего 8 – 9,5 % мас.

Для определения физических и деформационно-прочностных характеристик литого асфальтополимерсеробетона использован бетон гранулометрии Б. Зерновой состав минерального остова представлен полными остатками на ситах с размером отверстий, мм, соответственно: 15 ... 10 – 22,8%; 10 ... 5 – 17,2 %; 5...2,5 – 12,8 %; 2,5 ... 1,25 – 12,8 %; 1,25 ... 0,63 – 7,3 %; 0,63 ... 0,315 – 6,5 %; 0,315 ... 0,14 – 3,1 %; минеральный порошок – 17,5%. Битумополимерсерное вяжущее (сверх 100 % минеральной части) 9,5 % мас.; соотношение ОВ/МП = 0,54.

Как следует из данных, приведенных на рисунок 4.20, для бетонов, отличающихся составом микроструктуры, на начальном этапе прогрева характерно интенсивное изменение свойств в результате комплексного действия температуры и ультрафиолетового облучения.

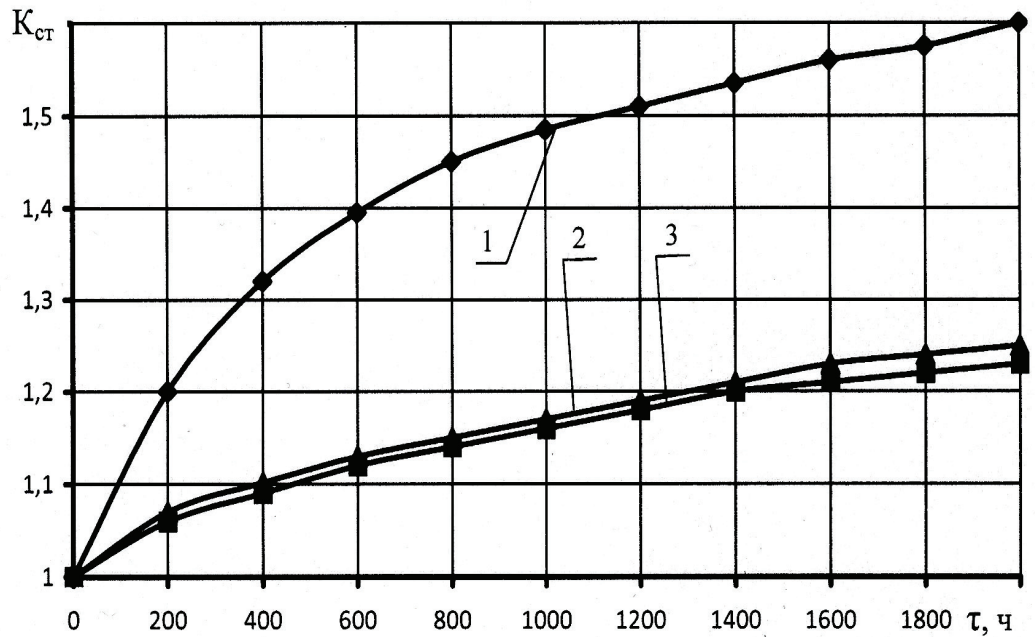


Рисунок 4.20 – Зависимость коэффициента теплового старения $K_{ст}$ от времени прогрева τ в климатической камере ИП при температуре 75°C мелкозернистого асфальтового бетона (тип Б), отличающегося составом асфальто-вяжущего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5% мас. СКМС-30; 3 – литой асфальтополимерсеробетон, приготовленный на битуме $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, который модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы (содержание модифицированного вяжущего 9,5 % мас. сверх 100 % мас. минеральной части, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30, содержание в смеси 17,5 % мас.)

В большей степени подвергается старению немодифицированный асфальтобетон (кривая 1, рисунок 4.20) и в меньшей степени горячий асфальто-полимерсеробетон гранулометрии типа Б (кривая 3, рисунок 4.20), литой асфальто-полимерсеробетон по стабильности приближается к горячему плотному асфальтополимерсеробетону (кривая 2, рисунок 4.20).

Характерно, что для бетонов с комплексно-модифицированной микроструктурой после 600 часов прогрева темп старения в сравнении с традиционным горячим асфальтобетоном менее интенсивен и после 2000 часов прогрева стабилизируется (соответствует 20 годам эксплуатации в натурных условиях).

В то же время для горячего асфальтобетона первой марки (ДСТУ Б В.2.7-119:2011) процесс старения прогрессирует. Характерно, что уже при 350 часах прогрева коэффициент старения для традиционного асфальтобетона достигает критического значения $K_{ст} = 1,3$. Стабильность литого и горячего асфальто-полимерсеробетонов обусловлена тем, что макромолекулы и надмолекулярные образования СКМС-30, а также частицы технической серы сорбируют большую часть низкомолекулярных углеводородов битума, тем самым замедляя интенсивность испарения алкановых углеводородов с температурой кипения до 300°C , избирательной диффузии ее внутрь минеральных зерен; снижения интенсивности окисления кислородом воздуха ненасыщенных соединений битума вследствие меньшего его проникновения сквозь пленку вяжущего, плотность и когезионная прочность которой значительно выше битумной; увеличения энергии активации реакций поликонденсации групп веществ битума в направлении масла \rightarrow смолы \rightarrow афальтены.

Данные по изменению коэффициента длительной водостойкости показывают (рисунок 4.21), что коэффициент водостойкости литого асфальто-полимерсеробетона до 90 суток водонасыщения более 0,9.

Более высокие значения $K_{вд}$ для литого асфальтополимерсеробетона обусловлены более высокой его плотностью и гидрофобностью. Еще более

разрушительное действие оказывает вода при замерзании в порах литого асфальтобетона.

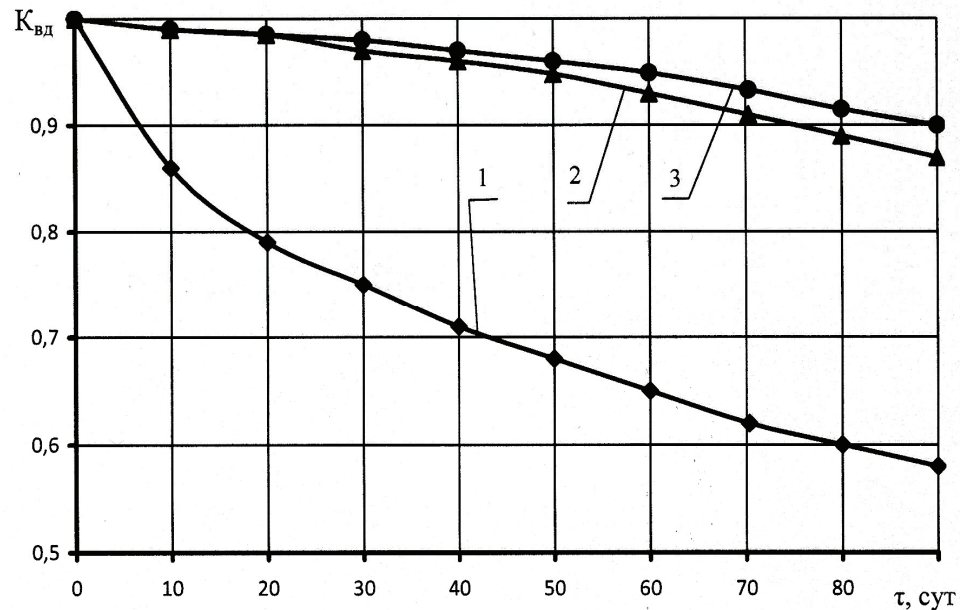


Рисунок 4.21 – Зависимость коэффициента длительной водостойкости $K_{вд}$ от времени водонасыщения τ мелкозернистого асфальтобетона, отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30; 3 – литой асфальтополимерсеробетон, приготовленный на битуме $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, который модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы (содержание модифицированного вяжущего 9,5 % мас. сверх 100% мас. минеральной части, минеральный порошок поверхностно-активирован 0,5 % мас. СКМС-30, содержание в смеси 17,5 % мас.)

Установлено, что коэффициент морозостойкости литого асфальтополимерсеробетона после 100 циклов попеременного замораживания-оттаивания составляет, $F = 0,85$ (рисунок 4.22).

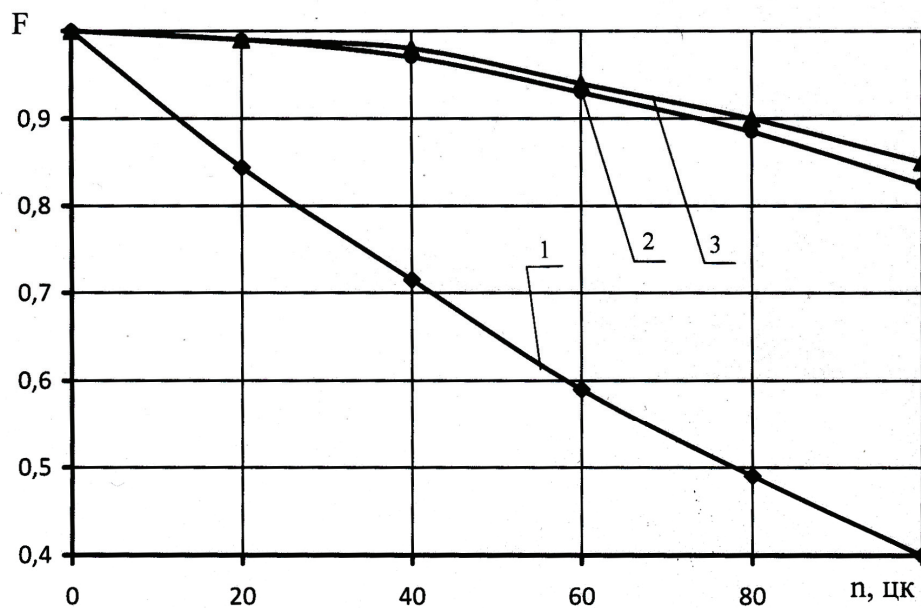


Рисунок 4.22 – Зависимость коэффициента морозостойкости F от количества циклов попеременного замораживания-оттаивания n мелкозернистого асфальтобетона, отличающегося составом асфальтовязующего вещества: 1 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, минеральный порошок известняковый (МП) неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30; 3 – литой асфальто-полимерсеробетон: битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок активирован 0,5% мас. СКМС-30: содержание органического вяжущего – 9,5 % мас., поверхностно-активированного минерального порошка – 17,5 % мас., соответственно

Методом Маршалла определена устойчивость, условная жесткость и пластичность литого асфальтополимерсеробетона (таблица 4.16). Литой асфальто-полимерсеробетон характеризуется более высокими значениями устойчивости и низкой пластичности, что должно обеспечить высокую сдвигоустойчивость и долговременную прочность покрытий автомобильных дорог в области высоких эксплуатационных температур.

Таблица 4.16 – Значения показателей, характеризующих
сдвигоустойчивость литого асфальтобетона по Маршаллу

№ п/п	Вид асфальтовяжущего в смеси	Условная пластичность, 1/10, мм	Устойчивость, Р, Н	Условная жесткость, А, Н/мм
1	Нефтяной дорожный битум П ₂₅ = 59·0,1 мм; минеральный порошок известняковый неактивирован	46	15256	3316
2	Нефтяной дорожный битум П ₂₅ = 59·0,1 мм модифицирован 2,0 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы; известняковый минеральный порошок поверхностно- активирован 0,5 % мас. СКМС-30	38	23080	5980

Как следует из термограмм, приведенных на рисунках 4.23 – 4.25, явления и процессы, происходящие в битумополимерсерном вяжущем и в битумополимерсерном вяжущем веществе идентичны, особенно при первом нагреве (рисунок 4.23 и рисунок 4.25).

До температур 38,11°C (рисунок 4.25) и 49,87°C (рисунок 4.23) наблюдаются температурные переходы в области температур –32,13°C, 0,66°C и 38,11°C (рисунок 4.25) и –34,45°C, –4,33°C, 25,59°C, 49,87°C (рисунок 4.23), которые можно интерпретировать как размораживание молекулярной подвижности отдельных структур элементов модифицированного вяжущего с температурами стеклования, которые определены вышеуказанными температурами.

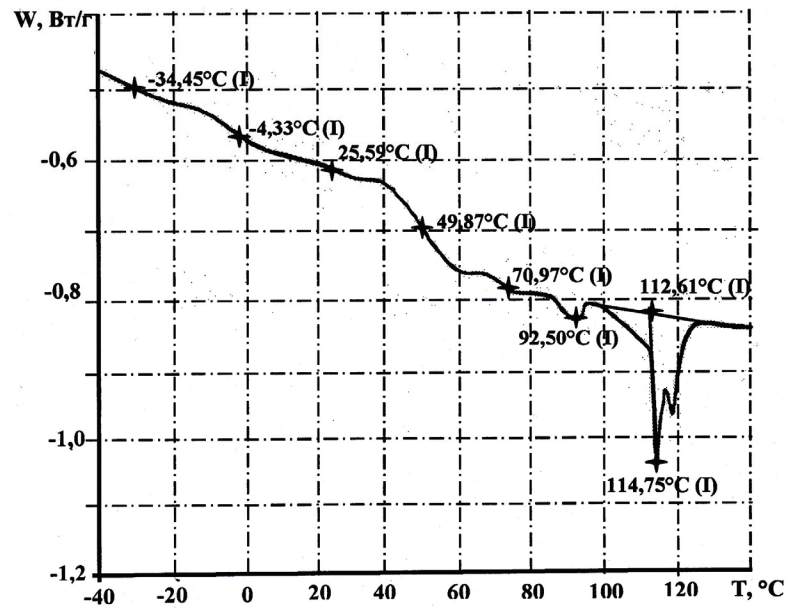


Рисунок 4.23 – Зависимость теплового потока W от температуры T при нагреве битумополимерсерного вяжущего состава в массовых частях компонентов: битум нефтяной дорожный $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм – 100; бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 – 2; техническая сера – 30

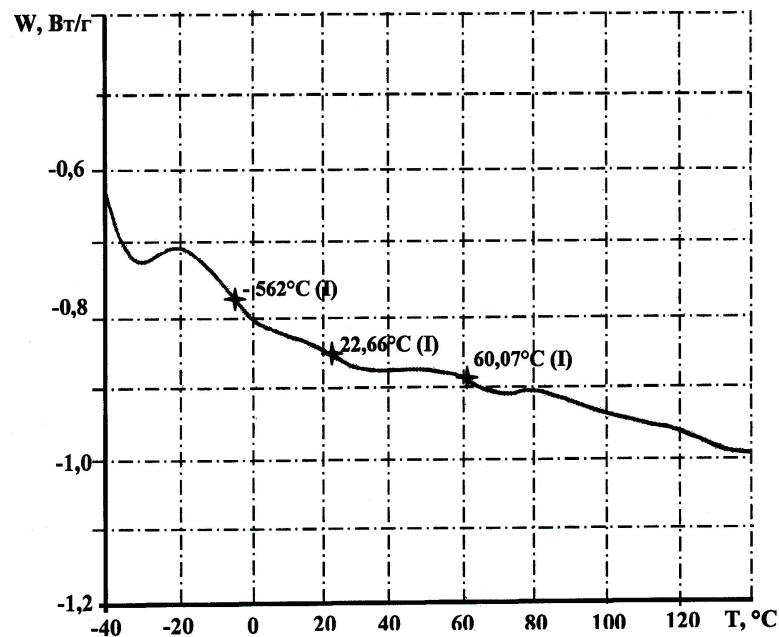


Рисунок 4.24 – Зависимость теплового потока W от температуры T при повторном нагреве битумополимерсерного вяжущего вещества состава в массовых частях компонентов : битум нефтяной дорожный $\Pi_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм – 100; бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – 2; техническая сера – 30

Характер эндотерм свидетельствует о весьма широком наборе структурных элементов составляющих, модифицированные комплексной добавкой нефтяные дорожные битумы.

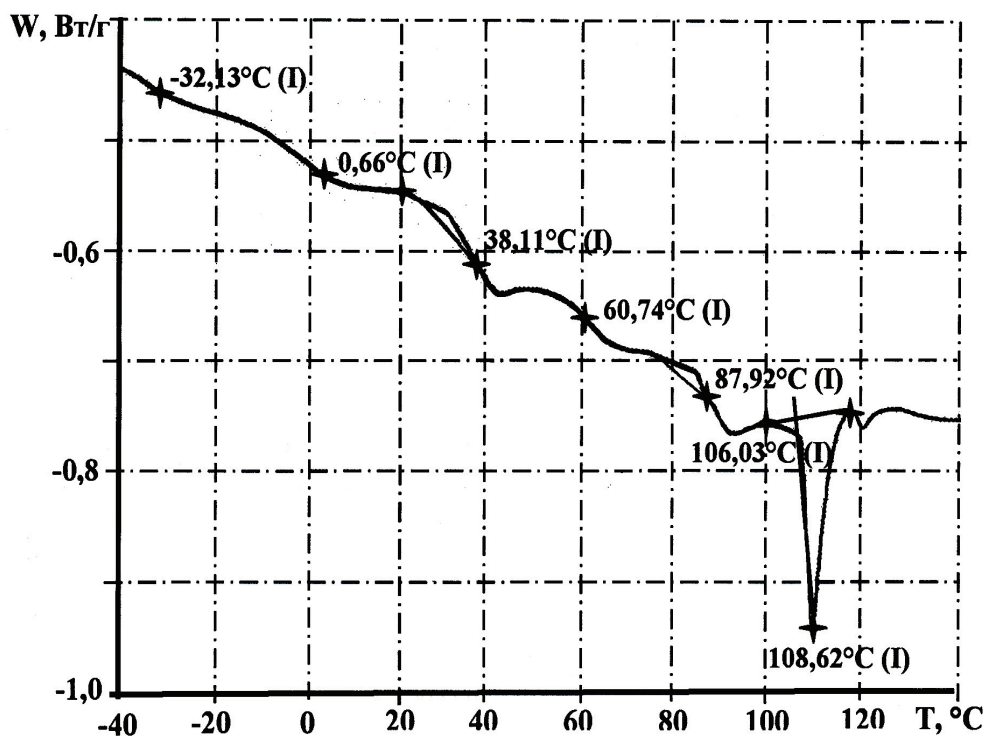


Рисунок 4.25 – Зависимость теплового потока W от температуры T при нагреве битумополимерсерного вяжущего вещества состава в массовых частях компонентов: битум нефтяной дорожный П₂₅ = 59·0,1 мм – 100; бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 – 2; техническая сера – 30; известняковый минеральный порошок поверхностно-активирован 2 % мас. СКМС-30 – 60

В дальнейшем, в диапазоне температур 60,74 – 92,50°C идет полное растворение до молекулярного уровня бутадиенметилстирольного каучука. При температурах 108,65 – 114,75°C происходит плавление технической серы, происходит полимеризация циклооктасульфана в зигзаобразные бирадикальные цепи. При этом, низшие устойчивые молекулы серы S_2 , S_3 , S_4 характеризуются высокой реакционной способностью, обусловленной существованием их в виде бирадикалов или диполей. Именно бирадикалы серы до 10 % мас. вступают в

химическую реакцию с битумом с образованием связей сера-углерод. Образуются полярные ароматические соединения, причем наиболее вероятной структурой являются полисульфиды.

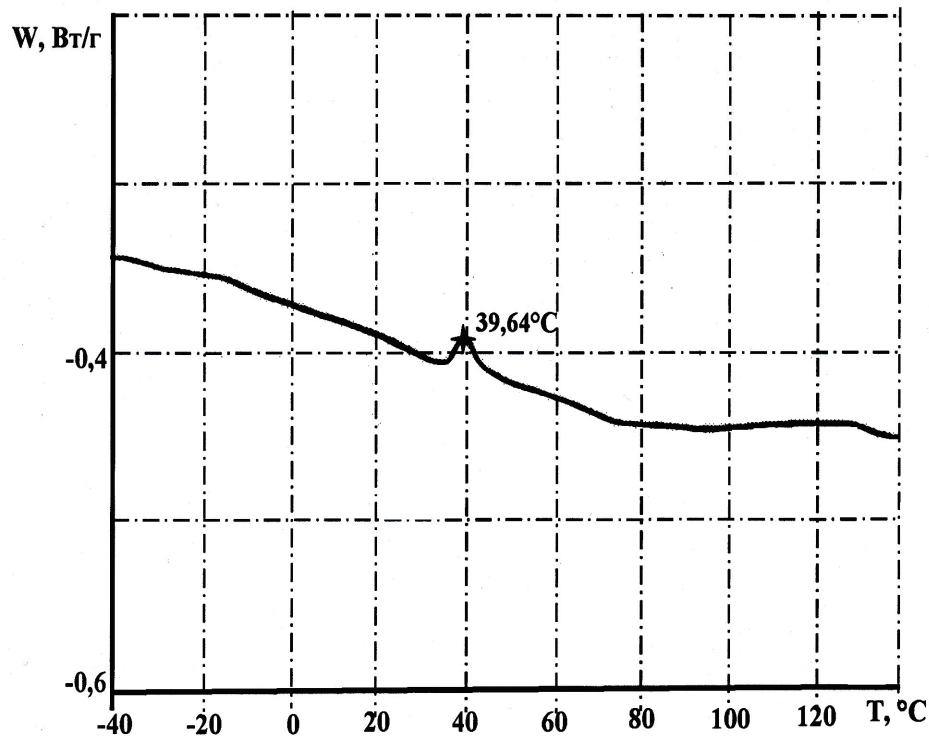


Рисунок 4.26 – Зависимость теплового потока W от температуры T нагрева известнякового минерального порошка, поверхностно-активированного 2 % мас. СКМС-30

В то же время в диапазоне температур до 140°C отсутствуют химические реакции, как на поверхности активированного СКМС-30 известнякового минерального порошка (рисунок 4.26), так и в битумополимерсерном вяжущем веществе (рисунок 4.25).

При повторном нагреве наблюдаются менее четкие эндозффекты размораживания структурных элементов изучаемых систем (рисунок 4.24).

Данные, приведенные на рисунок 4.27, 4.28, свидетельствуют о следующих явлениях и процессах, которые происходят в диапазоне температур $200 - 1000^{\circ}\text{C}$ (таблица 4.13).

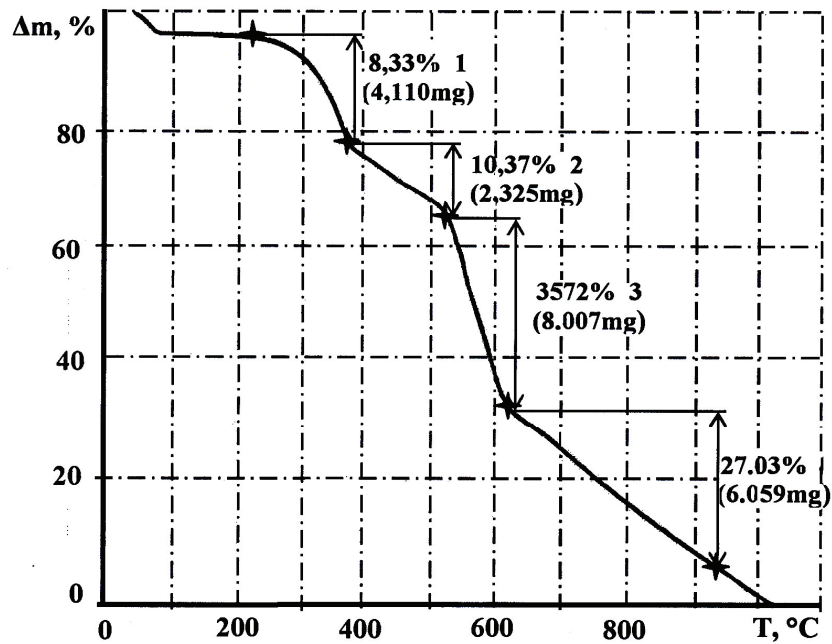


Рисунок 4.27 – Зависимость потери массы Δm от температуры T битумо-полимерсерного вяжущего вещества состава в массовых частях компонентов: битум нефтяной дорожный $\Pi_{25} = 59:0,1$ мм – 100; бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – 2; техническая сера – 30

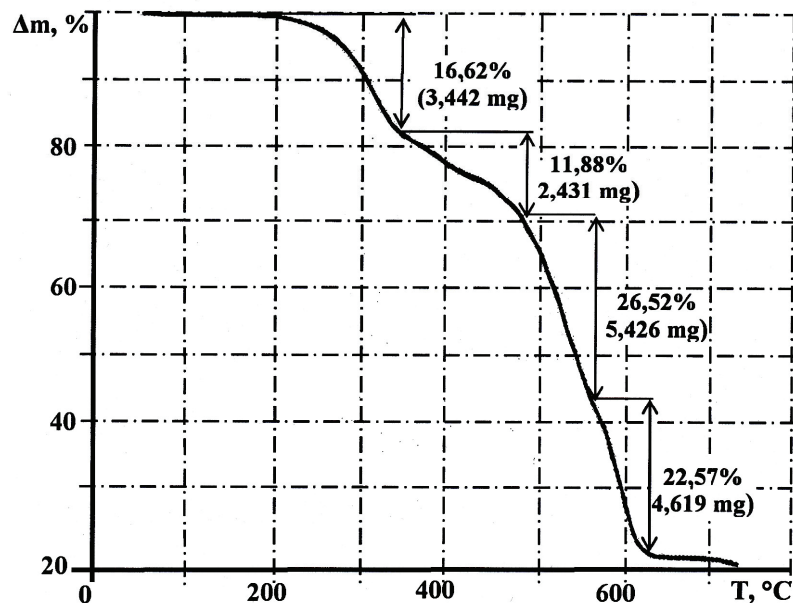


Рисунок 4.28 – Зависимость потери массы Δm от температуры T битумо-полимерсерного вяжущего вещества состава в массовых частях компонентов: битум нефтяной дорожный $\Pi_{25} = 59:0,1$ мм – 100; бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 – 2; техническая сера – 30; известняковый минеральный порошок поверхностно-активирован 2 % мас. СКМС-30 – 60

Результаты исследований показывают, что литые асфальтополимер-серобетоны характеризуются высокими деформационно-прочностными свойствами и коррозионной стойкостью, а также обладают заданной удобоукладываемостью. Эти характеристики указывают на целесообразность их применения для текущего ремонта покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог и устройства слоев износа.

Таблица 4.17 –Физико-химические процессы, характеризующие процессы, термоокислительной деструкции систем, содержащих органические вяжущие, приведенные на рисунках 4.27 – 4.28 (выявлены методом ТГА)

Стадия	Процесс	Дополнительные процессы
1	Испарение масел	Процессы конденсации с ростом молекулярной массы
2	Термоокислительная деструкция смол. Взаимодействие продуктов термодеструкции, образовавшихся на стадии 2 между собой, а также с асфальтенами с образованием вторичных асфальтенов, карбенов и карбоидов	
3	Термоокислительная деструкция продуктов стадии 2	
4	Термоокислительная деструкция остатка стадии 2 – полукокса из асфальтенов (сгорание)	

4.3 Дорожные асфальтобетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой и использованием в качестве минерального порошка шлама нейтрализации травильных растворов поверхностно-активированного полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол

4.3.1 Исследование начальных стадий взаимодействия в системах «битум – Элвалой АМ», «битумополимерное вяжущее – минеральный порошок» и температурно-временных режимов производства битумополимерного вяжущего.

4.3.1.1 Начальные стадии взаимодействия в системе «битум – Элвалой АМ»

Поскольку Элвалой АМ содержит полярные группы: эпоксидную (глицидную) и акрилатную (эти ассоциаты можно рассматривать как один из видов надмолекулярных образований), термофлуктационная сетка может образовываться как между макромолекулами распределенного в БПВ полимера и компонентами битума, имеющими функциональные группы, например, асфальтогеновыми кислотами. Возможно и образование химической сетки за счет взаимодействия асфальтогеновых кислот и эпоксидных групп Элвалоа АМ.

Все это свидетельствует в пользу образования сетчатой структуры, устойчивой даже при повышенных температурах (до 60°C), эластичность которой будет определяться гибкостью межузловых цепей, прежде всего, этиленовой основы Элвалоа.

При традиционных исследованиях модификации дорожных битумов основное внимание посвящено исследованию характеристик совмещенных систем. Вместе с тем, для глубокого понимания процессов, происходящих при модификации и оптимизации совмещения битумов и полимеров, исследование

начальных стадий взаимодействия в битумополимерных композициях представляет несомненный интерес.

Изучение закономерностей изменения теплофизических свойств в широком диапазоне температур позволяет расширить представления об особенностях структурных превращений в исходном и в модифицированном битуме. Исследования теплофизических свойств, а также температурных границ перехода исходного и модифицированного битума в различные физические состояния, в данной работе проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (термоаналитический комплекс Du Pont 9900) в условиях линейного повышения температуры со скоростью 20°C/мин.

На рисунке 4.29 приведены термограммы исходного битума (Ві) и Элвалоя АМ (ЕІ) и совмещение в системе Ві – ЕІ при ее последовательных нагревах в режиме линейного подъема температуры. Для Ві (рисунок 4.29 а) при первом нагреве наблюдаются температурные переходы в области температур $-50 \dots -40^\circ\text{C}$, $-14 \dots 0^\circ\text{C}$ и $30 \dots 35^\circ\text{C}$, которые можно интерпретировать как размораживание молекулярной подвижности отдельных структурных элементов битума с температурой стеклования $T_{g1} = -45,2^\circ\text{C}$; $T_{g2} = -8,0^\circ\text{C}$ и $T_{g3} = 31,8^\circ\text{C}$. При повторном нагреве (на рисунке 4.29 не показан) эти переходы сохраняются, но выражены менее четко и немного смещены ($T_{g1} = -30^\circ\text{C}$; $T_{g2} = -3^\circ\text{C}$; $T_{g3} = 30^\circ\text{C}$). Температуры стеклования определены с использованием программатора термоаналитической системы Du Pont 9900.

Для ЕІ (рисунок 4.29 б) в области $-60^\circ\text{C} \dots 25^\circ\text{C}$ наблюдается слабо выраженный температурный переход, который также можно отождествлять с расстекловыванием полимера с весьма широким молекулярно-массовым распределением (ММР). А в интервале $30^\circ\text{C} \dots 80^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический процесс, который характеризует плавление кристаллов. Характер эндотермы свидетельствует о весьма широком наборе кристаллических структур что, по-видимому, отражает характер ММР. Слабо выраженный максимум приходится на $T_m = 70^\circ\text{C}$, теплота плавления $Q_{EI} = -41,4$ Дж/г. На кривых (4.29 в) и

(4.29 г) приведены начальные стадии совмещения Элвалоля с битумом. Совмещение проводили непосредственно в алюминиевой чашке, на дно которой помещали битум и распределяли тонким слоем, на который укладывали тонкий срез с гранулы Еl. Первый нагрев продемонстрировал наличие двух не совмещенных компонентов: битума ($T_{g1} = -40^{\circ}\text{C}$, $T_{g2} = -8,4^{\circ}\text{C}$) и Элвалоля (плавление в интервале $30^{\circ}\text{C} \dots 80^{\circ}\text{C}$, $T_m = 68,6^{\circ}\text{C}$).

Однако начало совмещения битума и Еl видно уже на этой стадии: повышение экстраполированной температуры начала плавления $T_e = 46,3^{\circ}\text{C}$ (против $36,7^{\circ}\text{C}$ для Еl кривая (4.29 б)), а главное – заметное снижение теплового эффекта процесса $Q = -6,8 \text{ Дж/г}$.

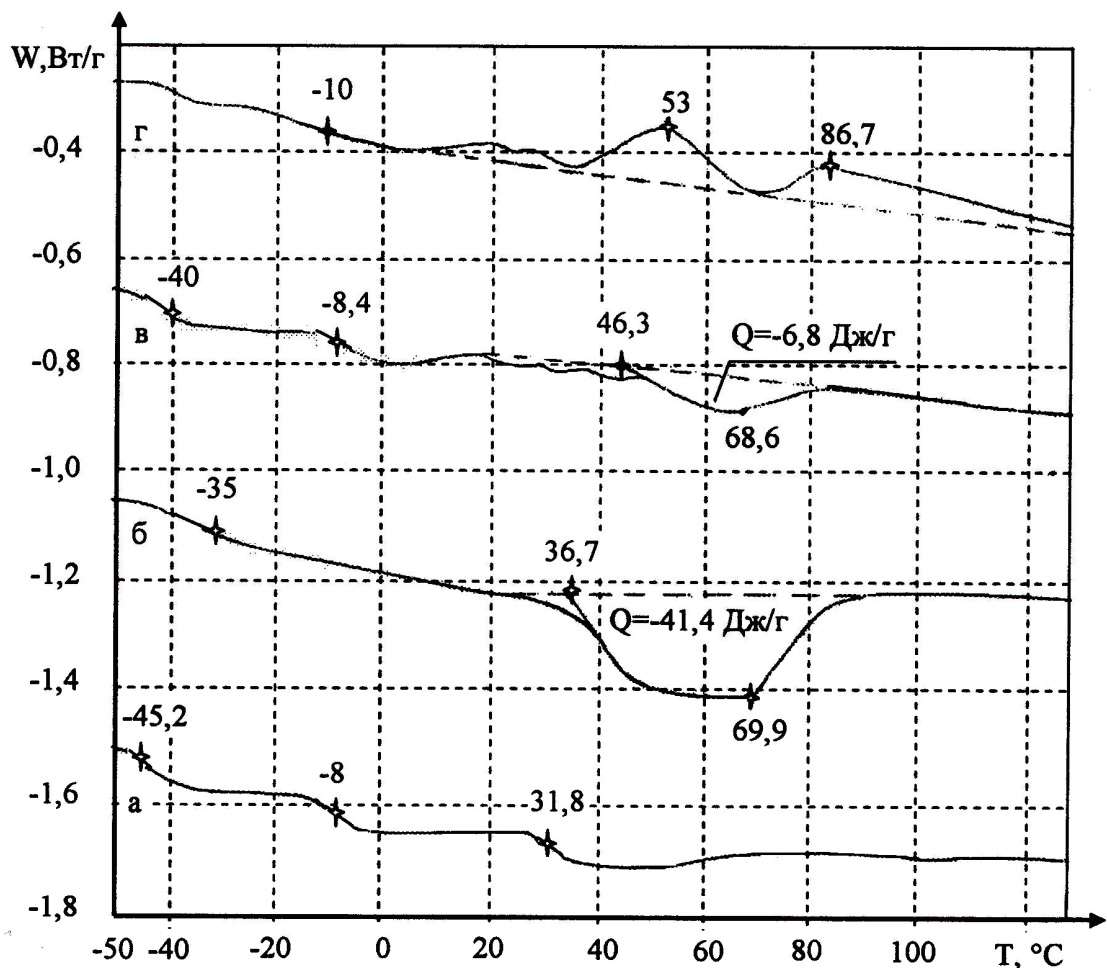


Рисунок 4.29 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе Bi – EI: (а) – исходный Bi; (б) – исходный EI; (в) – система Bi – EI, первый нагрев; (г) – система Bi – EI, повторный нагрев

Пересчитаем его на теплоту плавления EI с учетом взятых навесок (14,6 мг битума и 3,6 мг EI) : $Q_{EI} = -6,8 \frac{14,6+3,6}{3,6} = -34,4 \text{ Дж/г}$ (против $Q_{EI} = -41,4 \text{ Дж/г}$ – кривая (4.16)).

При повторном нагреве процесс совмещения наблюдается уже гораздо четче (кривая (4.29 г)): изменяются температурные переходы, характерные для битума, а в области 10°C ... 90°C наблюдается два конкурирующих процесса – плавление (эндотермические пики) и химическое взаимодействие (экзотермические пики). Вероятно, что последний процесс обусловлен взаимодействием асфальтогеновых кислот битума с эпоксидными группами EI. Однако в этом процессе могут участвовать и другие соединения с подвижными протонами, входящие в состав битума, в том числе – азотистые основания.

Последующие нагревы этой системы позволяют наблюдать различные стадии процесса совмещения EI с битумом вплоть до прекращения экзотермического процесса. Слабый и смещенный по температуре эндотермический эффект сохраняется, что свидетельствует об избытке EI, не вошедшем в структуру битума. Аналогичный итог наблюдается после выдержки системы Vi-EI при 180°C в течение одного часа.

Совмещение Элвалоя АМ с битумом происходит достаточно быстро и при сравнительно низких температурах (~120°C). Вместе с тем, как показали последующие исследования, для формирования сетчатой структуры в модифицированном битуме требуются гораздо более высокие температуры, а именно (190 – 200 °C).

Температурно-временные режимы производства битумополимерных вяжущих изучали, варьируя продолжительность совмещения битума и Элвалоя АМ в лабораторной мешалке во времени при температуре 200°C, а также варьируя временем термостатирования битумополимерной композиции и изучая динамику изменения температуры размягчения и пенетрации битумополимерного вяжущего (таблица 4.18).

Таблица 4.18 – Зависимость температуры размягчения и пенетрации системы «битум БНД 40/60 – Элвалой АМ (2) % мас.» от температурно-временных режимов производства битумополимерного вяжущего (БПВ)

Проба, параметр	1 час перемешивания БПВ	2 часа перемешивания БПВ	8 часов перемешивания БПВ
$T_p, ^\circ\text{C}$	51,5	55	60
P_{25} , град	56	46	29
Проба, параметр	1 час перемешивания, 1 час термостатирования БПВ	1 час перемешивания, 3 часа термостатирования БПВ	1 час перемешивания, 7 часов термостатирования БПВ
$T_p, ^\circ\text{C}$	56	56	58
P_{25} , град	65	47	31

Как следует из приведенных данных (таблица 4.14), целесообразно в течение одного часа в мешалке обеспечить равномерное распределение полимера в объеме органического вяжущего при температуре 195 – 200°C, а затем перекачивать битумополимерное вяжущее в битумоварочные котлы и термостатировать в течение семи часов при температуре 190 – 200°C.

На рисунке 4.30 показаны начальные стадии взаимодействия битума с поверхностью МП. Эта система рассматривается как контрольная по отношению к аналогичным системам, модифицированным Элвалоем. На распределенный тонким слоем по дну алюминиевой чашки битум насыпали МП, затем нагревали до 60°C и утрамбовывали его стеклянной палочкой, а избыток МП, не прилипшего к битуму, стряхивали.

При первом нагреве (рисунок 4.30 а) наблюдали смещенные и сглаженные температурные переходы второго рода, характерные для исходного битума (на рисунке 4.30 а показан один, соответствующий $T_{g2} \approx 0^\circ\text{C}$) и экзотермический эффект в области 10°C ... 30°C ($T_m = 25,1^\circ\text{C}$; $T_e = 19,1^\circ\text{C}$; $Q = 0,56$ Дж/г). Слабо

выраженные температурные переходы и экзоэффекты наблюдаются в области температур 50 ... 100°C.

При повторном нагреве (рисунок 4.30 б) область проявления экзоэффектов расширилась (0 ... 50°C), проявилось два максимума (18,6 и 35,7°C), увеличился тепловой эффект ($Q=2,6$ Дж/г), а в области 80°C наблюдается четкий эффект расстекловывания ($T_g = 81,4^\circ\text{C}$).

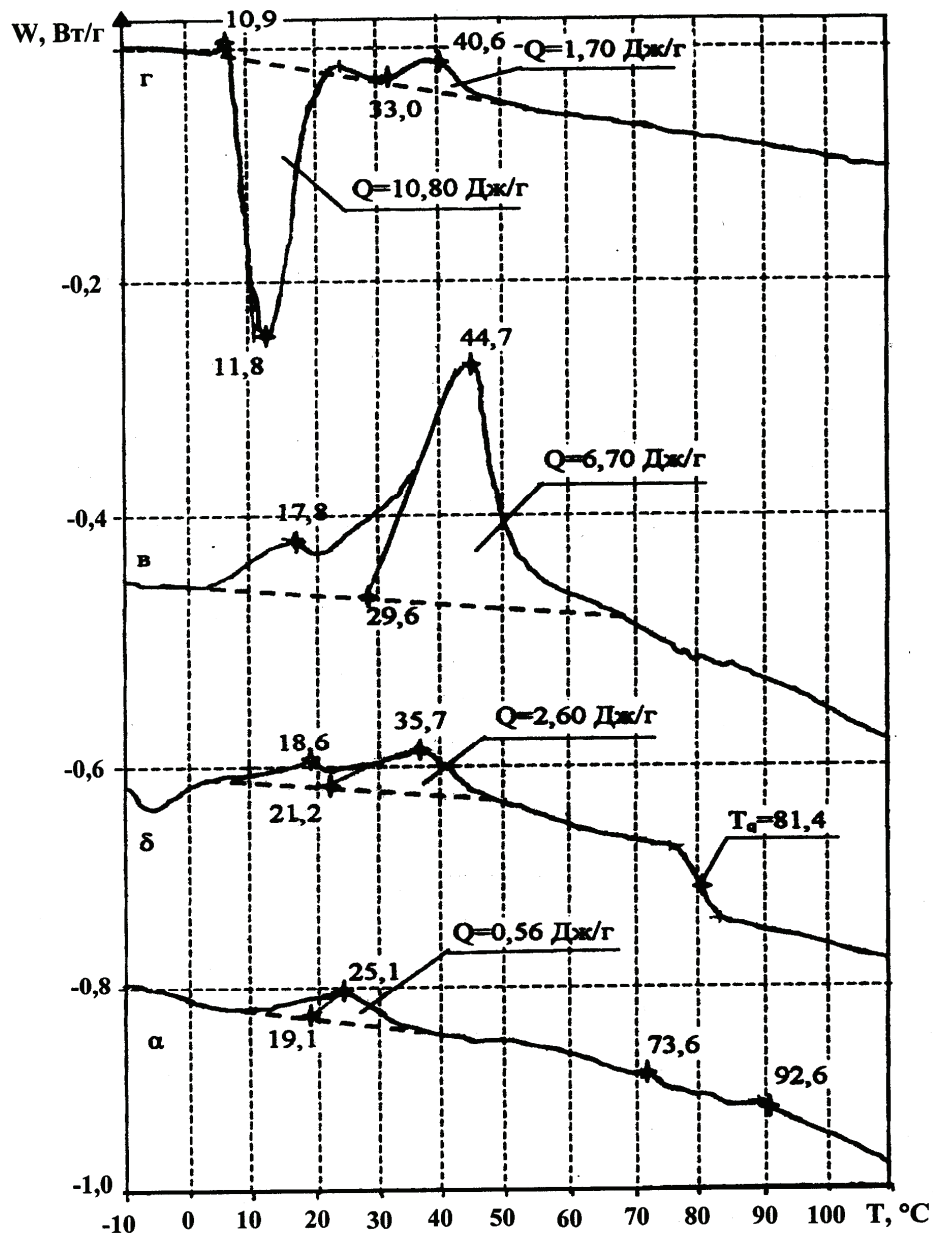


Рисунок 4.30 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе МП - Вi: (а) – нагрев 1 (первый); (б) – нагрев 2 (повторный); (в) – нагрев 3 (третий); (г) – нагрев 4 (четвертый); 1,0 мг Вi и 5,1 мг МП

Таким образом, на рисунках 4.30 а и 4.30 б представлены экзоэффекты, которые можно интерпретировать как взаимодействие асфальтогеновых кислот битума с карбонатом кальция на поверхности МП. Своеобразный характер наблюдаемого процесса (протекает лишь при невысоких температурах – менее 50°C) объясняется, тем, что для осуществления данной реакции нужна полярная среда (в простейшем случае – следы влаги, которые поглощаются поверхностью МП до начала эксперимента и приводят к появлению на поверхности активных протонов).

При третьем нагреве (рисунок 4.30 в) все отмеченные температурные переходы перекрываются более выраженными экзотермическими процессами в области 0°C ... 70°C ($Q_{2В} = 6,7 \text{ Дж/г}$, $T_M = 44,7^\circ\text{C}$).

Последующие нагревы позволяют наблюдать продолжение этих процессов (Q постепенно убывает, а в области 6 ... 20°C при ослабленных экзоэффектах удастся наблюдать выраженный эндоэффект: при четвертом нагреве (рисунок 4.2 г) $Q_{2Г} = -10,8 \text{ Дж/г}$, $T_M = 11,8^\circ\text{C}$).

Можно предположить, что это – эффект десорбции CO_2 , выделившегося в процессе отмеченной в предыдущих нагревах (а – в) реакции кальцита МП с асфальтогеновыми кислотами битума и сорбированного кристаллической решеткой CaCO_3 или удерживаемого в поверхностном слое на границе раздела битум – известняк (до достижения некоторой критической концентрации).

Та же система, выдержанная после приготовления в течение трех часов при 120°C, при последующем нагреве в режиме сканирования (на рисунке 4.2 не представлена) не обнаруживает экзотермических эффектов.

Наблюдаются температурные переходы в области 4 ... 40°C ($T_{г1} = 4,8^\circ\text{C}$, $=32,5^\circ\text{C}$). Слабо выраженные температурные переходы наблюдаются и в более высокотемпературной области (90°C). Вероятно, что это соответствует температурам стеклования различных типов структур (сорбатов) битума на поверхности МП.

На рисунке 4.31 приведены термограммы системы «битумополимерное вяжущее (БПВ) – МП» (в составе которого 99 % SiO_2). На дно чашки помещали битум, вводили ЕІ в виде хлороформенного раствора, нагревали при 60°C до полного удаления хлороформа, присыпали и утрамбовывали МП (избыток стряхивали). При первом нагреве (рисунок 4.3 а) наблюдаются искаженные температурные переходы, характерные для битума, а в области $15 \dots 80^\circ\text{C}$ – процесс химического взаимодействия ЕІ с битумом и битума с поверхностью МП, конкурирующий с плавлением ЕІ ($T_m = 57,1^\circ\text{C}$, $Q = -1,8 \text{ Дж/г}$).

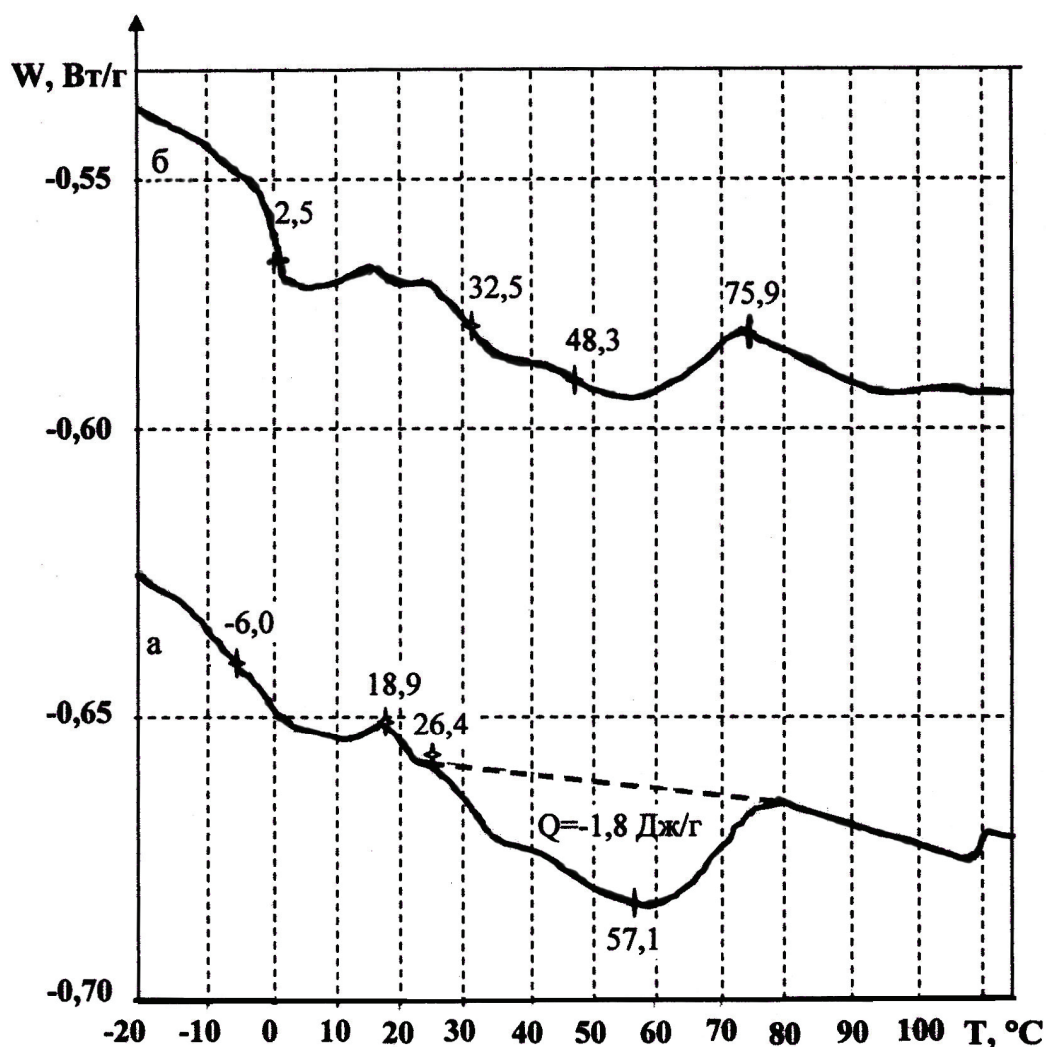


Рисунок 4.31 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе МП – BiEI: (а) – нагрев первый; (б) – повторный нагрев; 16 мг Bi, 1 мг EI и 2,8 мг МП

4.3.1.2 Исследование структурных изменений в битумополимерном вяжущем (БПВ) на поверхности минерального порошка (МП)

Исследованы температурные переходы в битумополимерном вяжущем, полученным с использованием Элвалоя АМ. Эксперименты проводили с битумом, который предварительно кондиционировали при 80°C в течение 20 часов. Минеральный порошок высушивали при 105°C в термошкафу до постоянной массы. Подготовленные к работе объекты исследования хранили в эксикаторе над безводным хлористым кальцием. Температура предварительного охлаждения чашки с битумом –60°C. Изучался только первый нагрев.

На ДСК – кривой (на рисунках 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36,) наблюдается серия температурных переходов в интервале температур –20 ... +60°C и слабый температурный переход в области +131,5°C. Основные температурные переходы можно отождествлять с повышением (“размораживанием”) молекулярной подвижности отдельных компонентов или фракций группового состава (масла, смолы, асфальтены) битума.

Но эти переходы можно охарактеризовать характеристическими температурами (по аналогии с температурой стеклования T_g). Разумеется, это не четко фиксированные температуры, и они могут “мигрировать” в зависимости от условий эксперимента.

Следует отметить, что в области –20 ... +60°C эффект T_g совмещен с набором процессов, сопровождающихся поглощением тепла (условно вклад этих процессов показан ниже гипотетической пунктирной кривой для “идеальной” системы): диссоциация, плавление, растворение.

Термограммы асфальтовяжущих на исходном и модифицированном битумах приведены на рисунках 4.32, 4.33, 4.34, 4.35. Здесь же для удобства сравнения приведена термограмма модифицированного битума BIEL (рис. 4.36).

Модификацию БНД 40/60 проводили следующим образом: 2.5 % Элвалоя АМ смешивали с битумом в лабораторной мешалке в течение 60 мин. при температуре 180 – 210°C с последующим термостатированием в течение 7 часов при 200 – 210°C.

Критерием однородного распределения полимера в битуме служило отсутствие включений нерастворимого полимера в битуме на стеклянной палочке.

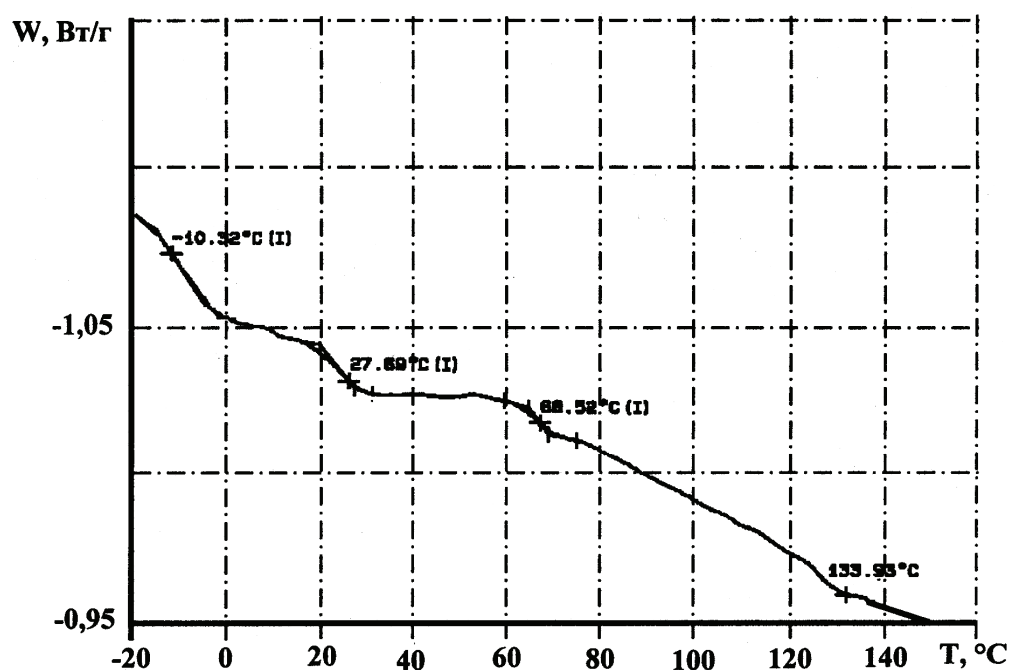


Рисунок 4.32 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе BISIO

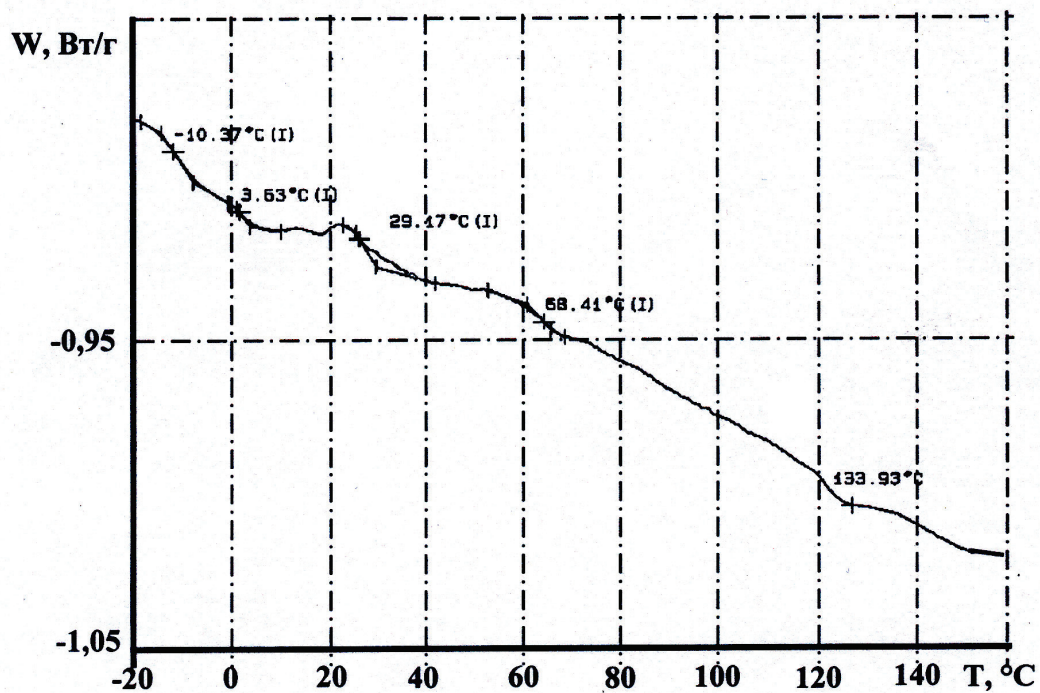


Рисунок 4.33 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе BIIZ

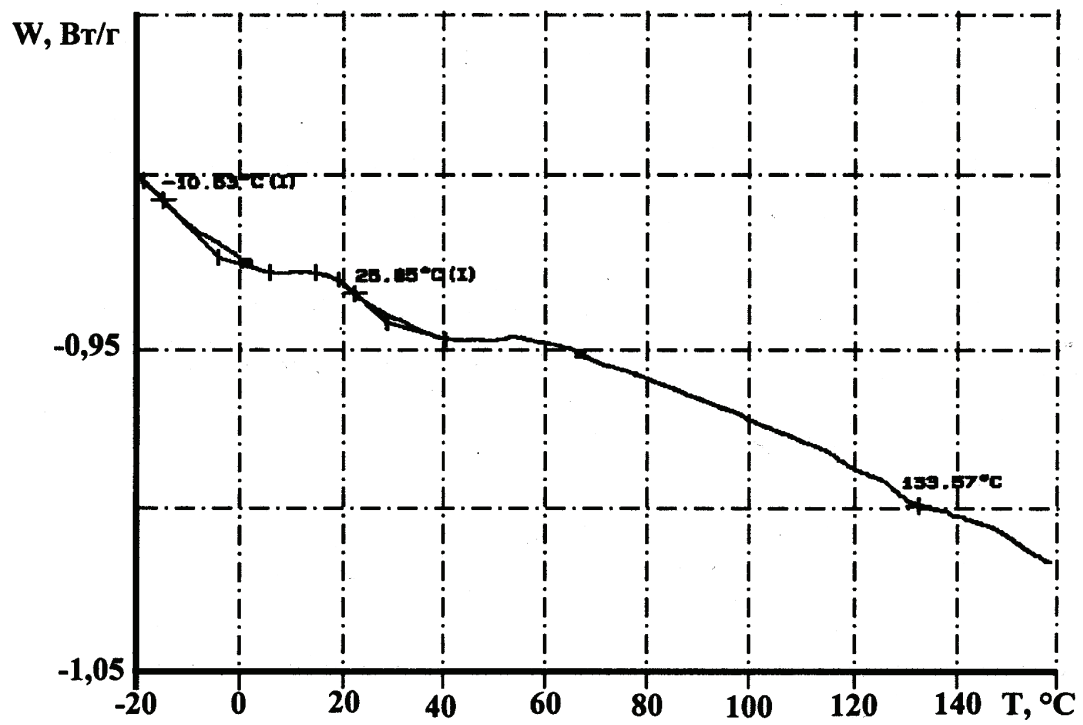


Рисунок 4.34 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе BIELSI

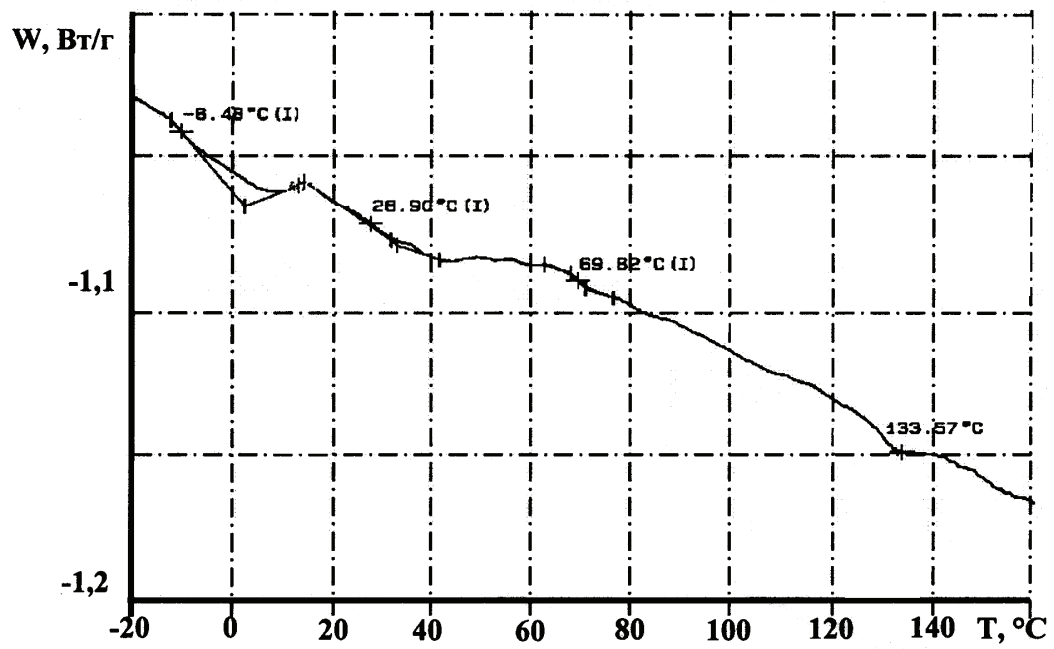


Рисунок 4.35 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе BIELIZ

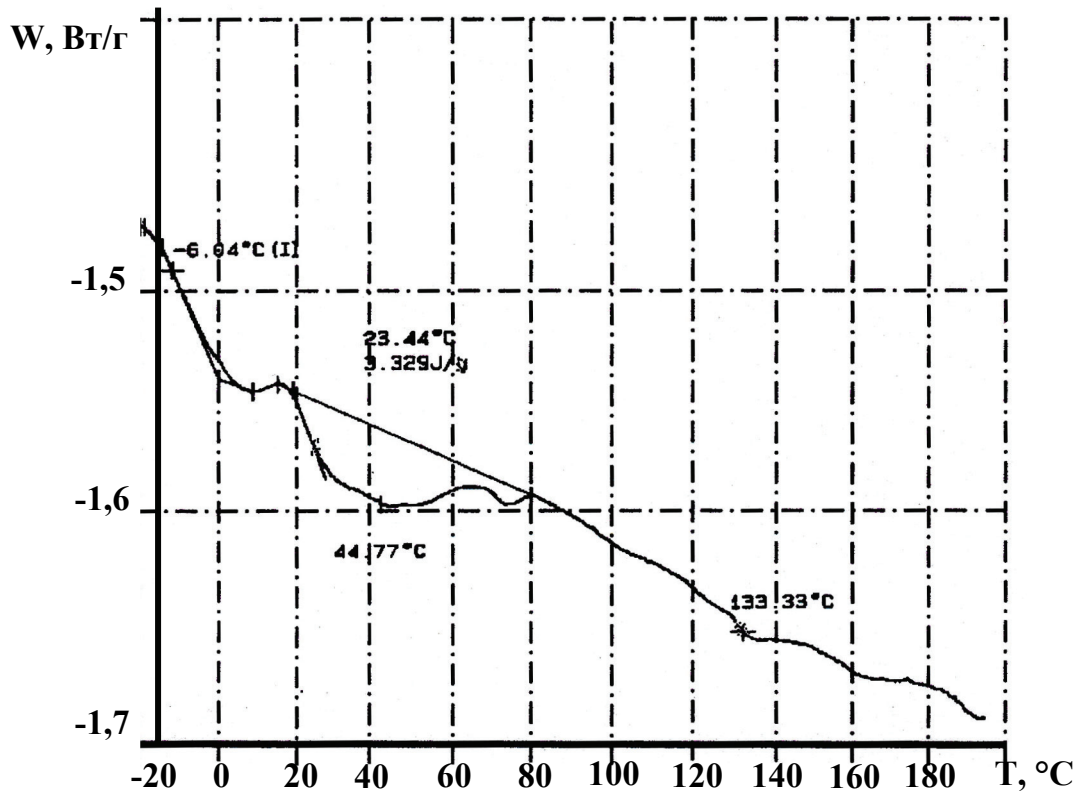


Рисунок 4.36 – Зависимость теплового потока W от температуры T в системе BIEL

В модифицированном битуме первый температурный переход $T_1 = -6,0^\circ\text{C}$ (смещается в высокотемпературную область по сравнению с исходным битумом : $-14,6 \dots -8,7^\circ\text{C}$) (рисунок 4.36). Вместо «слабых» ассоциатов ($-20 \dots +65^\circ\text{C}$) появляются более «высокотемпературные» ассоциаты или набор кристаллитов ($+20 \dots +65^\circ\text{C}$). Последний температурный переход $T_4 = 133,3^\circ\text{C}$ изменяется незначительно. Т.е. BIEL имеет более четко выраженную структуру в исследуемой области.

Таким образом сравниваем термическое поведение следующих систем:

- 1) исходный битум нефтяной дорожный БНД 40/60, который предварительно кондиционировали при температуре 80°C в течение 20 часов – минеральный порошок (МП), в составе которого 99 % SiO_2 (далее BISIO) (рисунок 4.32);
- 2) БНД 40/60 (кондиц.) – минеральный порошок, в составе которого 100 % CaCO_3 (далее BIZ) (рисунок 4.33);
- 3) модифицированный Элвалоем АМ БНД 40/60 – МП- SiO_2

(далее BIELSI) (рисунок 4.34); 4) модифицированный Элвалоем АМ БНД 40/60 – минеральный порошок – CaCO_3 (далее BIELIZ) (рисунок 4.35).

Для фиксации начальных стадий смешивание компонентов асфальтовяжущего (Bi – МП; Bi; El – МП) проводили непосредственно в алюминиевой чашке: на дно чашки помещали битум или модифицированный битум, подогревали и сверху помещали МП, уплотняя стеклянной палочкой.

В исходном битуме наблюдаются всего две характерные области: I – широкая область диссоциации различных надмолекулярных образований, сформировавшихся при охлаждении до -60°C жидким азотом, которая охватывает интервал $-10...+60^\circ\text{C}$ (рисунок 4.32, 4.33).

II – область выше 60°C с почти с постоянным эндотермическим наклоном, отражающим монотонное падение теплоемкости (C_p) во всем интервале наблюдения (до 160°C) вследствие постепенного распада широкого набора ассоциативных структур и перехода системы в вязкотекучее состояние.

В БПВ (BIEL) наблюдаются уже три области: I – температурный переход в интервале $-20 ... +10^\circ\text{C}$ ($T_1 = -6,0^\circ\text{C}$), определяемый по скачкообразному изменению теплового потока $\Delta W \sim 0,1$ Вт/г (соответствует скачку удельной теплоемкости $\Delta C_p = 0,3$ Дж/г·град) (рисунок 4.34, 4.35).

II – широкая область диссоциации или плавления $20 ... 70^\circ\text{C}$ ($T_{g2} = 44,8^\circ\text{C}$)

III – область выше 70°C с почти постоянным эндотермическим наклоном (падением C_p) во всем интервале наблюдения (до 160°C), свидетельствующая о постепенном переходе системы в вязкотекучее состояние. Этой области предшествует слабо выраженный переход, характеризующийся более сильным эндотермическим наклоном кривой в области 70°C , который можно отождествлять с T_{II} – переходом [304].

В обеих системах на фоне эндотермического наклона ДСК – кривой наблюдается слабый скачок теплоемкости в области $131 ... 134^\circ\text{C}$, который обусловлен размягчением асфальтенов битума [305].

В асфальтовяжущих наблюдаются четко выраженные скачки теплоемкости с характеристическими температурами T_1 и T_2 (рисунки 4.32 – 4.35). Затем следует

участок $\Delta C_p \sim \text{const.}$, после которого происходит еще один слабо выраженный скачок теплоемкости (T_3) плавно переходящий в участок с постоянным эндотермическим наклоном. Во всех случаях в области 131 ... 134°C наблюдается слабо выраженный скачок (T_4), о чем сказано выше.

Следует рассматривать переход T_3 как переход “жидкость – жидкость” (T_{II}), а переходы T_1 и T_2 , судя по характеру и величине скачка теплоемкости ΔC_p [307] как α – переходы в сложной эластомерной системе. Результаты сведены в таблицу (4.19).

Таблица 4.19 – Температурные переходы в исследуемых системах

Исследуемые системы	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$
ПБВ	-6,0	–	~ 70	133,3
BISIO	-10,3	27,8	68,5	133,6
BIZ	-10,4+3,6	29,2	68,3	134,0
BIELIZ	-8,5	29,2	69,8	133,6
BIELSI	-5,3	25,7	–	133,6

Термическое поведение БПВ, в отличие от исходного битума, приближается к таковому для гибкоцепных полимеров (эластомеров) [190, 191]: наблюдается кооперативный α – переход размягчения (стеклования) и переход «жидкость – жидкость» (T_{II} – переход), характерный для неупорядоченных полимерных структур. В собственно гибкоцепных линейных полимерах T_{II} – переход указывает на превращение жидкости с фиксированной структурой в истинно жидкое состояние [304].

В данном случае, это связано, вероятно, с началом этого процесса, который в связи с широким молекулярно-массовым распределением битума [240], а возможно, и Элвалоя, растягивается на $\sim 100^\circ\text{C}$, на что косвенно указывает волнистый характер ДСК – кривой.

Сравнение α – и T_{II} – переходов в асфальтовяжущих на различных вяжущих и МП, показывает, что между ними нет существенных различий (таблица 4.19).

Это можно объяснить следующим образом: для битума в асфальтовяжущем характерно тоже термическое поведение, что и для БПВ, т.е. в тонких пленках на поверхности МП битум подобен эластомерному вяжущему. А отмеченное выше улучшение механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетонов на БПВ обусловлено, по-видимому, стабилизацией свойств битума полимерным модификатором к внешним воздействиям.

4.3.1.3 Повышение эффективности модификации битума Элвалоем АМ с использованием полифосфорной кислоты (ПФК)

Химическое взаимодействие в системе битум-ЕI протекает достаточно полно при температуре 200°C, т.е. при более низких температурах усиливающие свойства модификатора EI реализуются не полностью. Поскольку для дорожных битумов температуру 200°C нельзя считать приемлемой, фирмой «DUPON» предложен процесс модификации битума Элвалоем АМ в присутствии полифосфорных кислот в качестве катализатора [285, 286].

На качественном уровне выявлена реакционная способность систем Bi-pfk BiEI-pfk; с избытком ПФК : демонстрируют термограммы на рисунках 4.37, 4.38, 4.39, 4.40.

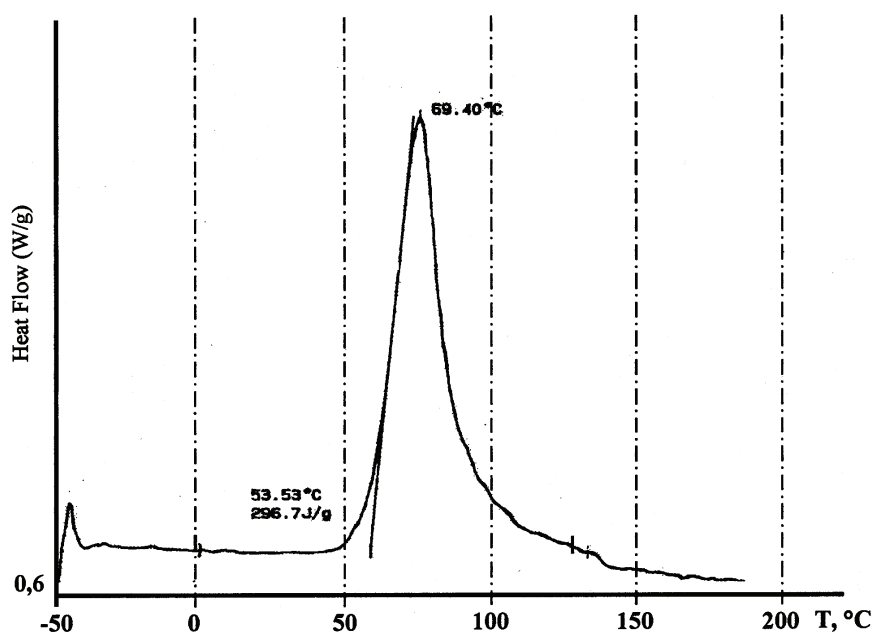


Рисунок 4.37 –ДСК – кривая Bi – ПФК (40 %) (скорость нагрева 10 К/мин)

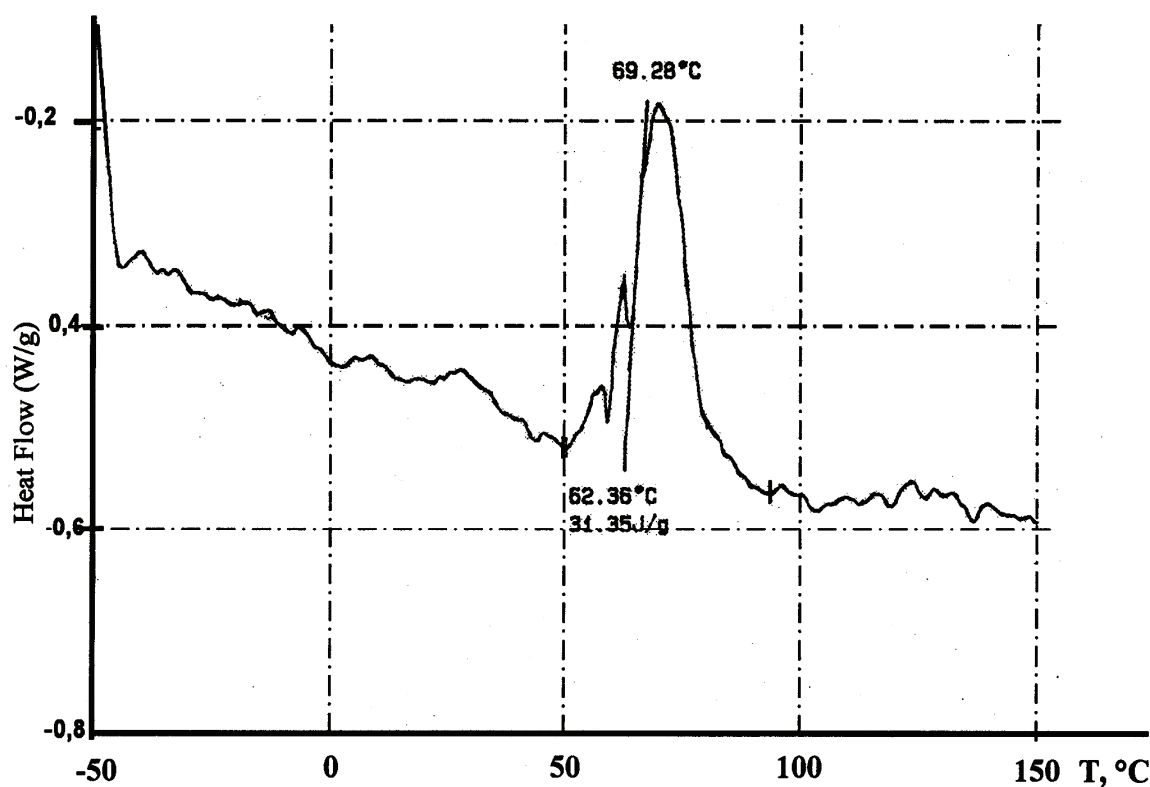


Рисунок 4.38 – ДСК – кривая BiE1 с избытком ПФК-105 (без предварительного перемешивания, 40 % ПФК-105, скорость нагрева 10 К/мин)

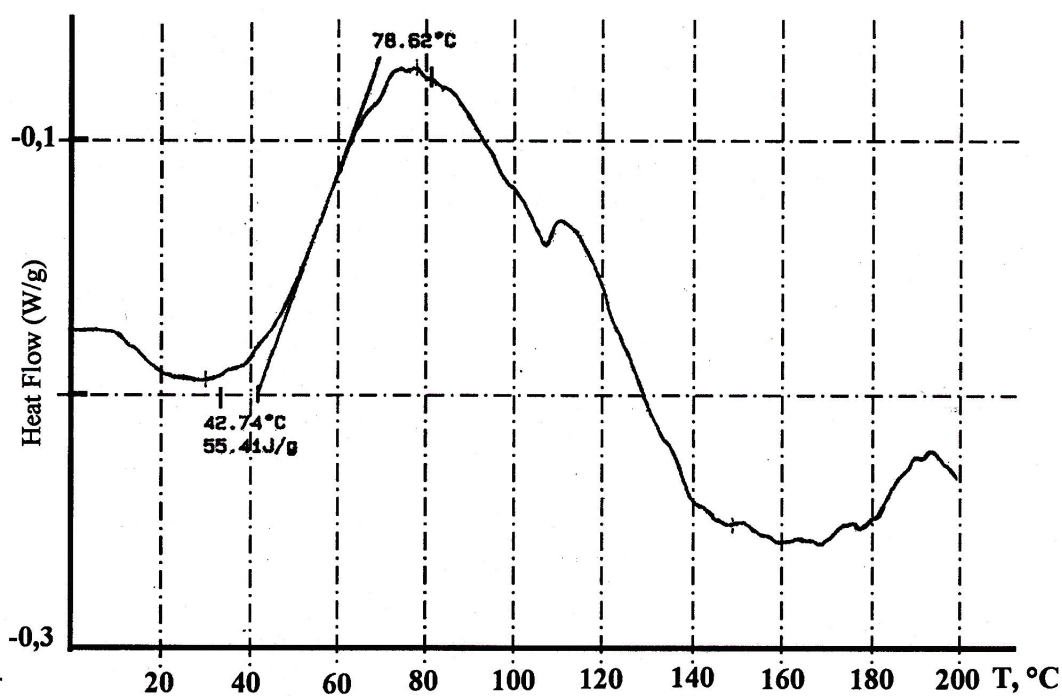


Рисунок 4.39 – ДСК – кривая BiE1 – ПФК (0,8 %) (скорость нагрева 10 К/мин)

Как следует из данных, приведенных на рисунках 4.40 – 4.42, избыток ПФК-105 против рекомендации [285 – 286] вызывает активные химические процессы не только в модифицированном, но и в исходном битуме, т.е. проявляется действие ПФК как мощного дегидратирующего и конденсирующего агента. При этом взаимодействие ПФК-105 с алюминиевой калориметрической чашкой, в которой проводились опыты, заметно происходит при более высокой температуре выше 175 ... 180°C, т.е. не отражается на процессах, которые проявляются в органических вяжущих.

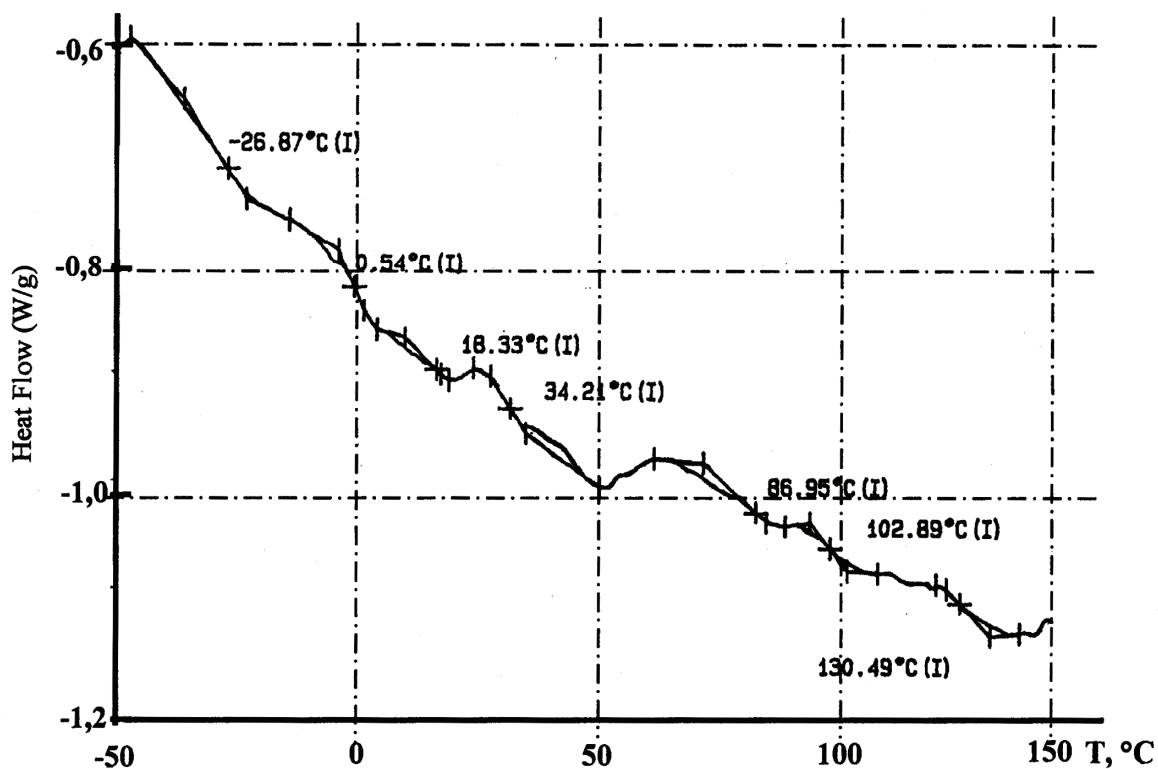


Рисунок 4.40 – ДСК – кривая модифицированного битума BiEl (2,5 % El). Здесь и далее Heat Flow – тепловой поток в Вт на 1 г навески (скорость нагрева 20 К/мин)

В связи с этим проведена модификация дорожного битума в соответствии с рекомендациями [286] : 2,5 % El концентрация, температура совмещения 165°C в течение двух часов в лабораторном смесителе (200 об/мин). Получен

модифицированный битум (BiEl). Затем к образцу BiEl добавлено 0,2 % по массе полифосфорной кислоты с содержанием кислот (в пересчете на H_3PO_4) 105 % (ПФК-105). Время перемешивания при 165°C – 20 минут. Индекс системы BiEl – pfk (0,2 %).

Исследованы процессы в этих системах, а также в системах Bi – pfk; BiEl – pfk методом ДСК : скорость подъема температуры 20 К/мин, навеска ~ 10 мг.

На рисунке 4.40 приведена ДСК-кривая для системы BiEl. До температуры 150°C не просматривается химических реакций, но имеют место множественные температурные переходы, как это было ранее показано для исходного и модифицированного битумов.

В системе BiEl – pfk (0,2 %) (рисунок 4.41) уже хорошо заметна химическая реакция в интервале температур 50 ... 140°C (т.е. четко проявляется каталитическое действие ПФК-105). Эта реакция отражается и на характере температурных переходов в таком каталитически модифицированном битуме (рисунок 4.42).

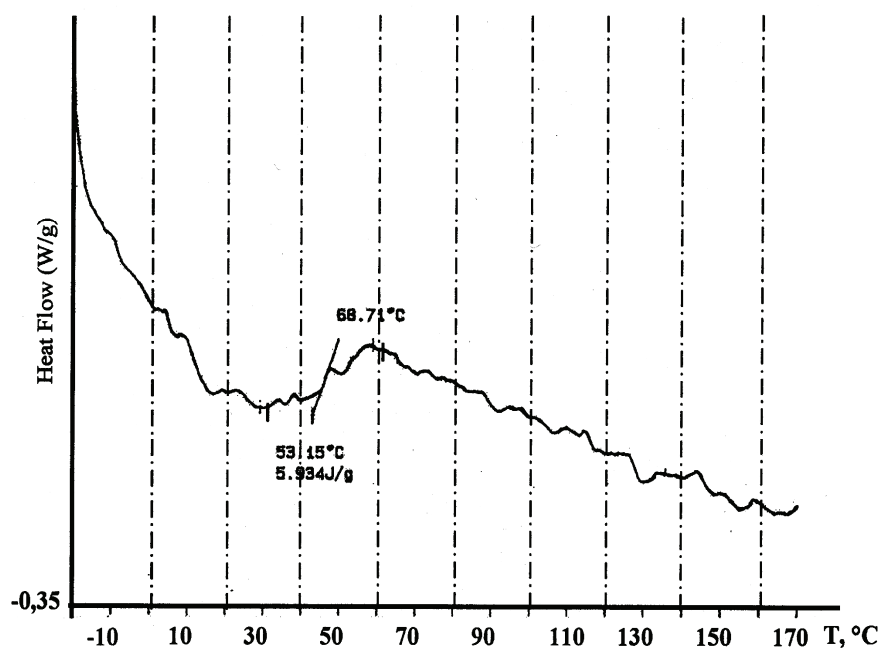


Рисунок 4.41 – ДСК – кривая битума BiEl – ПФК (0,2 %) : битум модифицирован 2,5 % El и 0,2 % ПФК-105

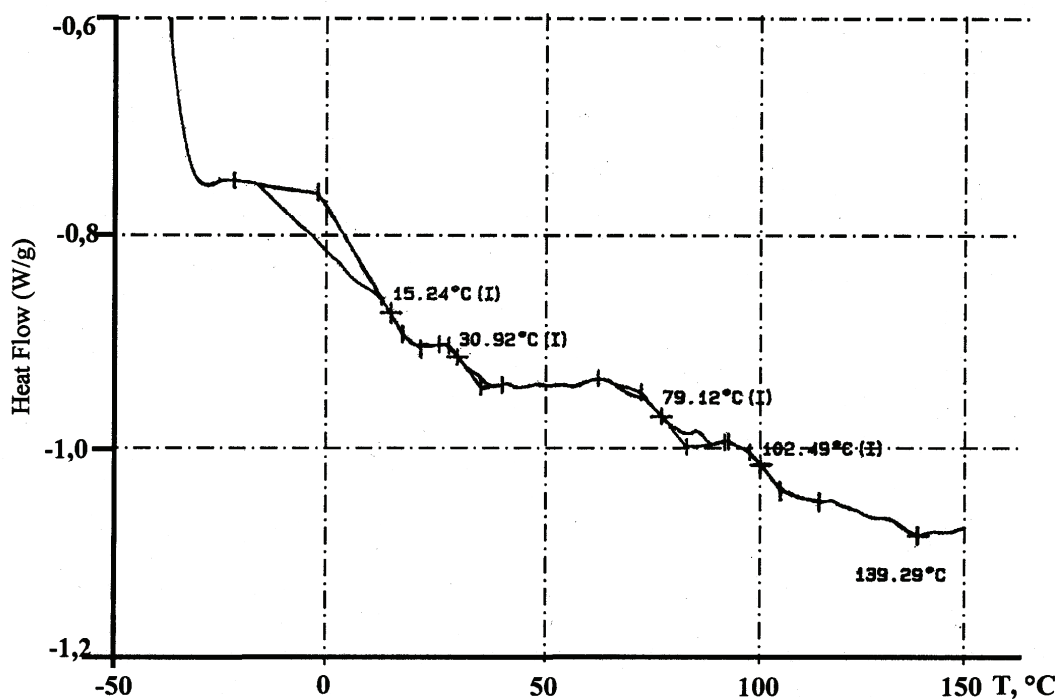
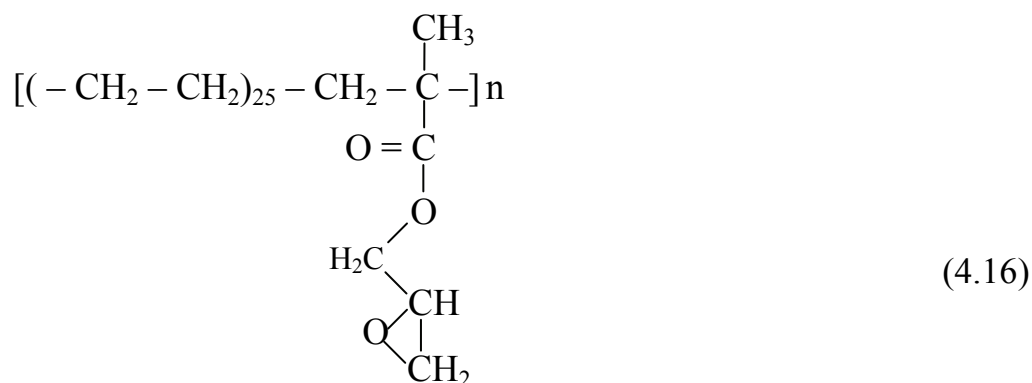


Рисунок 4.42 – ДСК – кривая BiEl – ПФК (0,2 %) – повторный нагрев (скорость нагрева 20 К/мин)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии ПФК-105 Элвалой АМ и битум подвергаются химическим превращениям.

Битум представляет сложную систему из масел, смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов. Полициклические ароматические и нафтеновые структуры смол и асфальтенов содержат некоторое количество гетероциклов (S, N) [75, 107, 119].

Смолы включают асфальтогеновые и карбоновые кислоты и их ангидриды до 1%). В небольших количествах содержатся карбонильные, сложноэфирные, гидроксильные и аминогруппы. «Элвалой АМ» – терполимер этиленглицидил-акрилата, содержит 5 % эпоксидных групп (определено в хлороформенном растворе по ДСТУ 2093-92). Производитель (фирма Дюпон, США) не приводит характеристики терполимера. Исходя из названия и содержания эпоксидных групп, его структурный фрагмент может быть представлен следующим образом (4.16). Приведен метакрилатный фрагмент из соображений доступности глицидилметакрилата, который выпускается в промышленном масштабе.

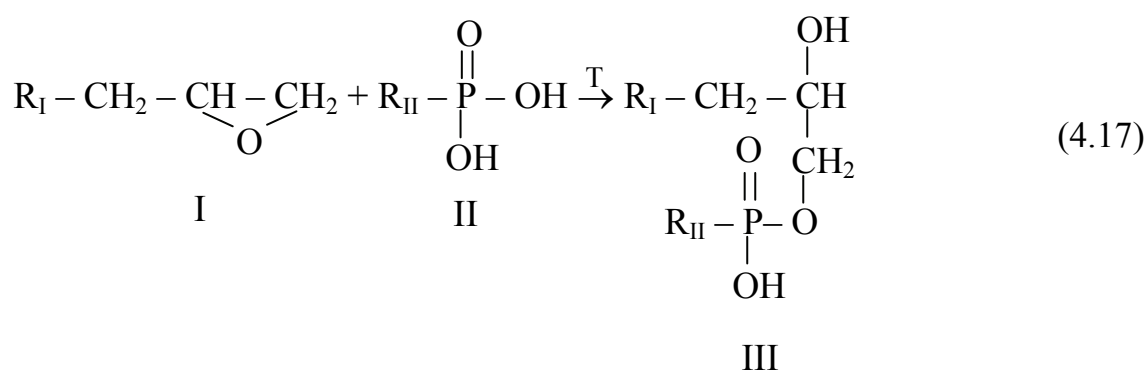


Молекулярная масса фрагмента $M = 842$.

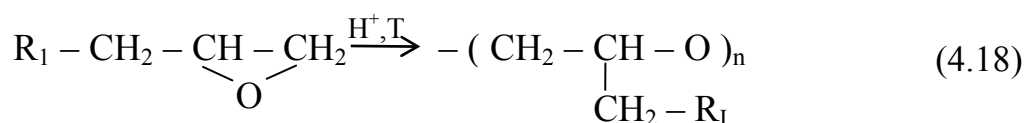
Судя по растворимости и температуре плавления ($\approx 60^\circ\text{C}$), $n \approx 10 \dots 20$. Область плавления размыта, что свидетельствует о широком молекулярно-массовом распределении полимерных цепей, от $M \approx 8000$ до $M \approx 16000$. Для сравнения у линейного полиоксиэтилена с $M \approx 13000$ температура плавления 70°C [305].

ПФК известны как мощные дегидратирующие и конденсирующие агенты. Тем более они будут раскрывать эпоксидные группы Элвалоя АМ (этот процесс легко протекает и с о – фосфорной кислотой) :

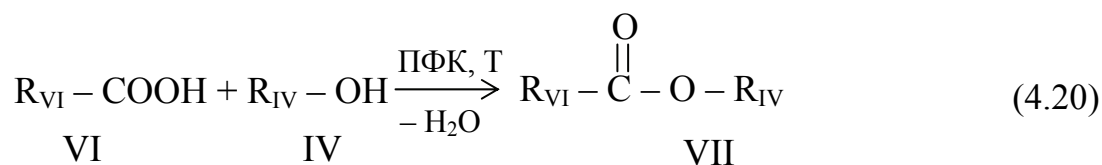
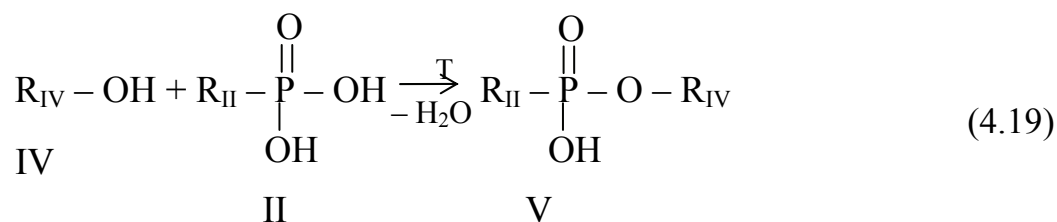
реакция конденсации (4.17):



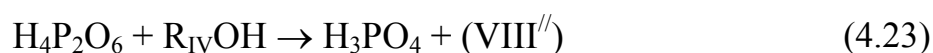
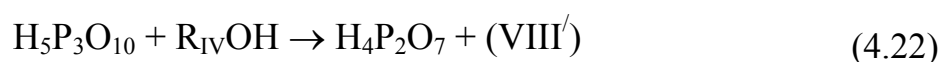
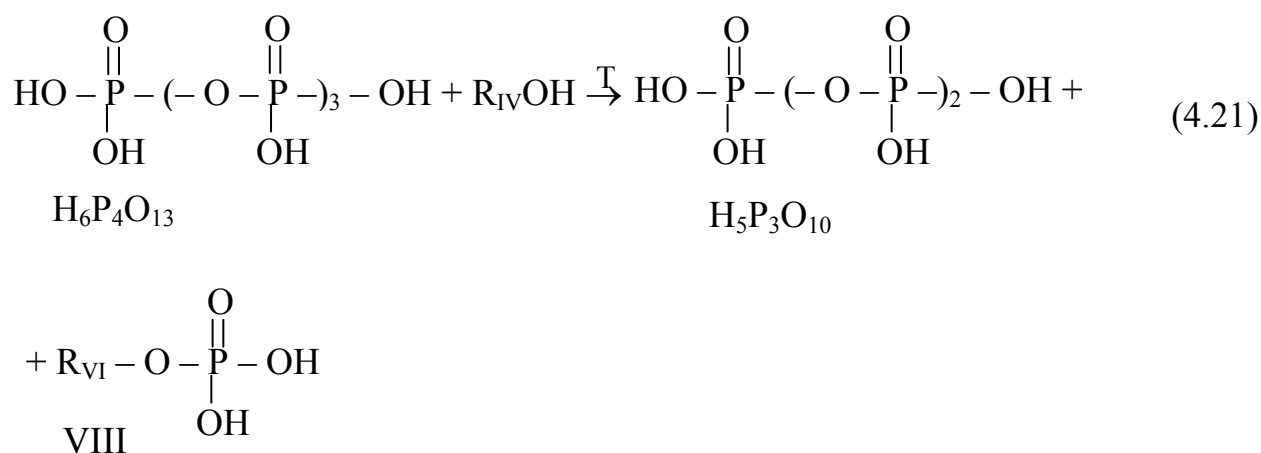
и катионной полимеризации (4.18) :



Возможны реакции с карбоксилсодержащими группами битума : реакции этерификации гидроксил- и карбоксилсодержащих компонентов (4.19, 4.20) :



и алкоголиза (4.21, 4.22, 4.23) :

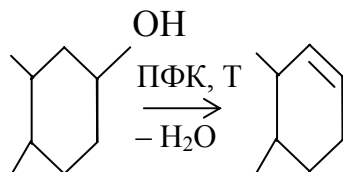
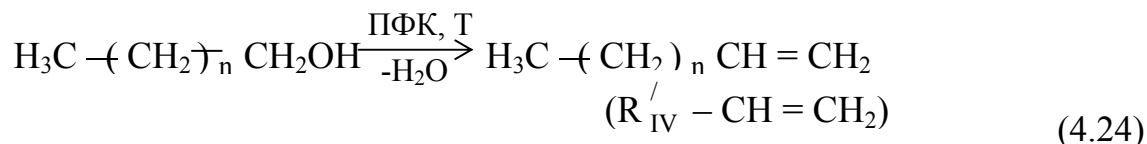


Аналогично разлагаются полифосфорные кислоты (по ангидридным группам) аминогруппами до о-фосфорной кислоты (реакция аминолита). Процесс заканчивается реакцией (4.23).

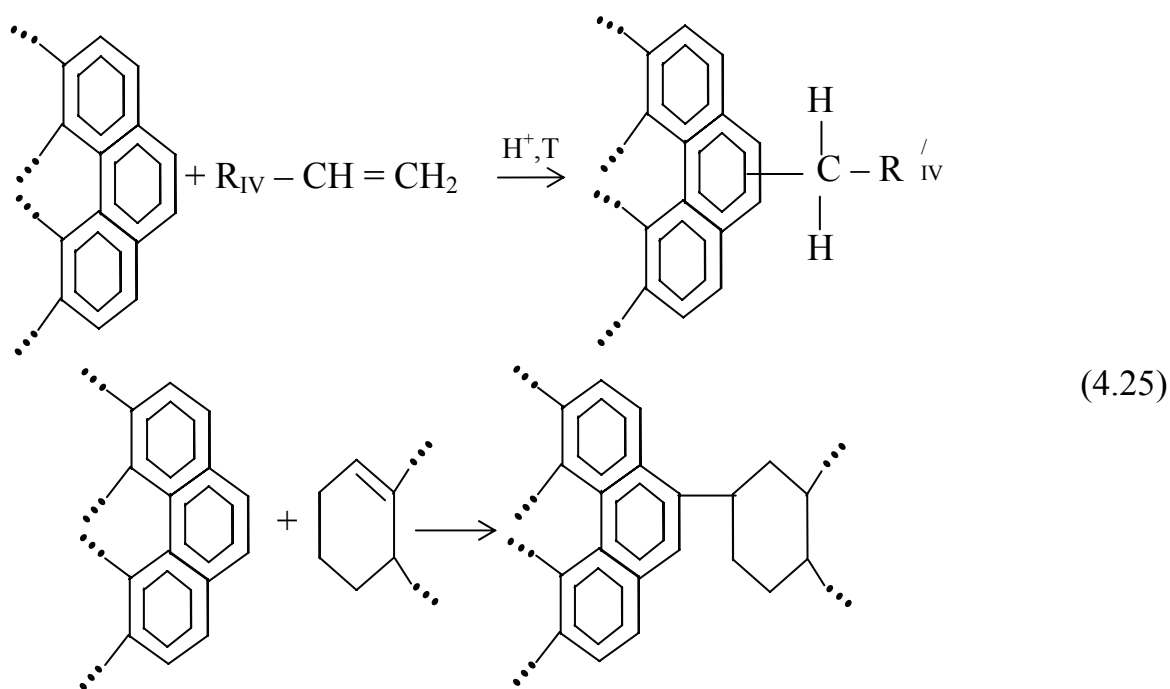
Ангидридные группы ПФК реагируют с эпоксидными группами Элвала АМ в присутствии протонодоноров (карбоксильные, гидроксильные и аминогруппы, влага, фосфорильные протоны). В свою очередь, последние разлагают ПФК

(реакция 4.19) на остатки (VIII, VIII', VIII''), которые также конденсируются с EI по реакции (4.17).

Парафиновые и нафтеновые радикалы (R_{IV}) со спиртовыми группами под действием ПФК дегидратируются (4.24) :

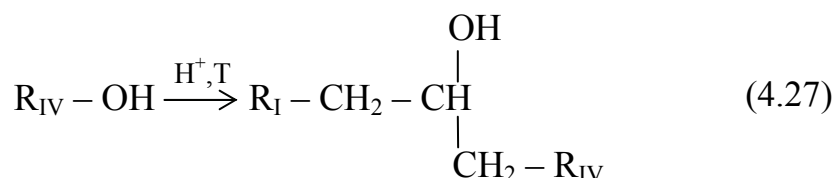
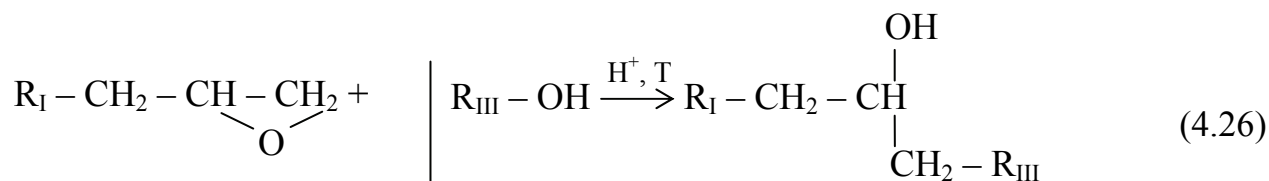


Образующиеся непредельные соединения алкилируют конденсированные ароматические структуры в асфальтенах, карбенах и карбоидах (4.25).

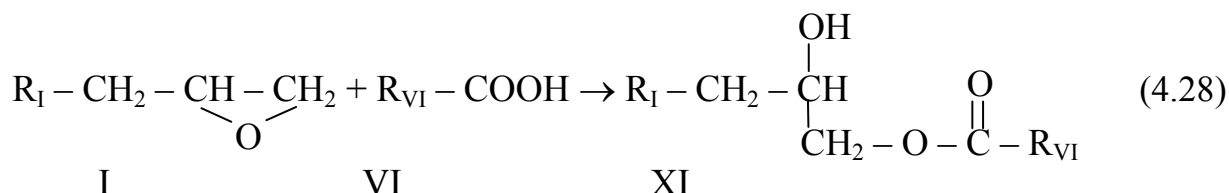


Здесь R_I – остаток Элвала AM; R_{II} – остаток полифосфорной кислоты; R_{IV} – остаток гидроксилсодержащей структуры битума; R_{VI} – остаток асфальто-геновых или карбоновых кислот.

При повышенных температурах реален процесс взаимодействия эпоксигрупп со спиртовыми гидроксилами (при катализе ПФК и H_3PO_4) (4.26, 4.27):



Происходит также взаимодействие эпоксигрупп с асфальтогеновыми (карбоновыми) кислотами (4.28) :



Здесь R_{III} , R_{IV} , R_{VI} – остатки продуктов III, IV, VI.

Действительно, битум взаимодействует как с ПФК, так и с Элвалоем АМ при 200°C. Реакции (4.19) и (4.23) проверены на модельной системе «бензиловый спирт – ПФК-105 (0,2 %)». Тепловой эффект реакции при 165°C 20,9 Дж/г бензинового спирта.

Реакция (4.17) проверена на модельной системе «бензиловый спирт – ЭД-20 (4 ... 8 %) – ПФК-105 (0,2 %):» : теплота реакции раскрытия эпоксидных групп при 165°C (без теплового эффекта реакции с гидроксилами бензинового спирта) 1844 Дж/г эпоксидных групп (79,28 кДж/моль). Для сравнения : теплота полимеризации окиси этилена 94,5 кДж/моль.

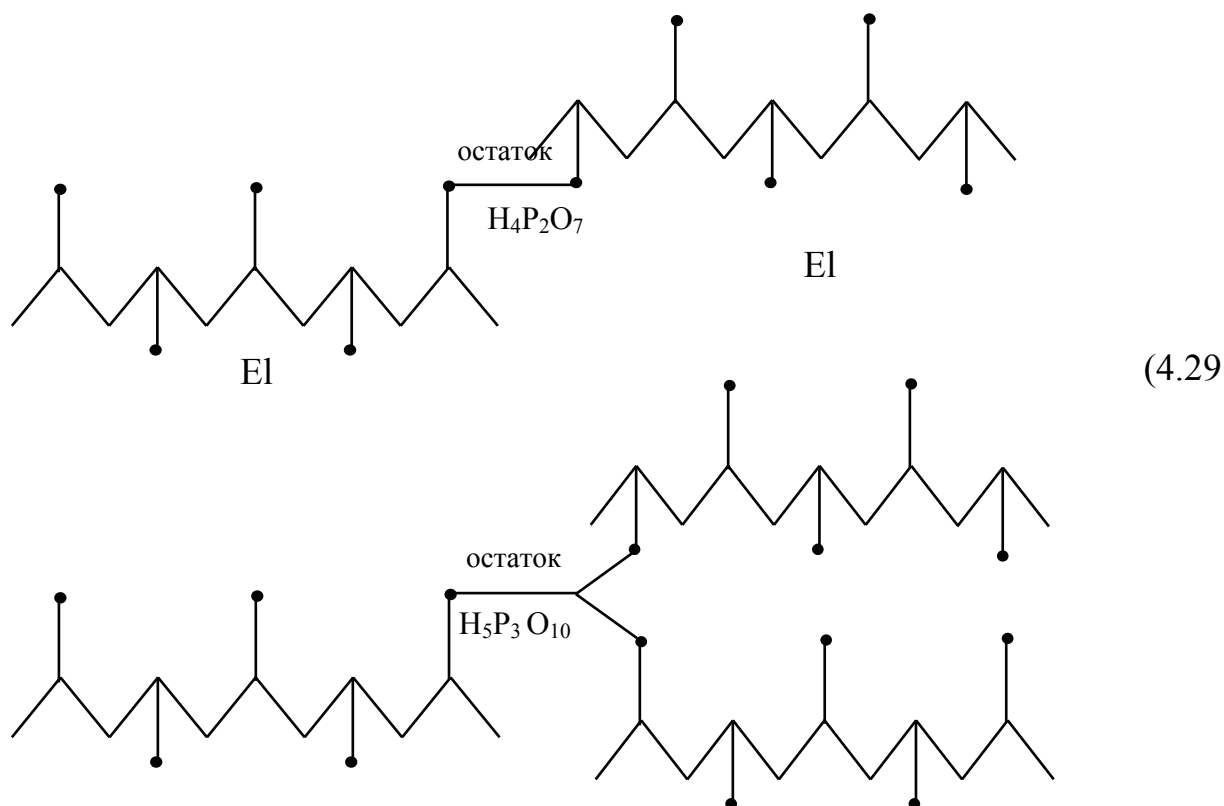
Концентрации Элвалоа АМ в битуме 2,5 % соответствует содержание 0,017 моль эпоксигруппы/кг битума; концентрации 0,2 % ПФК – соответствует

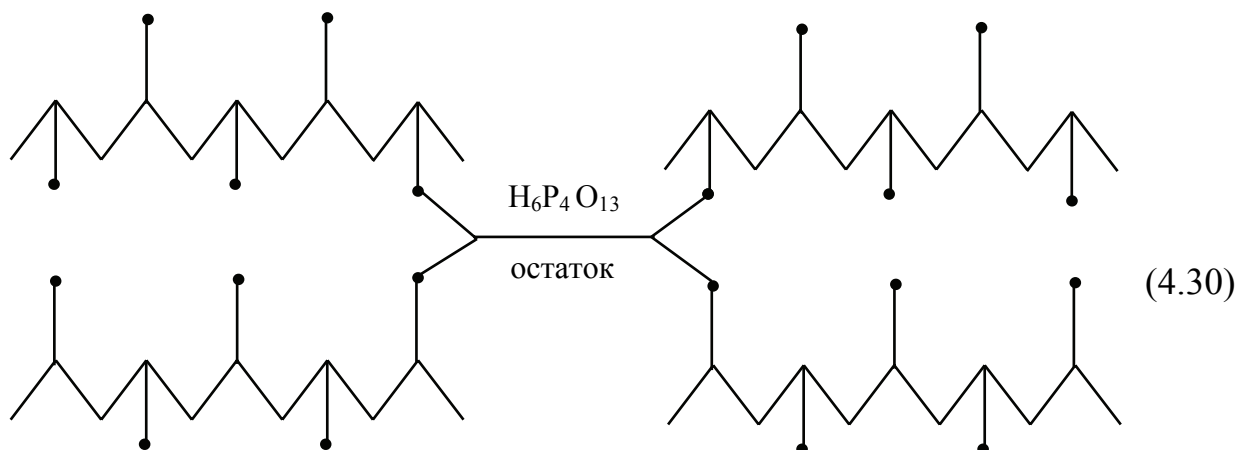
0,021 моль активных протонов /кг битума. За активные приняты протоны ПФК с константой диссоциации $K(25^{\circ}\text{C}) \geq 7,11 \cdot 10^{-3}$ (соответствует первой стадии диссоциации H_3PO_4). Т.е. практически все активные протоны ПФК связываются с Элвалоем АМ.

При этом наибольший вклад в структурирование модифицированной системы вносят пирофосфорная и другие полифосфорные кислоты, содержащие два и более активных протона ($n_{\text{акт.}} \geq 2$).

Примем, что молекула «Элвалой АМ» содержит 10 эпоксигрупп (4.16) и что половина из них прореагирует с о-фосфорной кислотой (см. состав ПФК выше).

Тогда с собственно полифосфорными кислотами смогут прореагировать оставшиеся 5 эпоксигрупп каждой молекулы Элвала АМ (El). Если представить, что с ПФК реагирует всего одна эпоксигруппа в каждой молекуле Элвала АМ, то образуются сдвоенные цепи (с $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и узлы (с ПФК $n_{\text{акт.}} > 2$), соединяющие несколько цепей (4.29 и 4.30):





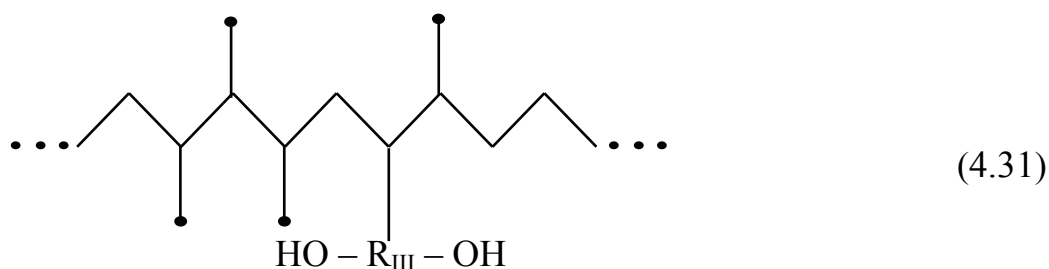
В свою очередь, каждая из этих первичных структур может взаимодействовать с новыми молекулами ПФК ($n_{\text{акт.}} \geq 2$) по эпоксигруппам, образуя постепенно усложняющуюся сетчатую структуру, которая и обеспечивает требуемый эффект модификации.

Поскольку в ПФК содержится некоторый избыток активных протонов по отношению к эпоксигруппам (см. выше) и в соответствии с вероятностным характером взаимодействий, сетчатые структуры могут связываться с реакционноспособными группами смол, прежде всего с гидроксильными и аминогруппами (через их взаимодействие с эпоксидными группами в присутствии протонов ПФК). Этот фактор, а также переплетение молекулярных цепей смол и сетчатой структуры обеспечат агрегативную устойчивость модифицированного битума. А комбинация сетчатой структуры и асфальтенов стабилизирует коллоидную структуру битума и придает ей более высокие эластические и прочностные свойства.

Стабилизации и структурированию системы полученного битумо-полимерного вяжущего (БПВ) способствуют реакции (4.24) и (4.25).

Совершенно очевидно, что наличие влаги в битуме будет крайне отрицательно отражаться на эффективности ПФК, поскольку под действием влаги ПФК превращается в о-фосфорную кислоту (по аналогии с реакцией 4.25). В этом случае исключаются реакции (4.24) и (4.25). А структурирование и образование полимерных цепей будет осуществляться за счет реакций (4.17) и (4.19) с о-фосфорной кислотой и реакции (4.18) под ее воздействием.

Представим схематически взаимодействие одной эпоксигруппы ЕI с молекулой о-фосфорной кислоты с образованием гидроксилсодержащего продукта реакции (4.31) :



Тогда возможно связывание этой цепи с другой цепью Элвала АМ по реакции (4.26) через гидроксил или с асфальтогеновыми кислотами (АК) по реакции (4.28). Но возможны реакции связывания с другими гидроксилсодержащими цепями и АК по тем же реакциям через эпоксигруппы, которые в цепи III присутствуют наряду с гидроксильной.

Т.е. даже в присутствии влаги возможно образование в битумополимерном вяжущем (БПВ) полимерной сетки на основе цепей Элвала АМ и связанных со структурными элементами битума гидроксильных и карбоксильных групп (это относится и к аминогруппам).

Первоначально (в отсутствие влаги) сформированная сетка (схема 4.19) при эксплуатации БПВ также должна сохраниться, т.к. даже после перехода ПФК в о-фосфорную кислоту узел сохранится за счет неизбежных зацеплений элементов цепей, подвижность которых будет сильно ограничена связями, возникшими за счет выше рассмотренных реакций.

Данные, приведенные на рисунках 4.43 – 4.45, свидетельствуют о более высокой способности битумополимерных композиций противостоять термо-окислительной деструкции.

В частности, процессы, которые происходят при нагреве битума (рисунок 4.43), Элвала АМ (рисунок 4.44), битума, модифицированного комплексной добавкой – Элвалой АМ в комбинации с ПФК-105 (рисунок 4.45), можно интерпретировать следующим образом (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Физико-химические процессы, характеризующие процессы термоокислительной деструкции органических систем, приведенных на рисунках 4.43 – 4.45 (выявлены методом ТГА)

Стадия	Процесс	Дополнительные процессы
I	Испарение масел	Процессы конденсации с ростом молекулярной массы образовавшихся продуктов
II	(а) Термоокислительная деструкция смол; (б) Взаимодействие продуктов термодеструкции, образовавшихся на стадии II между собой, а также с асфальтенами с образованием вторичных асфальтетов, карбенов и карбоидов; (в) Термоокислительная деструкция продуктов стадии II б	
III	Термоокислительная деструкция остатка стадии II – полукокса из асфальтенов (сгорание)	Катализ процессов деструкции остатками PFK

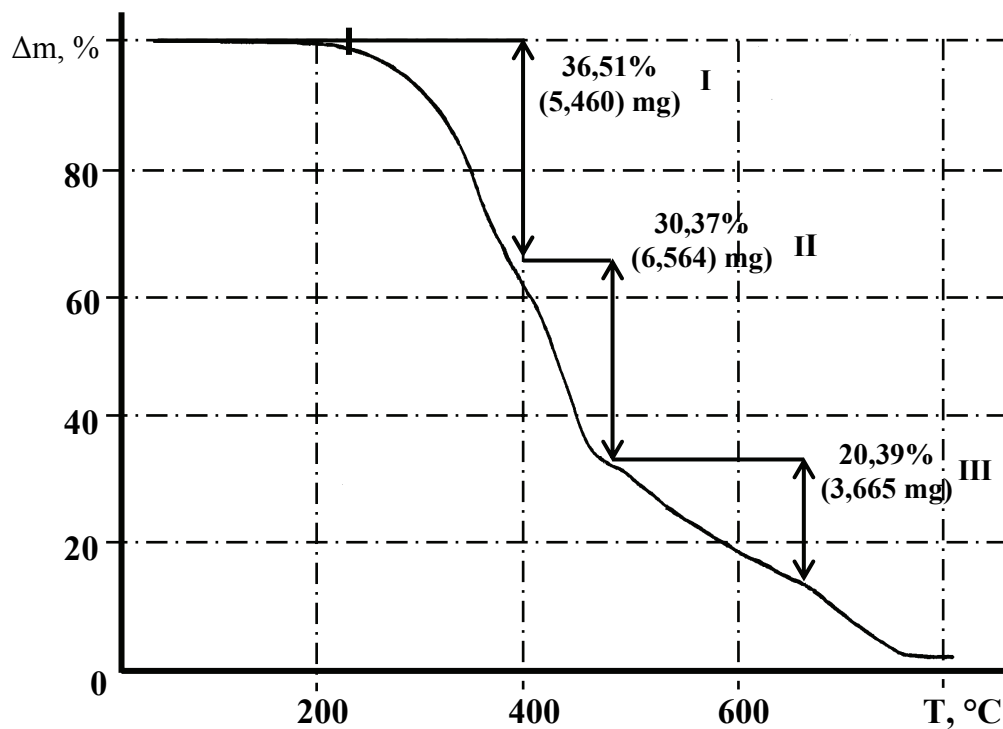


Рисунок 4.43 – Зависимость потери массы битума нефтяного дорожного БНД 130/200 ($\Pi_{25} = 150^\circ\text{град}$) от температуры T

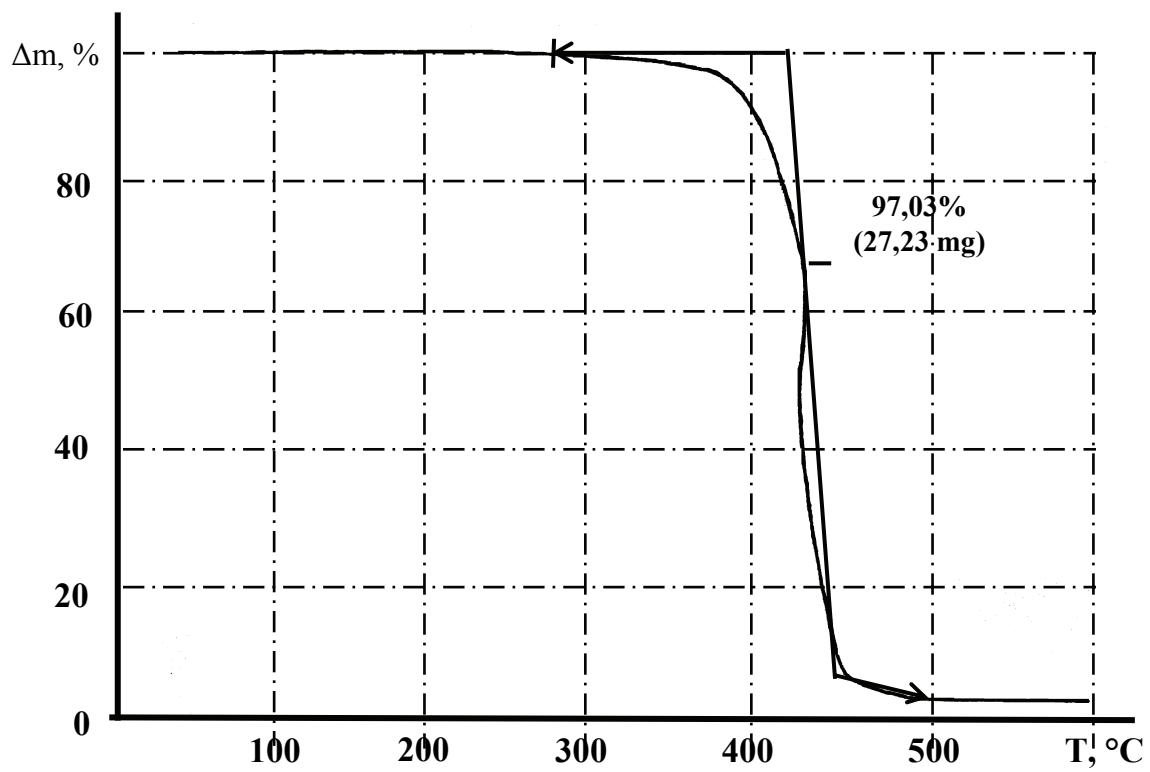


Рисунок 4.44 – Зависимость потери массы Элвалоа АМ Δm от температуры T

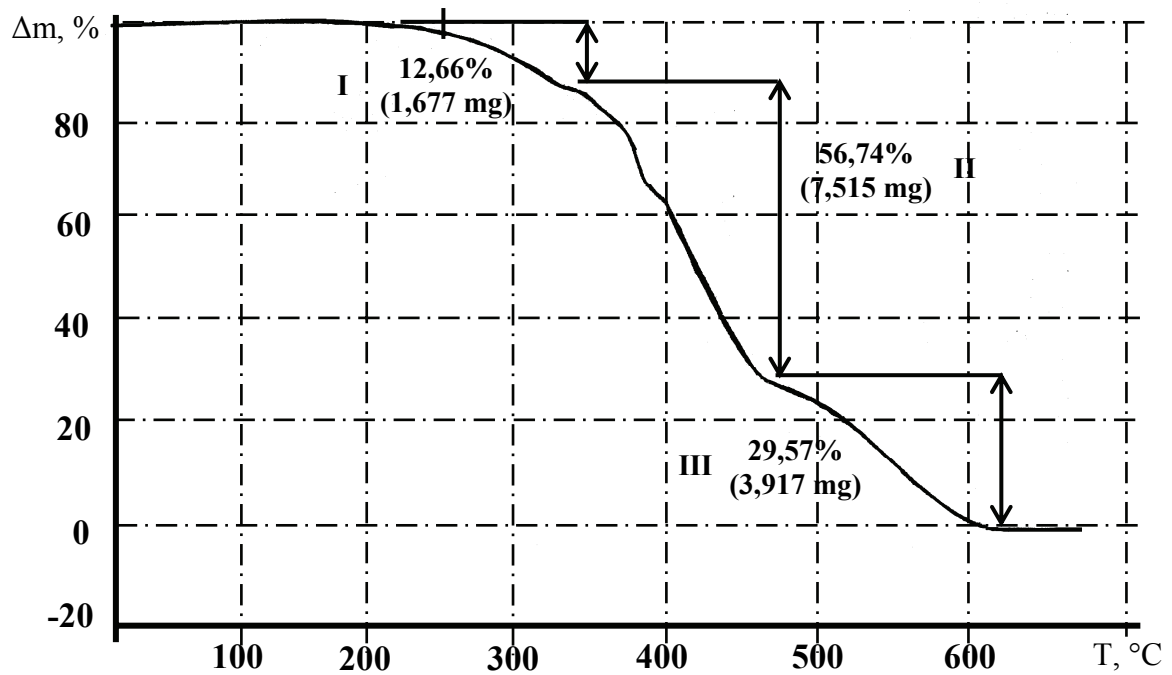


Рисунок 4.45 – Зависимость потери массы системы «битум (БНД 130/200+ 2 % мас. Элвалоа АМ + 0,2 % мас. ПФК-105) Δm » от температуры T

4.3.1.4 Исследование шлама нейтрализации травильных растворов как минерального порошка асфальтобетонов

На сталепроволочно-канатных заводах Украины (гг. Днепропетровск, Запорожье, Одесса, Харцызск, Черновцы) в процессе нейтрализации отработанных сернокислых травильных растворов известковым молоком ежегодно образуются многотоннажные отходы как исходных шламов, так и отходов из-под пресс-фильтров, которые вывозятся в отвалы. Шламы представляют собой гетерогенную систему, состоящую из жидкой (вода) и твёрдой фаз (обломки недожжёга извести с размером частиц $(0,5 - 1,5) \cdot 10^{-2}$ м; частицы гидроксида железа размером $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-6}$ м; кристаллики двуводного гипса, размер которых приближается к размерам частичек гидроксида железа). Ежегодный выход шламов нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, только в Украине составляет десятки тысяч тонн. В настоящей работе изучены физико-химические свойства шламов нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатного завода (г. Харцызск).

Шлам представляет собой продукт ярко-рыжего цвета. Твёрдая фаза жидкого шлама составляет около 10 – 30% и представлена обломками известняка, железистыми минералами и органической составляющей.

Для изучения физико-химических свойств шлам обезвоживался при 105°C и измельчался до тонкости помола мельче 0,071 мм.

Исследование фазового состава показало, что в составе шлам-отхода присутствует двуводный гипс. Это подтверждается рентгенографическими отражениями : $d = (7,53; 4,24; 3,05; 2,87; 2,69; 2,00) \cdot 10^{-10}$ м (рисунок 4.46).

Двуводный гипс в составе шлам-отхода находится в виде тонких игл призматической формы длиной $(8 - 9) \cdot 10^{-5}$ м (исследования выполнены на поляризационном оптическом микроскопе МП-7 и сканирующем микроскопе ИСИ-60А). Микроскопические исследования показывают, что иглы гипса соприкасаются одной из сторон с гелевидной фазой, представленной железосодержащими минералами гётитом (HFeO_2), лепидокритом ($\text{FeO}(\text{OH})$), лимонитом ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

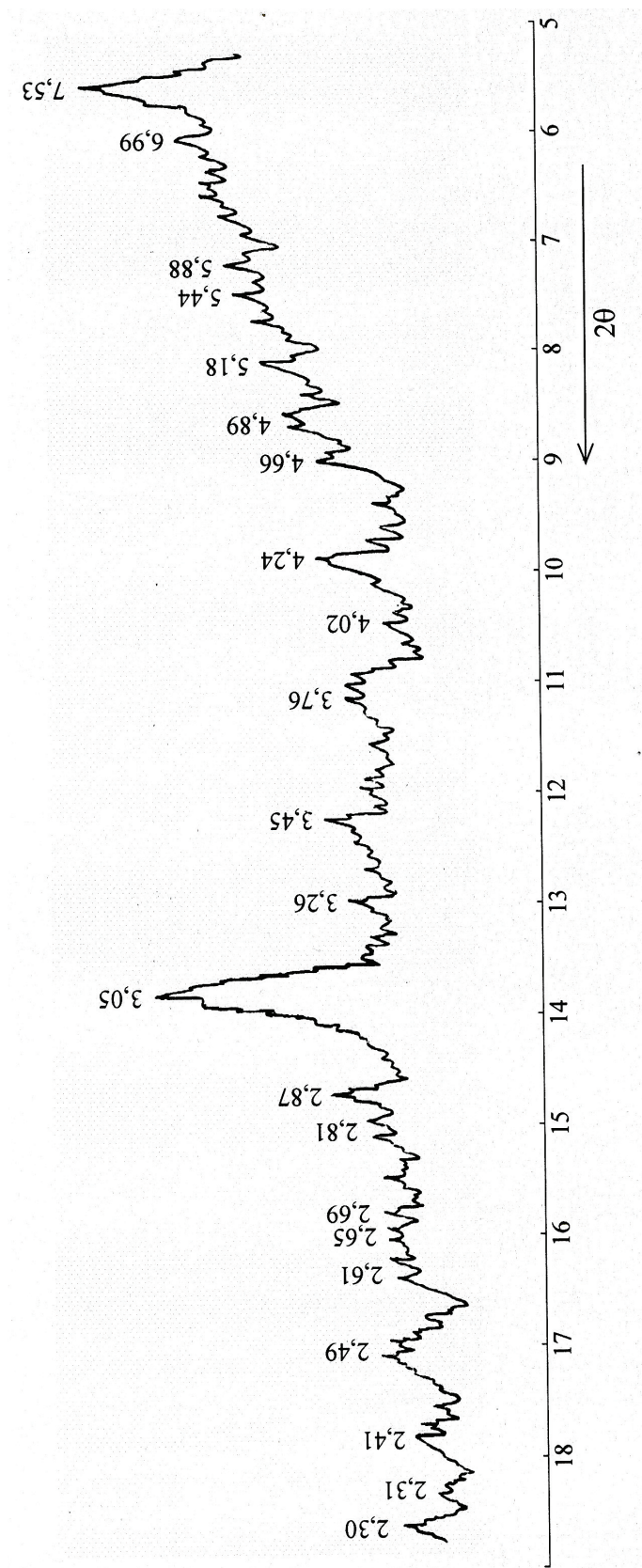


Рисунок 4.46 – Рентгенограмма жидкого шлам-отхода, линиями:

- гидросульфид феррита кальция ($9,99; 5,44; 3,87; 2,81; 2,49$) $\times 10^{-10}$ м;
- гематита ($3,65; 2,65; 2,51; 2,16; 1,9$) $\times 10^{-10}$ м; гётита ($4,16; 2,65; 2,42; 2,34; 1,70$) $\times 10^{-10}$ м;
- гидроферрита кальция ($5,18; 4,50; 3,12; 2,75; 2,28; 2,04$) $\times 10^{-10}$ м

Электронные микрофотографии свидетельствуют о большом многообразии форм частиц, которые присутствуют в составе шлама нейтрализации травильных растворов, от игловатых частиц (рисунок 4.47 а) до шаровидных и упакованных в пакеты (типа портландит) (рисунок 4.47 б).

Показатели преломления гипса :

$$N_g = 1,530; \quad N_m = 1,523; \quad N_p = 1,521; \quad N_g = 0,009.$$

Содержание двуводного гипса в различных пробах колеблется от 10 до 27 % по массе. Дегидратация гипса по результатам ДТА происходит уже в интервале температур 90 – 120°C (рисунок 4.48).

Как уже указывалось, в составе шлама обнаружен железосодержащий субстрат, что объясняет цвет отхода. Наличие этих соединений подтверждается методом рентгеноструктурного анализа. Линиями гидросульфогеррита кальция $(9,99; 5,44; 3,87; 2,81; 2,49) \cdot 10^{-10}$ м, гематита $(3,65; 2,65; 2,51; 2,16; 1,9) \cdot 10^{-10}$ м; гётита $(4,16; 2,65; 2,42; 2,34; 1,70) \cdot 10^{-10}$ м; гидрогеррита кальция $(5,18; 4,50; 3,12; 2,75; 2,28; 2,04) \cdot 10^{-10}$ м (рисунок 4.46).

Железистые минералы при рассмотрении в поляризационном микроскопе имеют следующие показатели преломления :

$$\text{Лепидокрокит:} \quad N_g = 2,51; \quad N_m = 2,20;$$

$$\text{Гётит:} \quad N_g = 2,41; \quad N_m = 2,41; \quad N_p = 2,27;$$

$$\text{Лимонит:} \quad N_g = 2,00; \quad N_m = 2,10.$$

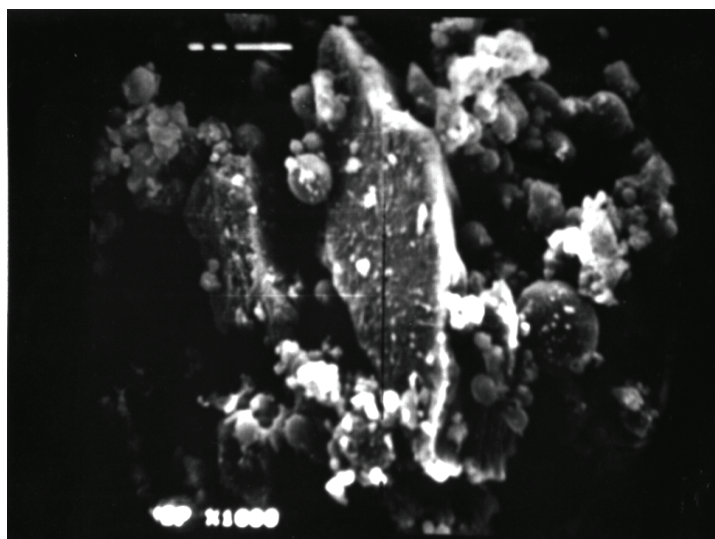
По внешнему виду они похожи на круглые сгустки, слипающиеся между собой в более крупные комочки и обволакивающие кристаллы гипса. Термограммы железистых минералов представлены на рисунках 4.49 и 4.50.

Термограмма гётита характеризуется двумя эндозффектами при температурах 385°C и 690°C (рисунок 4.47). Лепидокрокит характеризуется

эндоэффектом при $T^{\circ} = 380^{\circ}\text{C}$ и экзоэффектом при температуре 600°C (рисунок 50).

Одной из составляющих шлама являются осколки известняка с размерами частиц от $1 \cdot 10^{-6}$ м до $2 \cdot 10^{-2}$ м (недожѐг известняка). Рентгеноструктурный анализ показал их наличие присутствием линий $(3,04; 2,49; 2,30; 2,09; 1,93; 1,89) \cdot 10^{-10}$ м. (см. рисунок 4.46).

а



б

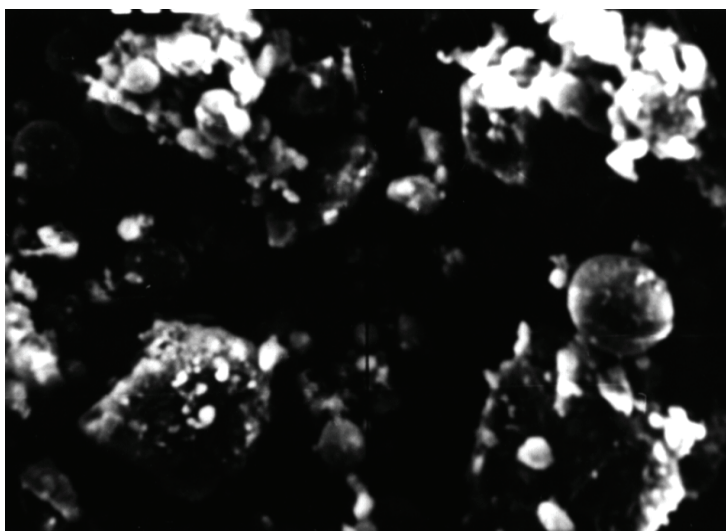


Рисунок 4.47 – Электронные микрофотографии частиц шлама нейтрализации ($\times 3000$)

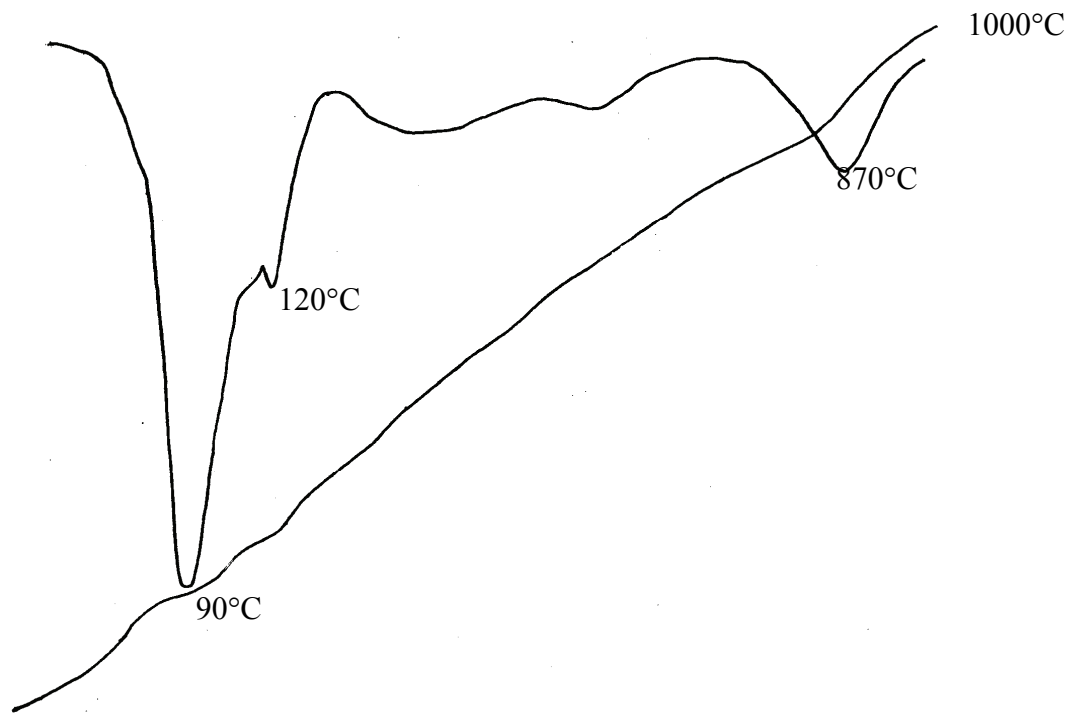


Рисунок 4.48 – Термограмма двуводного гипса

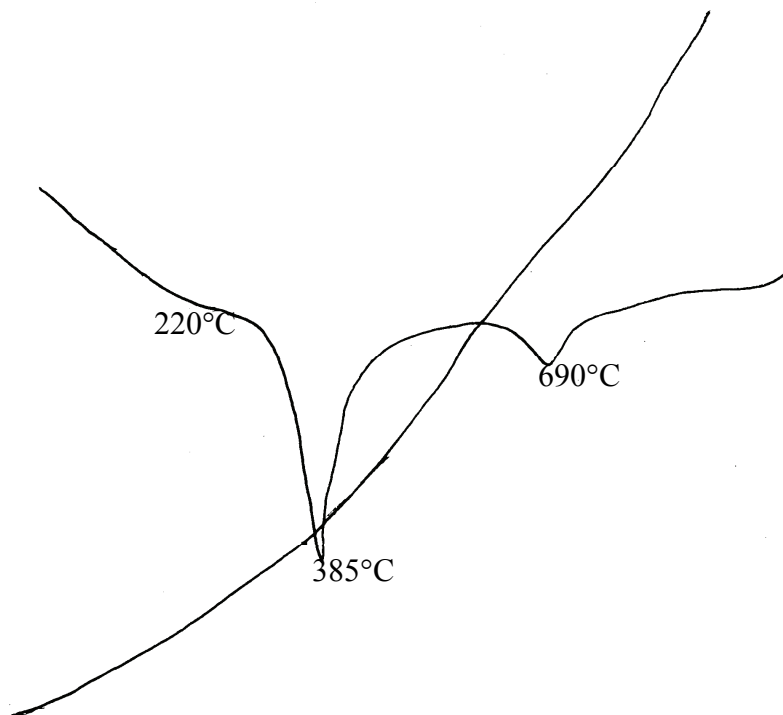


Рисунок 4.49 – Термограмма тонкодисперсного гётита

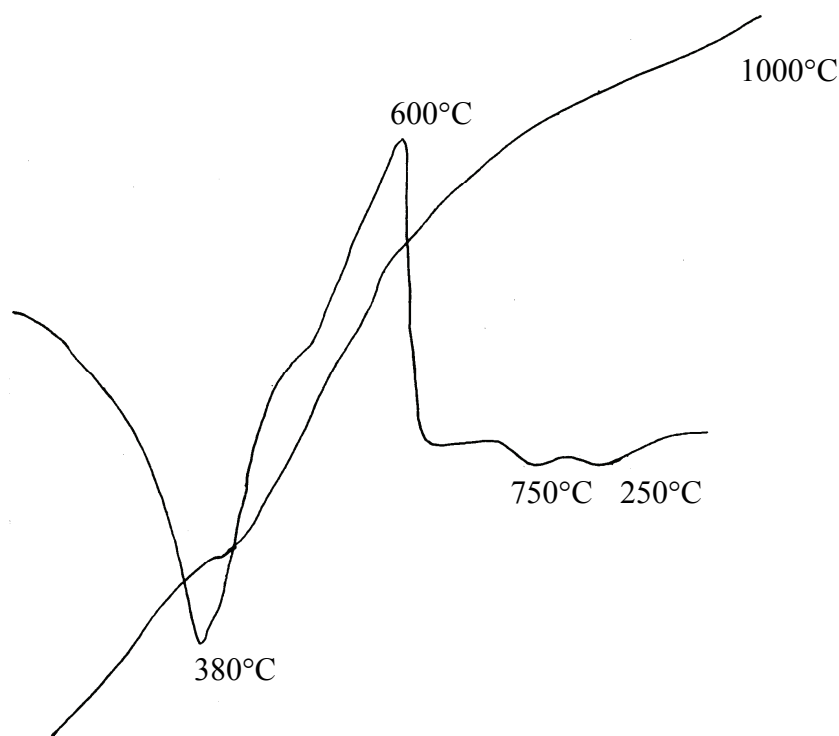


Рисунок 4.50 – Термограмма лепидокрокита

Микроскопические исследования свидетельствуют, что обломки состоят из криптокристаллического известняка, которые под действием серной кислоты в процессе травления видоизменились в призматические кристаллы гипса.

Установлено, что средний химический состав жидких шламов нейтрализации травильных растворов Харцызского сталепроволочно-канатного завода следующий, % по массе: оксид железа 30 ± 5 ; оксид кальция 25 ± 5 ; сульфаты 18 ± 5 ; хлориды до 1; потери при прокаливании до 27; рН=6 – 8; влажность до 90 – 100%.

Твёрдый отход из-под пресс-фильтров представляет собой плотную землистую массу буро-коричневого цвета, размокающую в воде. По данным рентгеновского анализа (рисунок 4.51) жидкий шлам нейтрализации содержит двухводный гипс $(7,49; 4,24; 2,86; 3,04) \cdot 10^{-10}$ м; из железосодержащих минералов выделяется гематит $(3,67; 2,68; 2,21) \cdot 10^{-10}$ м и гётит $(2,47; 2,13; 1,87) \cdot 10^{-10}$ м. Большое количество железистых минералов аморфны и рентгенографически не идентифицируются. К таким минералам относится лимонит. Следует также отметить исчезновение линий лепидокрокита и гётита. Из нежелезосодержащих минералов фиксируются двухводный гипс и кальцит.

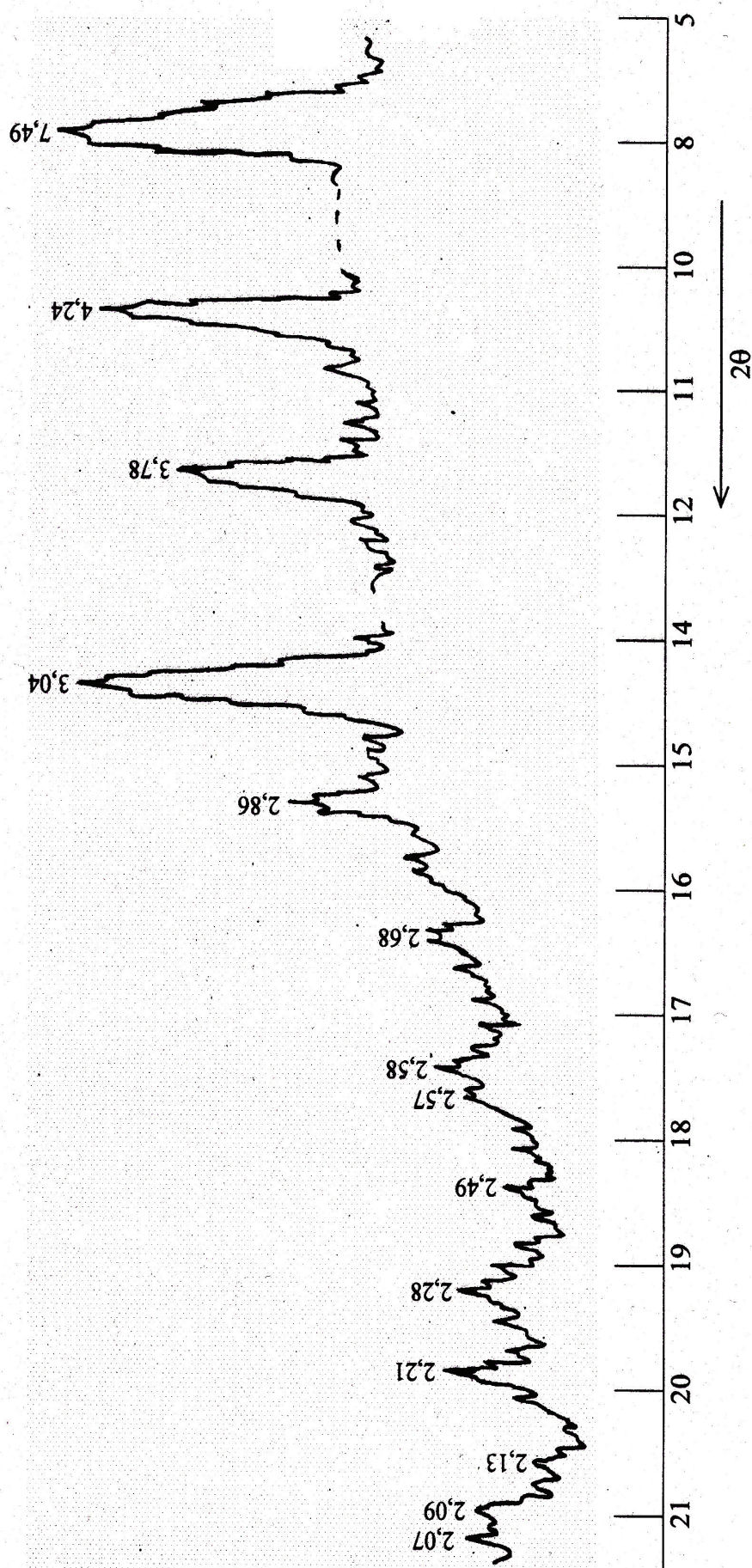


Рисунок 4.51 – Рентгенограмма шлама-отхода нейтрализации травильных растворов из-под пресс-фильтра :

двуводный гипс ($7,49; 4,24; 2,86; 3,04$) $\times 10^{-10}$ м; из железосодержащих минералов выделяется гематит

($3,67; 2,68; 2,21$) $\times 10^{-10}$ м и гётит ($2,47; 2,13; 1,87$) $\times 10^{-10}$ м

Таким образом, результаты физико-химических исследований свидетельствуют о том, что в шламе присутствуют ряд веществ, которые приведут как к снижению водостойкости асфальтобетона и дёгтебетона (сульфаты кальция), так и к снижению стабильности под действием атмосферных факторов (железистые минералы).

В таблице 4.21 приведены физико-химические свойства шлама нейтрализации травильных растворов Харцызского сталепроволочно-канатного завода, высушенного и измельченного в шаровой мельнице, и испытанного в соответствии с ГОСТ Р 52129-2003.

Таблица 4.21 – Свойства шлама нейтрализации травильных растворов

Вид минерального порошка	Удельная поверхность, м ² /кг	Плотность, кг/м ³	Средняя плотность под нагрузкой 40 МПа, кг/м ³	Пористость, %	Битумо-емкость, %
Из шлама нейтрализации травильных растворов	560	3460	2290	66,0	92
Известняковый	400	2715	1880	31,0	61
Известняковый, активированный стеарином	445	2710	1890	30,3	59

По показателям битумоемкости (дёгтеёмкости) и пористости ШН не отвечает требованиям ДСТУ Б В.2.7-21-2014.

Как следует из данных таблицы 4.22, высушенный и домолотый ШН - характеризуется значительной структурирующей способностью в составе асфальтобетона и дегтебетона в области умеренных и отрицательных температур.

Однако, его использование в качестве минерального порошка в составе асфальтобетонных смесей приводит к значительному перерасходу органического вяжущего в асфальтобетонной смеси (14 % мас. каменноугольного дегтя и 13 % мас. битума сверх 100 % минеральных материалов), к значительному росту

предела прочности в составе дегтебетона и асфальтобетона соответственно при сжатии при 0°C и высокой температурной чувствительностью механических свойств $K_T = R_0/R_{50} = 16$ для дегтебетона. Это свидетельствует о высокой жёсткости бетона и неудовлетворительной его деформативности в области отрицательных температур.

Таблица 4.22 – Физико-механические свойства мелкозернистого бетона (тип В)

Показатель	Состав асфальтовяжущего вещества в бетоне	
	МП из ШН неактивированный, вяжущее – БНД 40/60 (оптимальное содержание вяжущего – 13 %)	МП из ШН неактивированный, КД – $C_{50}^{10} = 77$ с (оптимальное содержание вяжущего – 14 %)
Набухание, % от объёма	0	0
Водонасыщение, % от объёма	1,2	0,12
Предел прочности при сжатии, МПа, при 0°C 20°C 50°C	6,9 2,8 1,0	17,6 4,5 1,1
Коэффициент температурной чувствительности $K_T = R_0/R_{50}$	6,9	16,0
Коэффициент длительной водостойкости	0,71	0,70

Следовательно, минеральный порошок, полученный помолом высушенных шламов нейтрализации необходимо подвергать поверхностной активации олигомерами, которые содержат в своём составе функциональные группы, в частности, полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол. При этом с целью снижения энергоёмкости получения минерального порошка в качестве исходного сырья наиболее рационально использовать шлам-отход из под пресс-фильтров.

4.3.1.15 Оптимизация асфальтовяжущего вещества состава «битум – Элвалой АМ – шлам нейтрализации травильных растворов (ШН) активированный полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол (ПОЭС)»

В связи с тем, что совокупность факторов (таблица 4.23), действующих на комплексно-модифицированное асфальтовяжущее вещество, а именно: пенетрация (вязкость) дорожного битума, концентрация полимера в битуме и активатора (ПОЭС) на поверхности ШН является сложным сочетанием, то был применен метод планирования эксперимента, позволяющий оптимизировать состав асфальтовяжущего вещества, обеспечивающего требуемые физико-механические свойства асфальтобетона.

Таблица 4.23 – Значение факторов варьирования, действующих на систему «битум–Элвалой АМ – активированный ПОЭС ШН»

(ПОЭС – полимерсодержащие отходы производства эпоксидных смол; ШН – шлам нейтрализации Харцызского сталепроволочно-канатного завода)

№ п/п	Код фактора	Физический смысл фактора	Единица измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
					–1	0	+1
1	X ₁	Глубина проникания иглы (пенетрация) при температуре 25°C	град. (0,1 мм)	50 (5,0)	150	100	50
2	X ₂	Массовая концентрация Элвалоя АМ в битуме	%	0,5	1,5	2,0	2,5
3	X ₃	Массовая концентрация ПОЭС на поверхности шлама станции нейтрализации	%	1,0	0,5	1,5	2,5

Использовался композиционный несимметричный план на трех целочисленных уровнях $(-1; 0; +1)$ с коэффициентом корреляции между факторами $r_{ij} < 0,1$; $i, j = 1, 2, 3$ и $i \neq j$ [298].

В таблицах 4.24 и 4.25 приведены параметры оптимизации системы «битум – Элвалой АМ – активированный ПОЭС ШН», а также матрица планирования и результаты эксперимента.

Статистическая обработка результатов эксперимента и определение коэффициентов уравнения регрессии выполнено с помощью программы «Actat 2.0».

Получены уравнения регрессии в виде неполных полиномов второй степени (4.32 – 4.34).

Таблица 4.24 – Параметры оптимизации состава асфальтовяжущего вещества мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) и их граничные значения

№ п/п	Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Размерность	Граничное значение функции отклика
1	Y_1	Предел прочности при сжатии при 0°C , R_0	МПа	Не более 13
2	Y_2	Предел прочности при сжатии при 20°C , R_{20}	МПа	Не менее 2,5
3	Y_3	Предел прочности при сжатии при 50°C , R_{50}	МПа	Не менее 1,3

Таблица 4.25 – Матрица планирования и результаты эксперимента по оптимизации состава асфальтовяжущего вещества асфальтобетона (тип Б), в котором асфальтовяжущее представлено нефтяным дорожным битумом, отличающимися пенетрацией (50; 100; 150 град.) – концентрацией терполимера Элвалой АМ в битуме (1,5; 2,0; 2,5 %) и концентрацией полимерсодержащего отхода производства эпоксидных смол на поверхности шлама нейтрализации Харцызского сталепрокатного завода (1,5; 2,0; 2,5 %)

№ п/п	Значение факторов варьирования				Предел прочности при сжатии, R, МПа, при																	
	В кодированных значениях			В натуральных значениях	0°С, Y ₁ (R ₀)						20°С, Y ₂ (R ₂₀)						50°С, Y ₃ (R ₅₀)					
	X ₁	X ₂	X ₃	Р ₂₅ , град.	С _м , % EI	С _м , % ПОЭС	Y ₁ ^I	Y ₁ ^{II}	Y ₁ ^{III}	Y ₁	Y ₂ ^I	Y ₂ ^{II}	Y ₂ ^{III}	Y ₂	Y ₃ ^I	Y ₃ ^{II}	Y ₃ ^{III}	Y ₃				
1	–	–	–	150	1,5	0,5	8,5	9,8	8,0	8,8	2,2	2,0	2,1	2,1	1,0	1,1	1,1	1,1				
2	0	–	0	100	1,5	1,5	10,8	11,0	10,0	10,6	2,2	2,3	2,0	2,2	1,3	1,2	1,25	1,25				
3	+	–	+	50	1,5	2,5	9,8	10,2	10,4	10,1	2,9	3,1	2,7	2,9	1,2	1,1	1,1	1,1				
4	–	0	0	150	2,0	1,5	8,2	7,9	8,5	8,2	2,3	2,4	2,2	2,3	1,2	1,1	1,15	1,15				
5	0	0	+	100	2,0	2,5	10,0	10,4	11,1	10,5	2,8	2,7	2,3	2,6	1,1	1,4	1,4	1,3				
6	+	0	–	50	2,0	0,5	8,6	8,9	8,9	8,8	2,7	2,4	2,4	2,5	1,0	1,2	1,1	1,1				
7	–	+	+	150	2,5	2,5	11,3	10,8	10,9	11,0	2,8	2,7	2,6	2,7	1,5	1,6	1,4	1,5				
8	0	+	+	100	2,5	2,5	10,3	9,89	10,0	10,0	2,5	2,6	2,7	2,6	1,4	1,4	1,4	1,4				
9	+	+	0	150	2,5	1,5	12,8	12,9	13,3	13,0	2,9	3,4	3,3	3,2	1,3	1,15	1,15	1,2				
10	–	–	+	150	1,5	2,5	10,3	10,1	9,6	10,0	2,7	2,4	2,4	2,5	1,2	1,3	1,4	1,3				
11	+	–	–	50	1,5	0,5	8,8	9,5	9,5	9,3	2,6	2,8	3,0	2,8	1,0	1,2	1,1	1,1				
12	–	+	–	150	2,5	0,5	8,9	9,2	9,1	9,1	2,1	2,2	2,0	2,1	1,1	1,0	1,2	1,1				
13	+	+	+	50	2,5	2,5	14,0	13,0	13,5	13,5	2,9	3,2	3,2	3,1	1,4	1,3	1,2	1,3				
14	0	0	0	100	2,0	1,5	9,7	9,5	9,9	9,7	2,7	2,4	2,4	2,5	1,3	1,4	1,5	1,4				

Графическая интерпретация для зависимостей R_0 , R_{20} , $R_{50} = f(x_1, x_2, x_3)$ приведена на рисунках 4.52 – 4.54.

$$R_0 = 9,59 + 0,77 x_1 + 0,65 x_2 + 0,69 x_3 + 0,57 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1,28 x_2^2 - 0,59 \cdot x_3^2 \quad (4.32)$$

Коэффициент корреляции 0,918, коэффициент вариации 8,1 %.

$$R_{20} = 2,37 + 0,28 \cdot x_1 + 0,08 x_2 + 0,2 x_3 + 0,25 \cdot x_1^2 \quad (4.33)$$

Коэффициент корреляции 0,932, коэффициент вариации 6,6 %.

$$R_{50} = 1,28 - 0,03 \cdot x_1 + 0,05 x_2 + 0,09 x_3 - 0,06 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,08 x_1^2 \quad (4.34)$$

Коэффициент корреляции 0,936, коэффициент вариации 5,1 %.

Как следует из данных анализа уравнений регрессии (4.32 – 4.34) и значений, приведенных на рисунках 4.52 – 4.54, определяющей функцией отклика оптимизации состава асфальтовяжущего вещества «битум – Элвалой АМ – МП (ШН поверхностно-активированный ПОЭС)» является предел прочности при сжатии при 50°C. Диапазон факторов в натуральных значениях, определяющих оптимальные значения предела прочности при сжатии при 50°C, находится в интервале значений: битум с пенетрацией $P_{25} = 90 - 150$ град.; массовая концентрация Элвалоя АМ в битуме 1,5 – 2,5 %, массовая концентрация ПОЭС на поверхности ШН 2,0 – 2,5 %.

Характерно, что Элвалой АМ лучше диспергируется до надмолекулярного уровня и формирует термофлуктационную пространственную сетку в битумополимерном вяжущем в более маловязких битумах. Формированию узлов полимерной сетки способствует взаимодействие асфальтогеновых кислот битума и эпоксидных групп Элвалоя АМ [240].

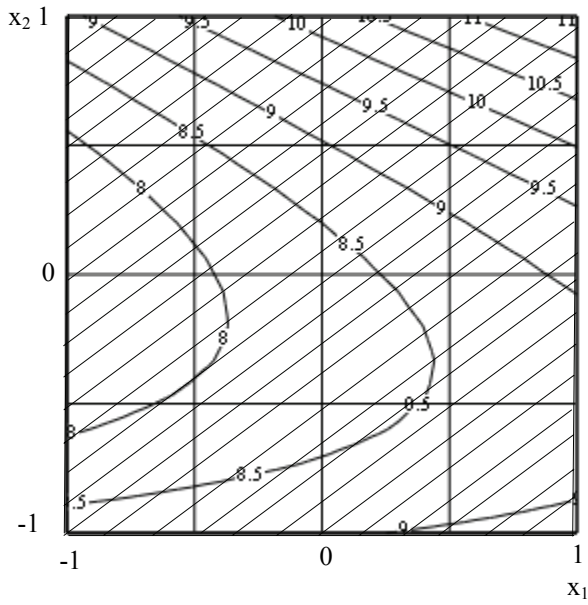
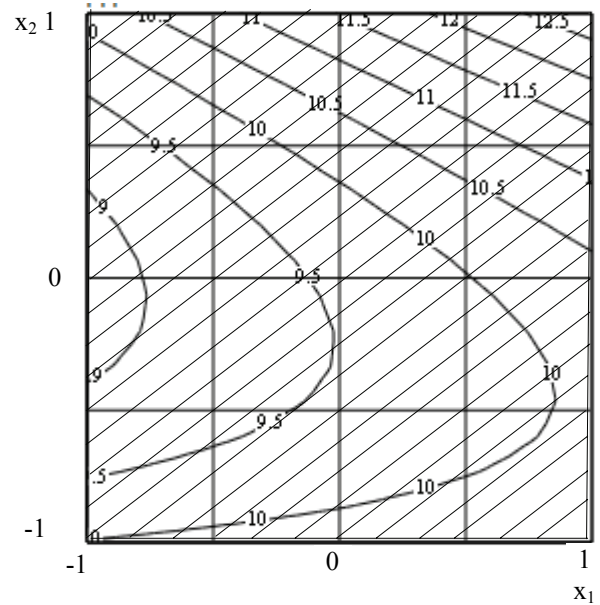
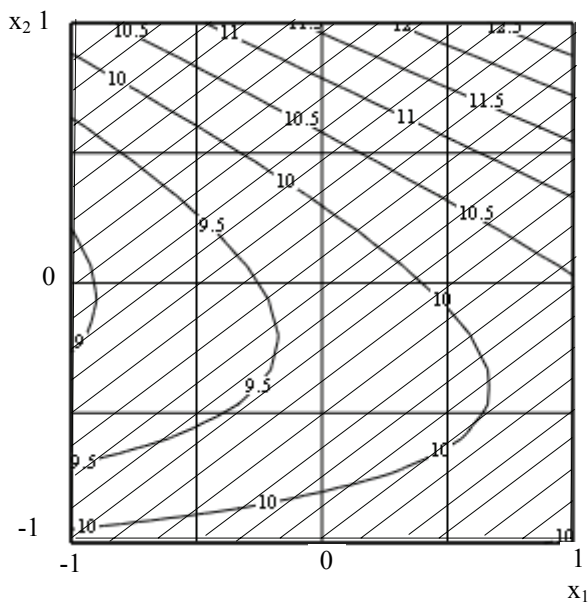
R_0  $x_3 = -1$  $x_3 = 0$  $x_3 = +1$

Рисунок 4.52 – Геометрическая интерпретация уравнения (4.32), характеризующего изменение предела прочности при сжатии при 0°C (R_0) от действующих факторов (таблица 4.25)

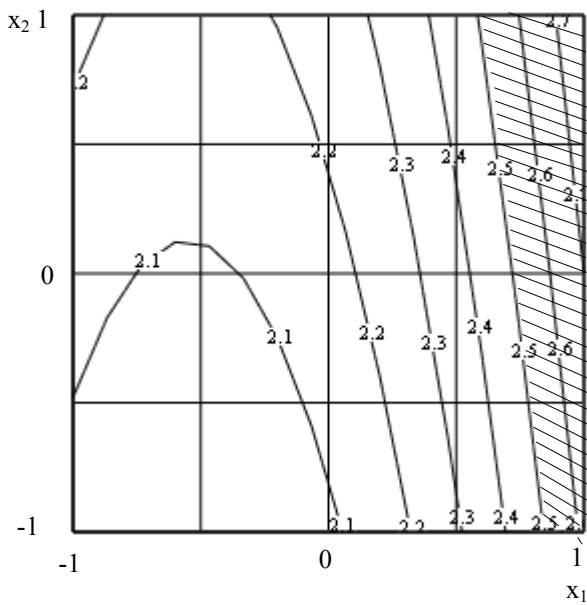
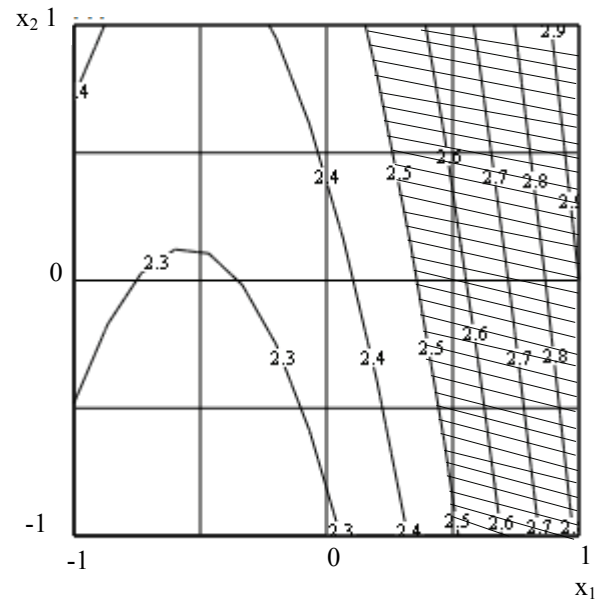
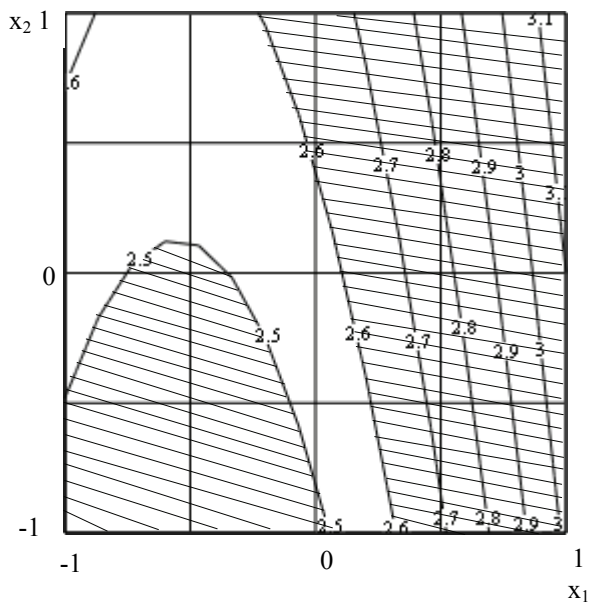
R_{20}  $x_3 = -1$  $x_3 = 0$  $x_3 = +1$

Рисунок 4.53 – Геометрическая интерпретация уравнения (4,33), характеризующего изменение предела прочности при сжатии при 20°C (R_{20}) от действующих факторов (таблица 4.25)

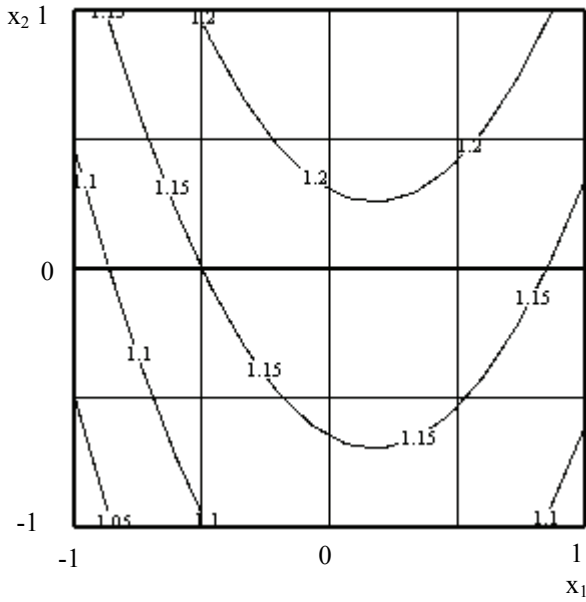
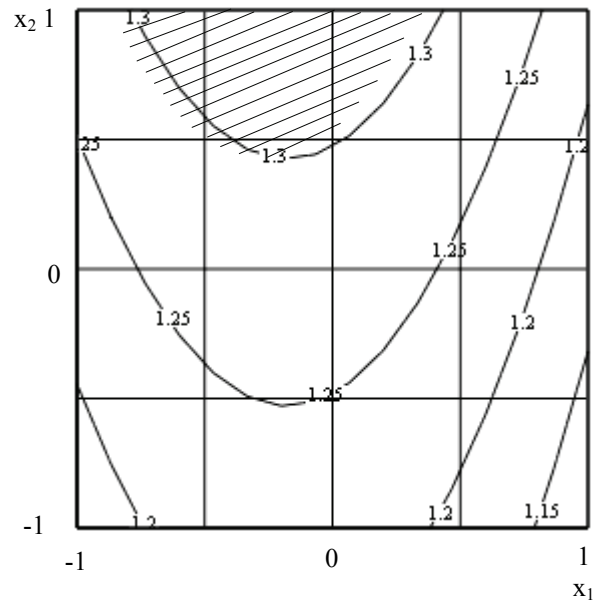
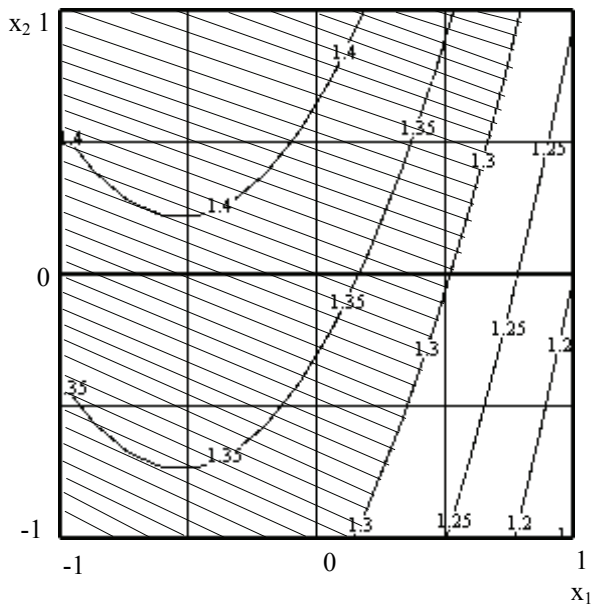
R_{50}  $x_3 = -1$  $x_3 = 0$  $x_3 = +1$

Рисунок 4.54 – Геометрическая интерпретация уравнения (4.34), характеризующего изменение предела прочности при сжатии при 50°C (R_{50}) от действующих факторов (таблица 4.25)

Таким образом, при концентрации ПОЭС на поверхности ШН 2,0 – 2,5 % формируется олеофильный структурированный слой олигомеров и полимеров ЭД, который способствует усилению структурообразования в асфальтополимербетоне с комплексно-модифицированной микроструктурой.

Следовательно, комплексное модифицирование микроструктуры асфальтобетона приводит к формированию развитых адсорбционно-сольватных слоев битумополимерного вяжущего, содержащего Элвалой АМ, на поверхности активированного полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол шлама нейтрализации травильных растворов, что и определяет качество асфальтополимербетона.

4.3.1.6 Исследование поверхностных явлений на модельной системе «дёгте-поливинилхлоридное вяжущее вещество, структурированном активированным шламом нейтрализации»

Процессы, происходящие на поверхности раздела фаз «шлам нейтрализации – полимерсодержащий отход производства эпоксидных смол» и «активированный ПОЭС ШН – дёгтеполивинилхлоридное вяжущее», изучали с привлечением специальных методов исследований: калориметрии, дериватографии и ИК-спектроскопии.

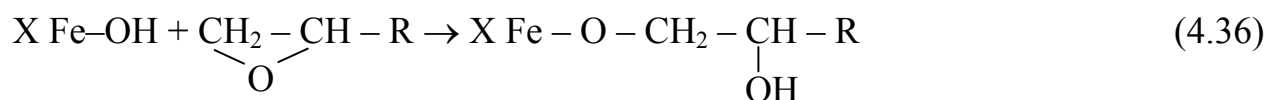
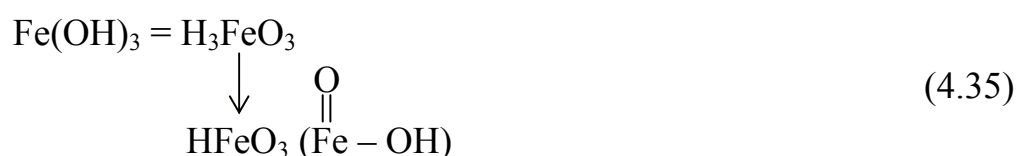
Данные калориметрических исследований модельной системы (шлам нейтрализации – эпоксидиановая смола ЭД-16 с содержанием 17 % эпоксидных групп) в изотермическом режиме на калориметре ДАК-1-1А (таблица 4.26) свидетельствуют о том, что на кривой тепловой мощности прослеживаются три участка, которым соответствуют определённые скорости реакции V_1 , V_2 и V_3 (рисунок 4.55). (V_1 – начальная скорость реакции – реакция в мономолекулярном слое на границе раздела поверхностей шлама и эпоксидной смолы; второй участок – переменная снижающаяся скорость химической реакции, предположительно в полимолекулярном слое ЭД-16 и в более глубоких мелких порах частиц шлама от V_1 до V_2 ; третий участок характеризуется практически постоянной скоростью V_3 , – вероятно, это диффузионный процесс, обусловленный молекулярной

подвижностью непрореагировавших эпоксигрупп в отверждённом на поверхности шлама слое эпоксидиановой смолы, характеризующейся $TCTT_{\text{отв}}$).

Таблица 4.26 – Скорости реакций амфотерных гидроксидов железной кислоты или гидроксида трёхвалентного железа с эпоксидными группами ЭД-16

Индекс опыта	Температура изотермического прогрева, °C	Соотношение ЭД-16 / шлам по массе	Удельная поверхность, $\frac{\text{м}^2 \text{ шлама}}{\text{г ЭД-16}}$	Скорость реакции, мкВт/с		
				V_1	V_2	V_3
1	110	1:1	0,56	2164	1357	808
2	110	1:2,5	1,4	3004	1518	808
3	150	1:1	0,56	5200	1615	808

Небольшое ускорение химической реакции с повышением температуры от 110°C до 150°C изотермического прогрева (максимум для V_1 в 2,4 раза выше) свидетельствует о диффузионном характере всех стадий реакции. Можно предположить, что основу процесса составляет взаимодействие амфотерных гидроксидов железной кислоты или гидроксида трёхвалентного железа с эпоксигруппами ЭД-16.



где X – поверхность шлама;

R – остаток ЭД-16.

Хотя нельзя исключить каталитических процессов.

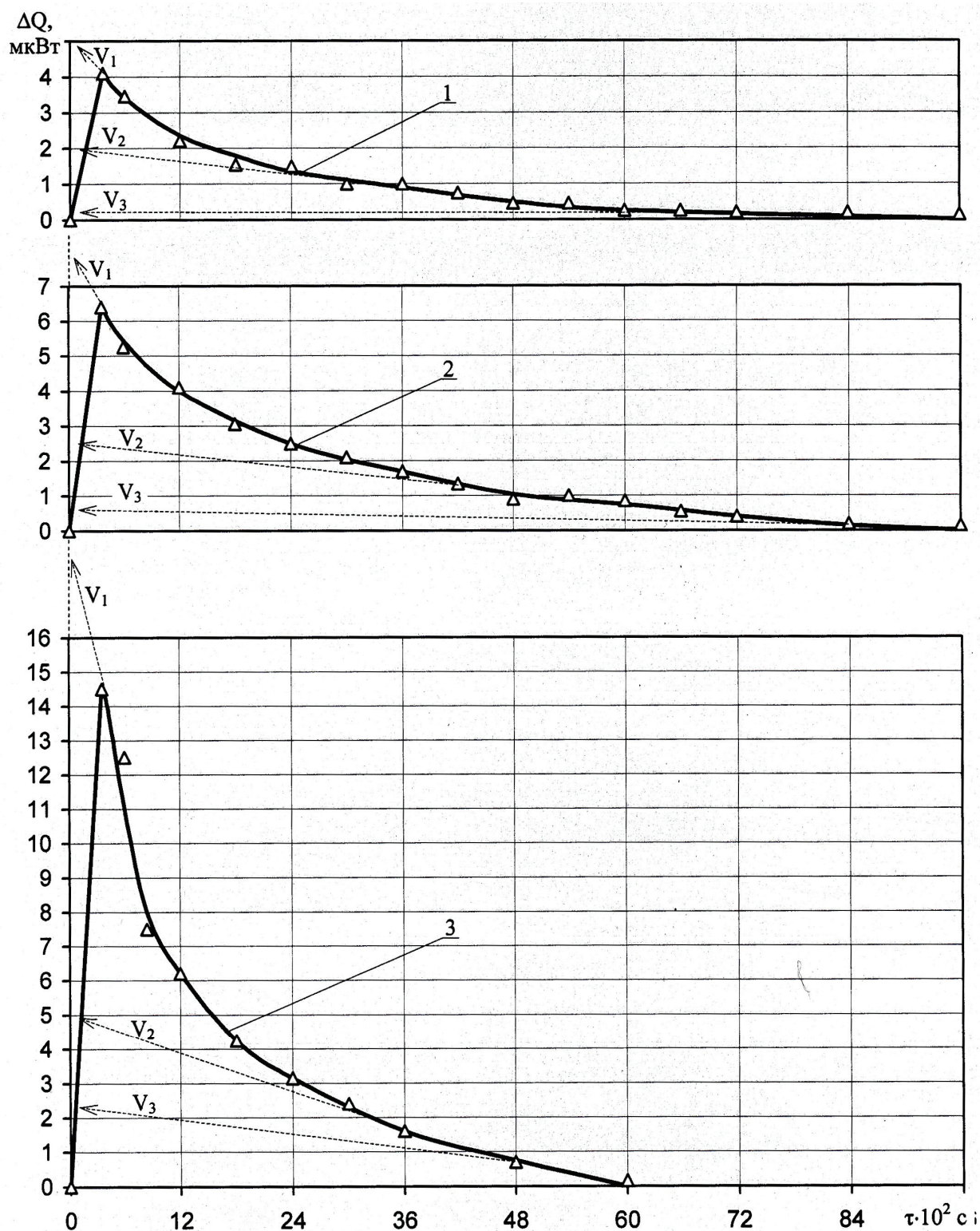


Рисунок 4.55 – Изменение тепловой мощности ΔQ системы «шлам нейтрализации – эпоксидиановая смола ЭД-16 с содержанием 17% эпоксидных групп» в изотермическом режиме от времени τ : 1 – температура изотермического прогрева 110°C , содержание ЭД-16 (шлам по массе 1:1); 2 – температура изотермического прогрева 110°C , содержание ЭД-16 (шлам по массе 1:2,5); 3 – температура изотермического прогрева 150°C , содержание ЭД-16 (шлам по массе 1:1)

Сопоставление V_1 для опытов №1 и №2, отличающихся величиной поверхности контакта реагентов $\frac{S(2)}{S(1)} = \frac{1,40}{0,56} = 2,5$ $\left(\frac{V_1(2)}{V_2(1)} = \frac{3004}{2164} = 1,4 \right)$, свидетельствует о том, что первоначально в химической реакции участвует только $1,4/2,5 \cdot 100 = 56 \%$ поверхности шлама нейтрализации травильных растворов (на поверхности шлама существуют недоступные поры).

Существование стадии процесса с переменной скоростью свидетельствует о том, что реакционные группы в этом слое расходуются и V_1 снижается до V_2 . Сопоставление скорости V_2 позволяет предположить проникновение молекул ЭД-16 в более глубокие поры частиц шлама нейтрализации (происходит некоторое увеличение реакционной поверхности). А постоянство V_3 свидетельствует о том, что процесс идёт в прилегающем к поверхности отверждённом частично слое полимера с непрореагировавшими реакционными эпоксигруппами. Реакция идёт в слое эпоксидного полимера за счёт молекулярной подвижности подшитых к полимерной матрице эпоксигрупп.

Значение V_3 практически остаётся неизменным и не зависит от межфазной поверхности и температуры. Это свидетельствует о протекании химической реакции не на поверхности шлама, а в полимолекулярном поверхностном слое эпоксидного полимера при одинаковой молекулярной подвижности непрореагировавших эпоксигрупп (рисунок 4.55).

Толщину слоя эпоксидиановой смолы, в котором протекает химическая реакция можно определить следующим образом. Количество тепла, выделившегося в ходе химической реакции (опыт №3, температура изотермического прогрева 150°C , таблица 4.26).

$$G = B \cdot S \cdot V^{-1} = 28,45 \cdot 10^{-6} \cdot 6244 \cdot 60 = 10,66 \text{ Дж} \quad (4.37)$$

где $B = 28,45 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}/(\text{мм} \cdot \text{с})$ – постоянная калориметра;

$S = 6244 \text{ мм}^2$ – площадь под кривой, рисунок 4.55 (3);

$V = 60 \text{ мм/ч} = 1/60 \text{ мм/с}$ – скорость диаграммной ленты самописца.

Количество прореагировавших эпоксигрупп в навеске опыта №3:

$$\frac{G}{Q} = \frac{10,66}{113000} = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \quad (4.38)$$

где $Q = 113 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{э.г.)}$ – тепловой эффект раскрытия эпоксигрупп (принят условно в соответствии с [143]).

Так как в использованной ЭД-16 содержится

$$n = \frac{1 \cdot 0,17}{43} = 0,00395 \frac{\text{моль} \cdot \text{э.г.}}{\text{г смолы}}, \quad (4.39)$$

то прореагировало в опыте №3

$$\frac{0,9 \cdot 10^{-4}}{0,00395} = 0,0228 \text{ г ЭД-16}$$

Поверхность, на которой протекает химическая реакция, в опыте №3 равна:

$$S_3 = b \cdot S_3 = 0,5020 \cdot 0,56 = 0,281 \text{ м}^2 \quad (4.40)$$

где $b = 0,5020 \text{ г}$ – масса навески в опыте №3;

S_3 – удельная реакционная поверхность, $\frac{\text{м}^2 \text{ шлама}}{\text{г ЭД-16}}$ (см. табл.4.26).

$$\text{Удельный расход смолы } X_s = \frac{0,0228}{0,281} = 0,081 \frac{\text{г}}{\text{м}^2}.$$

Толщина слоя эпоксидной смолы, в котором происходит реакция (приведена к 25°C):

$$h = \frac{X_s}{\rho_{25}} = \frac{0,081}{1,155 \cdot 10^{-6}} = 0,07 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 70 \text{ нм} \quad (4.41)$$

где $\rho = 1,155 \text{ г/см}^3$ – плотность ЭД-16 при 25°C.

Таким образом, в слое, в котором происходит химическая реакция, можно уложить порядка сотни молекул эпоксидной смолы (диаметр полимерной цепи 0,6 нм [143]). Однако, более вероятно глобулярное строение этого слоя, включает по толщине от 1 до 6 глобул (размер глобул 0,015 – 0,045 мкм).

Рассмотрение ИК-спектров активированного шлама нейтрализации показывает, что спектр системы «ШН – ПОЭС» практически полностью соответствует спектру шлама нейтрализации сернокислых травильных растворов (рисунок 4.56).

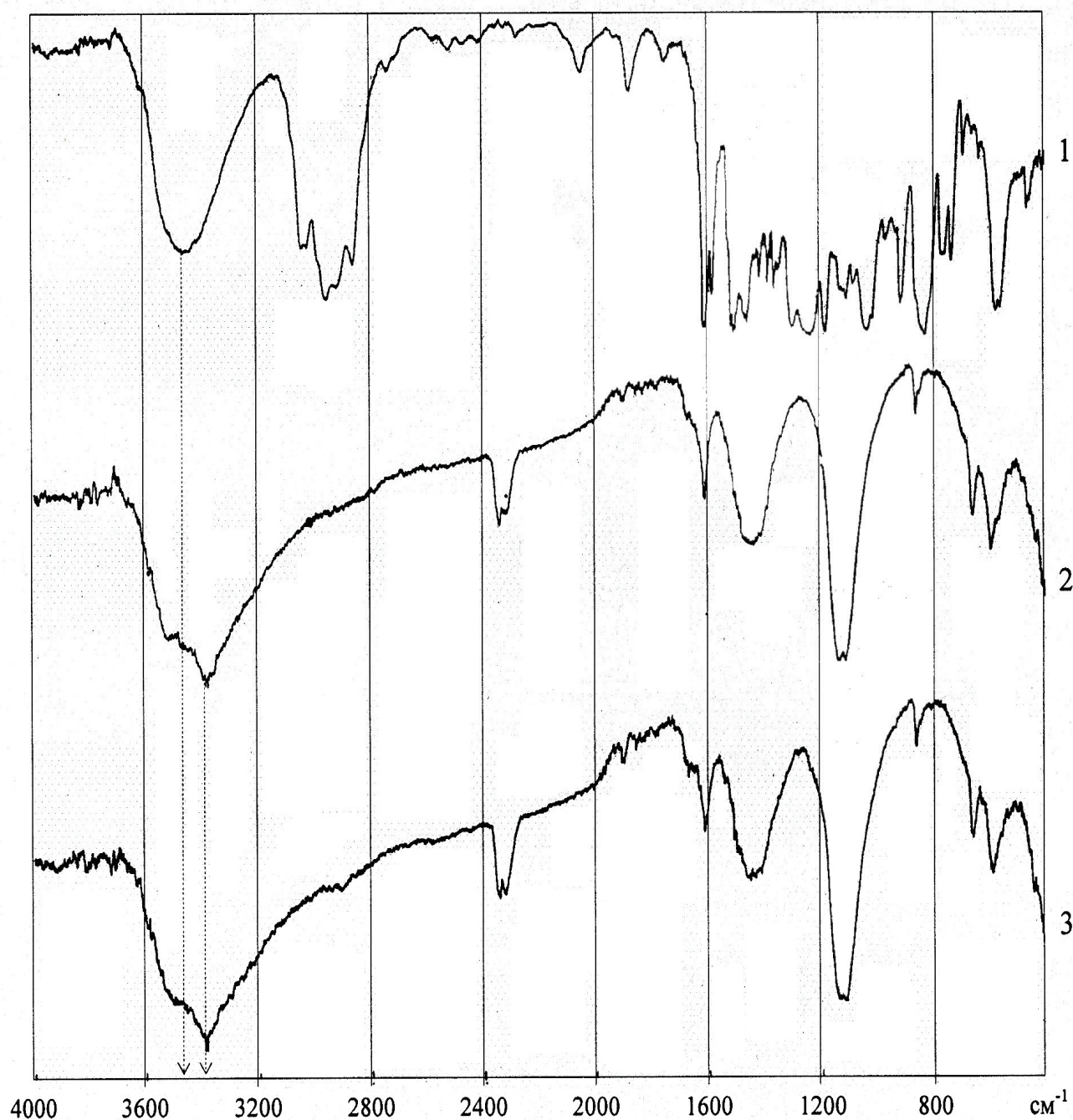
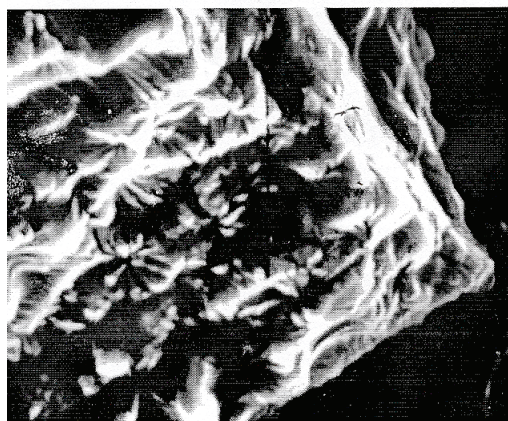


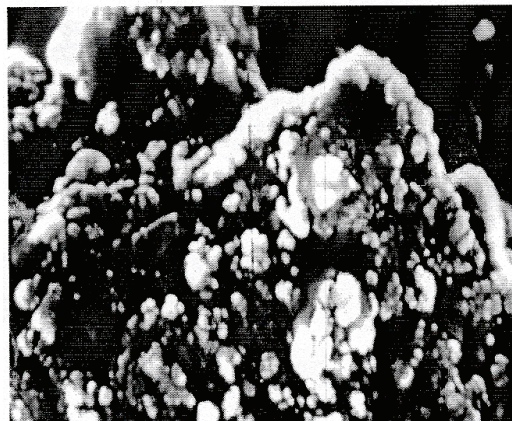
Рисунок 4.56 – ИК-спектры: 1 – полимерсодержащий отход производства эпоксидных смол; 2 – шлам нейтрализации сернокислых травильных растворов; 3 – шлам нейтрализации, поверхностно-активированный 2 % мас. ПОЭС

Основные полосы поглощения ПОЭС (простые эфирные связи, ароматика и метильные группы) практически не заметны. Также не проявляются более сильные водородные связи ПОЭС (максимум 3430 см^{-1}) на фоне ВС шлама нейтрализации (максимум 3373 см^{-1}). Это свидетельствует о равномерном распределении полимерсодержащего отхода производства эпоксидных смол на внешней поверхности ШН и в поверхностных порах шлама нейтрализации.

Реологическим методом на модельной системе (дегтеполимерное вяжущее вещество: деготь $C_{30}^{10} = 180\text{с}$, модифицированный 1,5 % мас. отсевом поливинилхлорида и структурированный шламом нейтрализации травильных растворов поверхностно-активированном 2 % мас. ПОЭС) установлено, что толщина ДПВ на поверхности ШН составляет при 25°C $h_{25} = 3,22 \cdot 10^{-6}\text{ м}$, при 40°C $h_{40} = 2,87 \cdot 10^{-6}\text{ м}$. Если ШН не активирован, то $h_{25} = 1,66 \cdot 10^{-6}\text{ м}$, а $h_{40} = 1,28 \cdot 10^{-6}\text{ м}$. Это подтверждается и электронно-микроскопическими исследованиями (рисунок 4.57).



а



б

Рисунок 4.57 – Электронные микрофотографии дегтеполимерных вяжущих веществ ($\times 3000$) состава: а – деготь $C_{30}^{10} = 215\text{с}$ с 1,5 % ПВХ, минеральный порошок шлама нейтрализации поверхностно-активирован 2 % ПОЭС; б – деготь $C_{30}^{10} = 215\text{с}$ с 1,5 % ПВХ, минеральный порошок ШН неактивирован

Так, например, дегтеполивинилхлоридное вяжущее формирует на поверхности активированного шлама станций нейтрализации 2 % ПОЭС сложную адсорбционно-сольватную пленку (рисунок 4.57 а). В то же время в системе, где

минеральный порошок неактивирован, поверхностный слой дегтеполимерного вяжущего не является непрерывным (рисунок 4.57 б). Наблюдаются участки шлама нейтрализации, которые не покрыты ДПВ.

4.3.1.7 Исследование свойств модифицированных органических вяжущих, асфальтополимербетонных смесей и асфальтополимербетонов

Рассмотрение свойств битумополимерных вяжущих (составы 2 и 3 в таблице 4.27 и на рисунке 4.58) и сравнение их со свойствами исходного битума БНД 130/200 (индекс 1 в таблице 4.27) показывает, что битумополимерные вяжущие характеризуются повышенными температурами перехода в вязко-текучее состояние без снижения деформативной способности вяжущего. Это приводит к значительному расширению интервала пластичности, например битумополимерное вяжущее, которое содержит в своем составе 2 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105 имеет на 21°С шире интервал пластичности, в сравнении с модифицируемой системой. Это должно значительно повысить сдвигоустойчивость асфальтополимербетона без снижения трещиностойкости асфальтополимербетонного покрытия. Введение в нефтяной дорожный битум как Элвалоя АМ, так и Элвалоя АМ в комбинации с полифосфорной кислотой значительно повышает адгезию к поверхности минеральных материалов от 18 % до 76 – 84 %. В связи с ростом когезии модифицированных битумов (когезия системы 3 в 2,68 раз выше системы 1, таблица 4.27, рисунок 4.59) асфальтополимербетоны должны характеризоваться повышенными значениями водостойкости и морозостойкости. Битумополимерные вяжущие характеризуются эластичностью, что является свидетельством формирования пространственной полимерной сетки, образованной как в результате химической сшивки фрагментов надмолекулярных образований Элвалоя АМ (система 3), так в результате реализации дипольных взаимодействий и водородных связей и частично – химической сшивки (система 2).

Таблица 4.27 – Свойства органических вяжущих

№ п/п	Вид и состав органического вяжущего (П ₂₅ = 0,1мм)	Пенетрация (0,1мм) при температуре, °С		Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Дуктильность (см) при температуре, °С		Эластичность, %		Адгезия, % (ДСТУ Б.В.2.7- 81-98)	Когезия, МПа	Интервал пластичности, °С
		0	25			0	25	при 0°С	при 25°С			
1	Битум БНД 130/200 (П ₂₅ = 151·0,1мм)	53	151	37	-20	13	78	0	0	18	0,022	57
2	Битум БНД 130/200 (П ₂₅ = 151·0,1мм) модифицирован 2 % мас. Элвалоя АМ (один час перемешивания при 200°С +7 часов термостатирования при 200°С)	29	87	44	-20	38	>100	38	45	76	0,038	64
3	Битум БНД 130/200 (П ₂₅ = 151·0,1мм) модифицирован 2 % мас. Элвалоя АМ (два часа перемешивания при 170°С) и ПФК-105 – 0,2 % мас. от массы битума), (30 минут перемешивания с битумополимерным вяжущим при 170°С)	11	67	61	-17	12	43	62	77	84	0,059	78

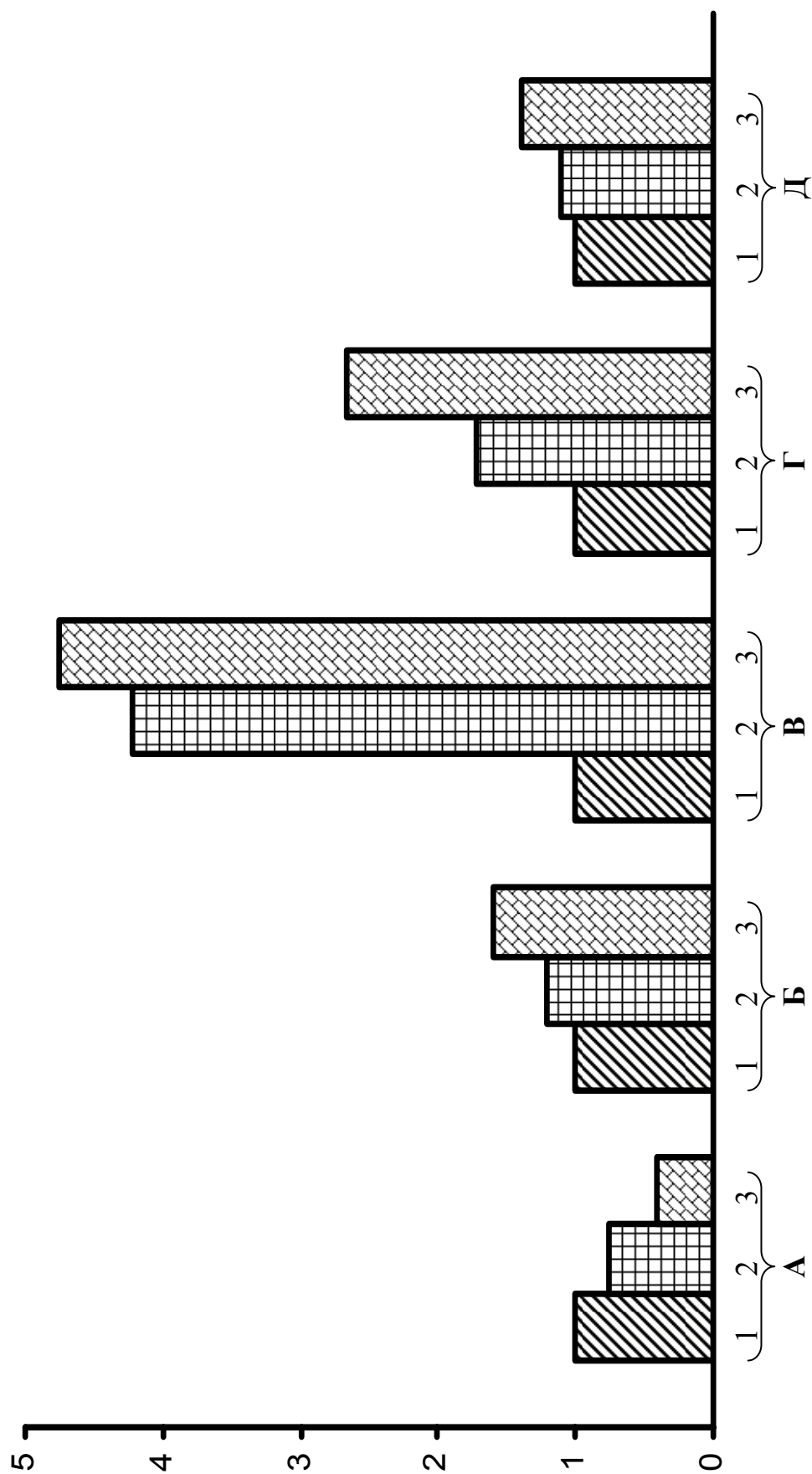


Рисунок 4.58 – Зависимость коэффициента относительного изменения пенетрации (А), температуры размягчения (Б), адгезии (В), когезии (Г) и интервала пластичности (Д) органических вяжущих от способа модификации; индексы соответствуют составам органических вяжущих приведенных в таблице 4.27

Характерно, что в вяжущем индекса 3 (таблица 4.27), который содержит в своем составе этиленглицидилакрилат и полифосфорную кислоту в оптимальных стехиометрических соотношениях эпоксигрупп и активных протонов ПФК-105, формируется более структурированная система. Об этом свидетельствуют, прежде всего, более высокая твердость вяжущего ($\Pi_0 = 11$ град и $\Pi_{25} = 61$ град), более высокие значения когезии и температуры размягчения, повышение температуры хрупкости. Свойства модифицированных вяжущих должны сказаться на качестве асфальтополимербетонных смесей и асфальтополимербетонов.

Завершающей стадией структурообразования асфальтополимербетонной смеси с использованием Элвалоя АМ на этапе технологической переработки является укладка и уплотнение её в конструктивные слои дорожной одежды.

Данные по изучению уплотняемости асфальтобетонных смесей показывают, что по мере увеличения температуры смесей их плотность растет (рисунок 4.59).

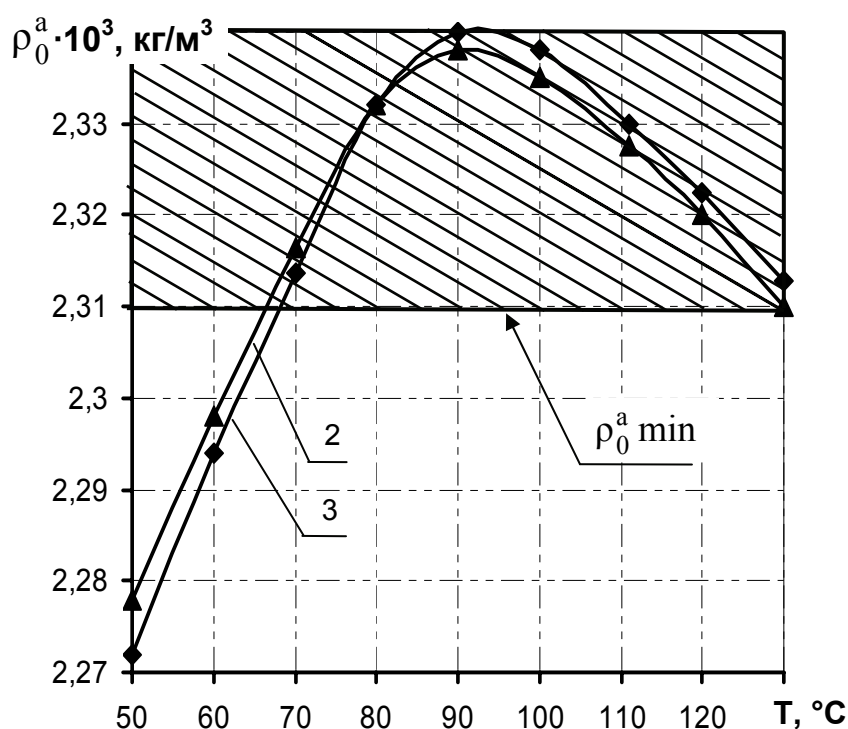


Рисунок 4.59 – Зависимость средней плотности ρ_0^a мелкозернистого асфальтополимербетона (тип Б) от температуры Т: индексы у кривых соответствуют составам асфальтобетонных смесей таблица 4.27

Диапазон температур уплотнения, который для асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой (таблица 4.28) составляет $70 - 130^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.59), а для горячей асфальтобетонной смеси $90 - 120^{\circ}\text{C}$ соответствует наиболее компактному размещению частиц минерального остова. Таким образом, подготовленная для укладки асфальтополимербетонная смесь с комплексно-модифицированной микроструктурой должна иметь температуру $110 - 140^{\circ}\text{C}$. Уплотнение асфальтобетонных смесей, содержащих Элвалой АМ и Элвалой АМ с катализатором – полифосфорной кислотой ПФК-105 необходимо вести в интервале температур $70^{\circ}\text{C} - 130^{\circ}\text{C}$ (наиболее целесообразно этот процесс вести в интервале температур $80^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$) (рисунок 4.59).

Процесс уплотнения асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой менее энергоемкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б.В.2.7-119:2011), рисунок 4.60 (таблица 4.28).

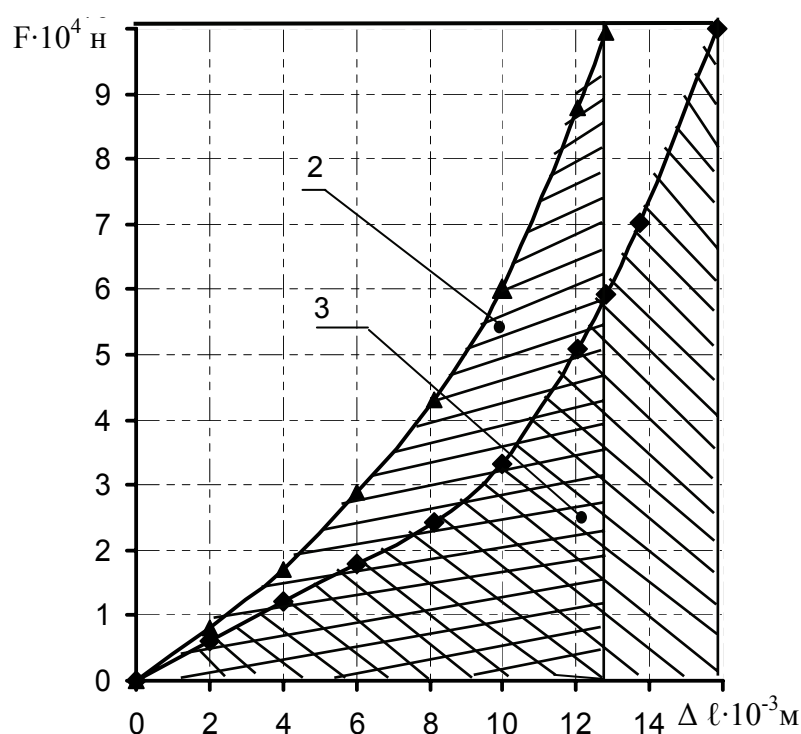


Рисунок 4.60 – Диаграмма уплотнения мелкозернистых асфальтополимербетонных смесей (тип Б): индексы у кривых соответствуют составам асфальтобетонных смесей таблица 4.27; температура построения зависимости $F = f(\Delta l)$, $T = 90^{\circ}\text{C}$

Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой составляет $0,92 - 1,06 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$, а для традиционных асфальтобетонных смесей $1,27 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$ (таблица 4.28).

Таблица 4.28 – Плотность асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Работа, затраченная на уплотнение, А, Дж	Коэффициент уплотнения, $K_y,$ $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$	Приращение средней плотности бетона, $\Delta \rho_{\sigma}^a, \text{кг} / \text{м}^3$
1.	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм); минеральный порошок известняковый, неактивирован ($T = 100^\circ\text{C}$)	647	1,27	509
2.	Мелкозернистая асфальто-полимербетонная смесь на битуме БНД 130/200 ($P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм) с 2 % мас. Элвалоя АМ; МПШН с 2 % мас. ПОЭС ($T = 80^\circ\text{C}$)	491	0,92	538
3.	Мелкозернистая асфальтополи-мербетонная смесь на битуме БНД 130/200 ($P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм) с 2 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105; МПШН с 2 % мас. ПОЭС ($T = 90^\circ\text{C}$)	511	1,06	486

Рассмотрение комплексной модификации микроструктуры асфальтобетонов на их свойства в сравнении с традиционными (ДСТУ Б В.2.7-119:2011) показывают, что модификация битума Элвалоем АМ совместно с катализатором ПФК-105 приводит к повышению плотности и длительной водостойкости асфальтобетона, снижению температурной чувствительности механических свойств модифицированных систем по сравнению с горячими асфальтобетонами (таблица 4.29).

Таблица 4.29 – Механические свойства модифицированных асфальтобетонов

Показатели	Состав асфальтовяжущего вещества в мелкозернистом асфальтобетоне (тип Б)			
	Битум 40/60, (П ₂₅ = 59·0,1 мм), МП известняковый неактивирован	Битум 130/200 (П ₂₅ = 151·0,1мм) + МПШН с 2 % мас. ПОЭС	Битум 130/200(П ₂₅ = 151·0,1мм) + 2,5 % мас. Элвалоя АМ; МПШН с 2 % мас. ПОЭС	Битум 130/200 (П ₂₅ = 151·0,1мм) + 2,5 % мас. Элвалоя АМ; 0,2 % мас. ПФК; МПШН с 2 % мас. ПОЭС
Средняя плотность, ρ_0^a , кг/м ³	2338	2329	2332	2339
Набухание, Н, % от объема	0,6	1,0	0,81	0,42
Водонасыщение, W, %, от объема	2,94	3,8	3,3	3,1
Предел прочности при сжатии, МПа, при				
0°C	6,8	7,4	7,8	8,1
20°C	3,12	2,41	3,1	3,6
50°C	1,2	1,2	1,4	1,7
Коэффициент длительной водостойкости, K _{вд}	0,83	0,92	0,95	0,96
Коэффициент теплоустойчивости, $K_T = \frac{R_0}{R_{50}}$	6,23	6,6	5,6	4,8

Методом Маршалла определена устойчивость, условная жесткость и пластичность бетонов на нефтяном дорожном битуме и битумополимерных композициях (таблица 4.30). Асфальтобетоны, приготовленные на битумополимерном вяжущем, как содержащих Элвалой АМ (индекс 2), так и

Элвалой АМ в комплексе с полифосфорной кислотой ПФК-105 (индекс 3) характеризуются более высокими значениями устойчивости и низкой пластичности, прежде всего, бетоны, которые содержат битум модифицированный комплексной добавкой Элвалой АМ + ПФК. Это должно обеспечить высокую сдвигоустойчивость и долговременную прочность покрытий автомобильных дорог на основе модифицированных асфальтобетонов в области высоких положительных эксплуатационных температур.

Таблица 4.30 – Значение показателей, характеризующих сдвигоустойчивость мелкозернистых бетонов по методу Маршалла (температура испытания 60°C)

№ п/п	Вид асфальтовяжущего в смеси	Условная пластичность, 1/10, мм	Устойчивость, Р, Н	Условная жесткость, А, Н/мм
1.	Нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован	46	15256	3316
2.	Нефтяной дорожный битум БНД 130/200 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм), модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации активирован 2,5 % мас. ПОЭС	35	16245	4641
3.	Нефтяной дорожный битум БНД 130/200 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм), модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации активирован 2,5 % мас. ПОЭС	32	19050	5953

Данные, приведенные на рисунке 4.61, свидетельствуют о том, что на начальном этапе прогрева (до 400 часов) происходит интенсивный рост коэффициента старения асфальтобетона как на нефтяном дорожном битуме, так и асфальтобетона с комплексно-модифицированной микроструктурой.

Менее интенсивные необратимые изменения, прежде всего, асфальто-полимербетона с комплексно-модифицированной микроструктурой (на примере состава 3 асфальтовязующего вещества).

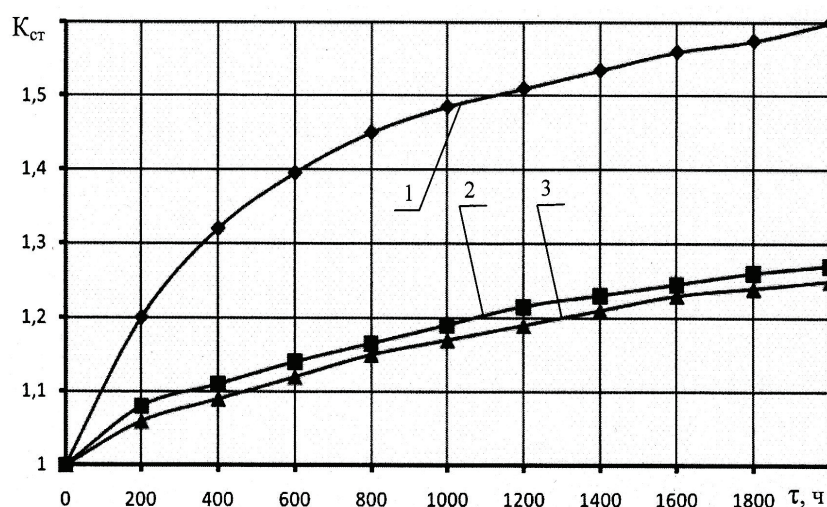


Рисунок 4.61 – Зависимость коэффициента теплового старения $K_{ст}$ от времени прогрева τ в климатической камере ИП при температуре 75°C мелкозернистых асфальтобетонов: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС; 3 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС

Это обусловлено тем, что макромолекулы и надмолекулярные образования Элвалоя АМ, а также макромолекулы эпоксидных олигомеров на поверхности частиц шлама станции нейтрализации сорбируют большую часть низко-

молекулярных углеводородов нефтяного дорожного битума, тем самым замедляя интенсивность испарения алкановых углеводородов с температурой кипения до 300°C, согласно закону Рауля и за счет избирательной диффузии их внутрь минеральных зерен. Другой процесс, это снижение интенсивности окисления кислородом воздуха ненасыщенных соединений битума вследствие меньшей диффузии воздуха сквозь пленку органического вяжущего; плотность и когезионная прочность которой значительно выше битумной.

Определенную роль играет увеличение энергии активации реакций поликонденсации компонентов битума в направлении масла → смолы → асфальтены.

Как следует из данных таблицы 4.30, асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой характеризуются иной поровой структурой по сравнению с асфальтобетоном. Разность между остаточной пористостью и водонасыщением, которая показывает объем замкнутых пор в бетонах с использованием битума, модифицированного как Элвалоем АМ так и Элвалоем АМ совместно с ПФК-105 (минеральный порошок ШН механоактивированный ПОЭС), на 20 – 30 % больше, чем стандартного асфальтобетона. Это должно способствовать не только более высокой устойчивости к тепловому старению, но и способствовать более высокой водоустойчивости и морозостойкости.

Поровое пространство асфальтобетона является местом процессов взаимодействия воды с материалом. Интенсивность проникновения воды в капилляры пропорциональна квадрату радиуса капилляра и обратно пропорциональна вязкости воды. Вода, характеризующаяся более высокой диэлектрической постоянной по сравнению с малополярными соединениями битума, более интенсивно взаимодействует с гидрофильными центрами поверхности минеральных материалов. Длительное воздействие воды приводит к адсорбционному вытеснению связей «компонентов битума – гидрофильных центров поверхности минеральных материалов».

В водонасыщенном асфальтобетонном покрытии вследствие колебания температуры и попеременного водонасыщения-высушивания возникают напряжения, вызванные изменением объема воды в порах, а также из-за различных

коэффициентов термического расширения воды, битума и минеральных материалов. Значения напряжения могут достигать критических, что приводит к ослаблению структурных связей в бетоне и снижению разрушения его под действием транспортных средств.

Данные по изменению коэффициента длительной водостойкости (рисунок 4.62) показывает, что асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой значительно превосходят традиционные асфальтобетоны по данному показателю.

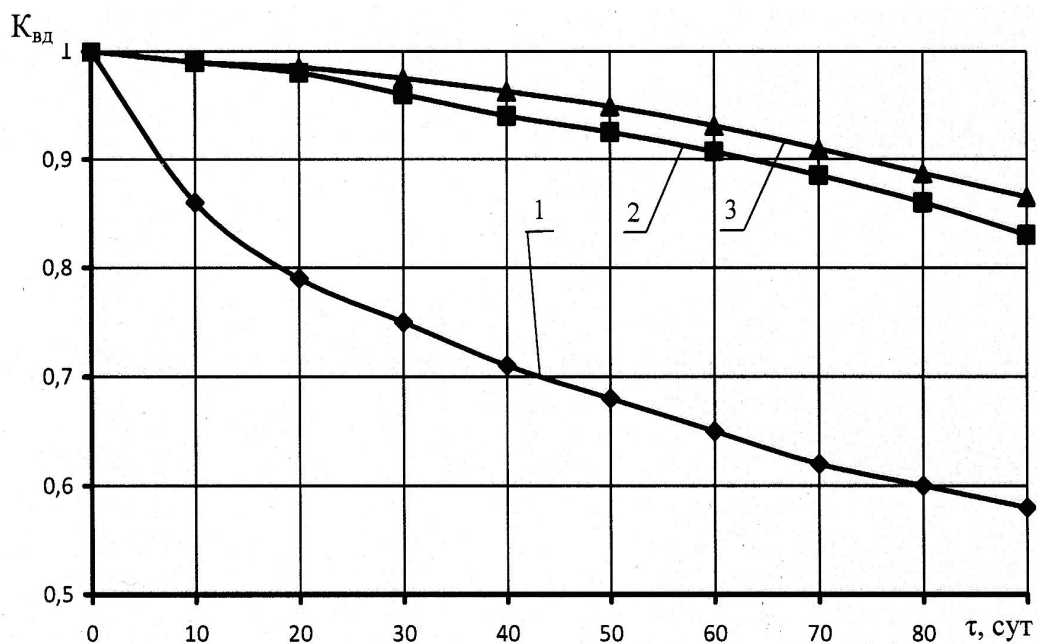


Рисунок 4.62 – Зависимость коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении $K_{вд}$ от времени водонасыщения τ мелкозернистых асфальтобетонов, отличающихся видом асфальтовязующего вещества: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицирован 2,5 % мас. Элвалоя АМ; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС; 3 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС

Аналогичные закономерности получены при изучении морозостойкости бетонов на органических вяжущих (рисунок 4.63).

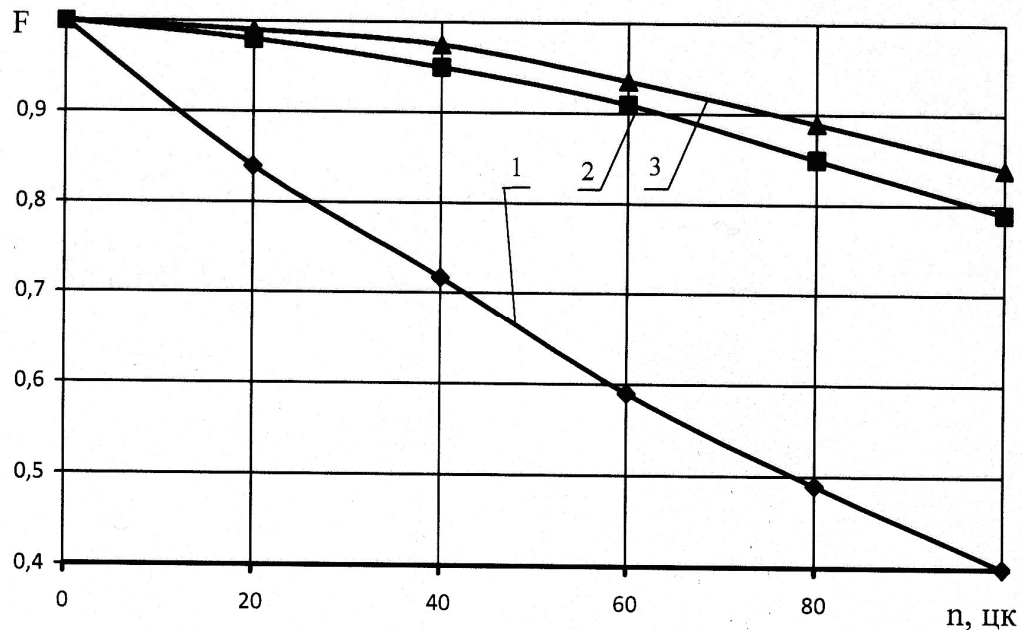


Рисунок 4.63 – Зависимость коэффициента морозостойкости F от количества циклов попеременного замораживания-оттаивания n мелкозернистых асфальтобетонов, отличающихся видом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицирован 2,5 % мас. Элвалоя АМ; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС; 3 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2,5 % мас. Элвалоя АМ и 0,2 % мас. ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации поверхностно-активирован 2,5 % мас. ПОЭС

4.4 Асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной этиленглицидилакрилатом микро-, мезо- и макроструктурой

В связи с тем, что в настоящей работе осуществляется комплексная модификация асфальтобетона типа Б по ДСТУ Б В.2.7-119:2011, который широко применяется в ДНР, Российской Федерации, Украине для строительства слоев

покрытий нежестких дорожных одежд, то принят битум БНД 60/90, $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм, модифицированный 2,0 % мас. этиленглицидиакрилата и 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105. В качестве варьируемого фактора принята концентрация этиленглицидиакрилата на поверхности минеральных материалов (гранитных щебня и песка, известнякового минерального порошка).

Как следует из данных рисунков 4.64 и 4.65 оптимальная концентрация этиленглицидиакрилата на поверхности минеральных материалов составляет 0,7 % мас.

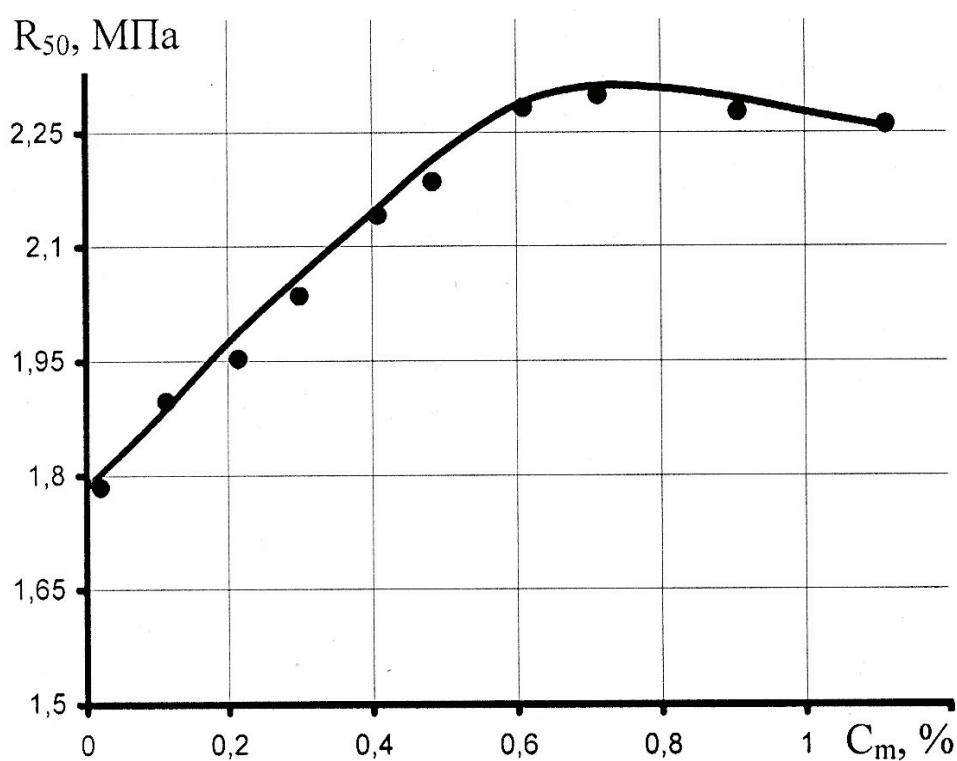


Рисунок 4.64 – Зависимость предела прочности при сжатии модифицированного асфальтобетона при 50°C (R_{50}) от массовой концентрации на поверхности минеральных материалов этиленглицидиакрилата (C_m)

Характерной особенностью для данных по пределу прочности при сжатии является экстремум (максимум) в области массовой концентрации этиленглицидиакрилата на поверхности минеральных материалов 0,7 % мас. (рисунки 4.64, 4.65).

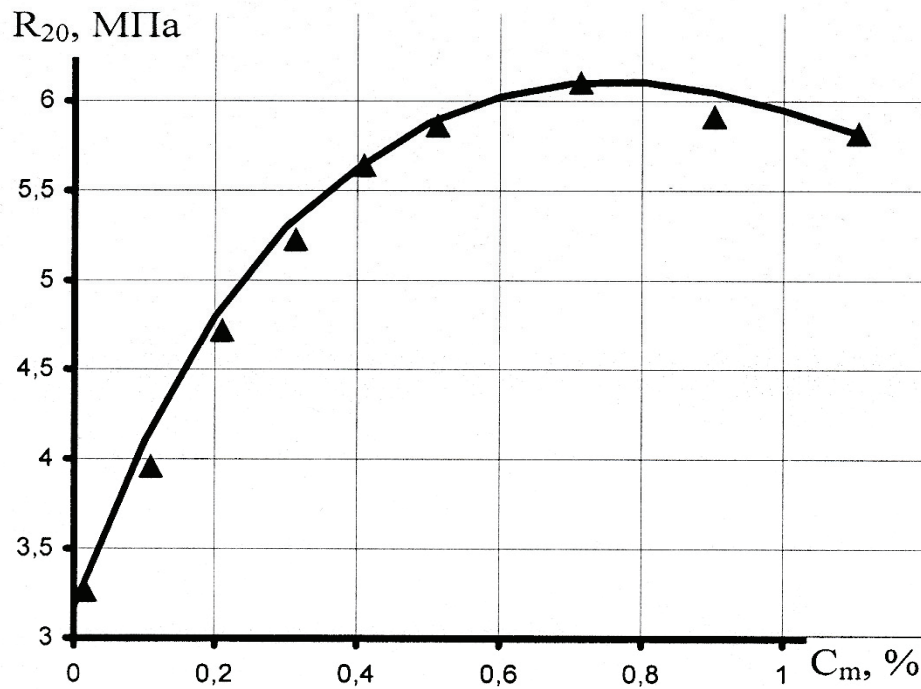


Рисунок 4.65 – Зависимость предела прочности при сжатии модифицированного асфальтобетона при 20°C (R_{20}) от массовой концентрации на поверхности минеральных материалов этиленглицидилакрилата (C_m)

При массовой концентрации этиленглицидилакрилата 0,7 % мас. на поверхности минеральных материалов формируется оптимально структурированный слой из макромолекул этиленглицидилакрилата, который обеспечивает весь комплекс процессов, происходящих при взаимодействии на поверхности раздела фаз «минеральный материал – этиленглицидилакрилат», «модифицированная поверхность минеральных материалов этиленглицидилакрилатом – нефтяной дорожный битум, модифицированный этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105». При оптимальной концентрации этиленглицидилакрилата формируется непрерывная адсорбционно-сольватная пленка терполимера на поверхности минеральных материалов толщиной 40 – 60 нм под действием адсорбционных процессов и химического взаимодействия глицидиловых групп этиленглицидилакрилата и гидроксильных групп, а при взаимодействии поверхности известнякового минерального порошка с этиленглицидилакрилатом возможны донорно-акцепторные взаимодействия, так как ионы кальция на поверхности

минерального порошка имеют свободные орбитали, а этиленглицидилакрилат содержит атомы кислорода с неподеленной парой электронов.

Олеофильный структурно-упрочненный слой этиленглицидилакрилата при массовой концентрации 0,7 % активированной поверхности минеральных материалов обеспечивает молекулярное сродство с активированной поверхностью минеральных материалов битумополимерным вяжущим. При этом на поверхности взаимодействия «этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота», содержащаяся в модифицированном битуме, этиленглицидилакрилат на поверхности минеральных материалов возможно образование сетчатых структур по схемам (1 и 2 раздел 2), что определяет монолитность и изотропность модифицированного асфальтобетона. Поверхностная активация зерен щебня и искусственного песка, частиц минерального порошка 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата приводит к резкому повышению прочности асфальтополимербетона в 1,35 раза при 50°C и в 1,8 раза при 20°C по сравнению с асфальтополимербетоном у которого минеральные частицы поверхностно-неактивированы.

Таким образом, в дальнейших исследованиях изучались технологические свойства модифицированных асфальтобетонных смесей и деформационно-прочностные свойства асфальтополимербетона состава: минеральная часть, представленная гранитным щебнем и искусственным песком, а также известняковым минеральным порошком, поверхность которых активирована этиленглицидилакрилатом 0,7 % мас. к массе минеральных материалов в пересчете на сухое вещество из раствора в бензине; органическое вяжущее нефтяной дорожный битум БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм), модифицированный 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комплексе с 0,2% мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; содержание модифицированного битума 6,1 % мас. сверх 100 % минеральной части.

Центральной операцией при формировании структуры асфальтополимербетона является перемешивание отдозированных материалов, так как свойства комплексно-модифицированного асфальтополимербетона определяются энергией связей, возникающими между отдельными полидисперсными поверхностно-активированными частичками минеральных материалов, которые в

свою очередь зависят от процессов взаимодействия активированных минеральных материалов и модифицированного нефтяного дорожного битума на их общей поверхности раздела фаз. Равномерность и полнота покрытия поверхностно-активированных минеральных материалов адсорбционно-сольватными слоями является функцией хорошего смачивания и определяется, прежде всего, молекулярно-поверхностными свойствами органического вяжущего. Известно, что наиболее эффективно процессы смачивания и адсорбционного взаимодействия органических вяжущих и минеральных материалов происходят при температурах, которым соответствует вязкость органических вяжущих $\eta \leq 0,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ [7-16]. Если же органические вяжущие имеют вязкость $\eta > 0,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$, то смачивание будет происходить весьма замедленно и полного покрытия поверхности частиц минеральных материалов не произойдет. Это приводит в процессе эксплуатации к снижению коррозионной стойкости асфальтобетонного покрытия.

В настоящей работе в качестве критерия оптимальной температуры объединения поверхностно-активированных этиленглицидилакрилатом (0,7 % мас.) минеральных материалов и нефтяного дорожного битума, модифицированного этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.), принят коэффициент однородности асфальтобетонной смеси, характеризуемый коэффициентом вариации содержания ключевого компонента смеси, в качестве которого принята фракция песка $d = 2,5 - 1,25 \text{ мм}$, а также энергоемкость процесса производства асфальтобетонных смесей.

С этой целью приготавливали модифицированные этиленглицидилакрилатом асфальтобетонные смеси массой 5 кг в лабораторной мешалке в течение 5 минут при температурах 145°C, 155°C, 165°C. Из разных мест замеса отбирали шесть проб (300 граммов каждая) и определяли состав смесей с помощью выжигания органического вяжущего (ДСТУ Б В. 2.7-89). Отбирали фракцию 2,5 – 1,25 мм, взвешивали ее и определяли коэффициент вариации K_v содержания фракции – 2,5 ... 1,25 мм.

$$K_b = \frac{S}{\bar{X}}, \quad (4.42)$$

где: S – среднеквадратичное отклонение содержания ключевой фракции от среднего значения (\bar{X}).

При температуре производства модифицированной асфальтобетонной смеси 145°C, получены значения массы содержания фракции – 2,5 ... 1,25 мм на сите 1,25 мм (г): 35,6; 33,4; 38,2; 37,8; 36,6; 34,1

тогда

$$\bar{X} = 36(\text{г}); S = 4,44;$$

$$K_b = 12,3\%.$$

При температуре производства модифицированной асфальтобетонной смеси 155°C получены значения массы содержания фракции – 2,5 ... 1,25 мм на сите 1,25 мм (г): 34,7; 38,3; 36,2; 37,4; 38,0; 35,7,

тогда

$$\bar{X} = 36,7(\text{г}); S = 1,998;$$

$$K_b = 5,5\%.$$

При температуре производства модифицированной этиленглицидилакрилатом асфальтобетонной смеси 165°C получены следующие значения массы содержания фракции – 2,5 ... 1,25 мм на сите 1,25 мм (г): 38,4; 35,6; 34,4; 37,8; 36,2; 38,2,

тогда

$$\bar{X} = 36,8(\text{г}); S = 1,61;$$

$$K_b = 4,4\%.$$

Таким образом, при температурах производства асфальтобетонных смесей 155 и 165°C модифицированных этиленглицидилакрилатом, достигается нормативная однородность (рисунок 4.66). В то же время коэффициент вариации содержания ключевого компонента в смеси, приготовленной при 145°C, составляет 12,3 %, что значительно выше нормативного значения $K_b \leq 7\%$ (рисунок 4.66).

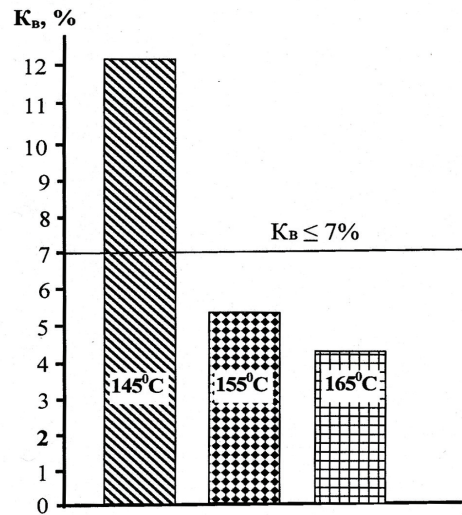


Рисунок 4.66 – Зависимость коэффициента вариации K_B содержания ключевого компонента модифицированной этиленглицидилакрилатом асфальтобетонной смеси фракции – $d = 2,5 \dots 1,25$ мм от температуры производства

Энергоемкость производства модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтобетонных смесей, определенная для замеса массой 1000 кг при начальной температуре $T_n = 20^\circ\text{C}$, при температуре 165°C значительно выше, чем при 155°C .

$$Q = m_{\text{м.м}} \cdot C_{\text{м.м}} (T_1 - T_0) + m_{\text{б.п.}} \cdot C_{\text{б.п.}} (T_1 - T_0) \quad (4.43)$$

где $m_{\text{м.м}}$ – масса минерального материала – 1000 кг;

$m_{\text{б.п.}}$ – масса битумополимерного вяжущего – 61 кг;

$C_{\text{м.м}}$ и $C_{\text{б.п.}}$ – удельная теплоемкость минеральных материалов и битумополимерного вяжущего соответственно.

$$C_{\text{м.м}} = 0,75 \text{ кДж / кг} \cdot ^\circ\text{C};$$

$$C_{\text{б.в}} = 1,9 \text{ кДж / кг} \cdot ^\circ\text{C};$$

При температуре производства 155°C

$$Q_1 = 1000 \cdot 0,75(155 - 20) + 61 \cdot 1,9(155 - 20) = 101250 + 15646,5 = 116896,5 \text{ кДж}$$

При температуре производства 165°C .

$$Q_1 = 1000 \cdot 0,75(165 - 20) + 61 \cdot 1,9(165 - 20) = 108750 + 16805,5 = 125555,5 \text{ кДж}$$

Разница в энергии производства составляет

$$Q = 125555,5 - 116896,5 = 8659 \text{ кДж}$$

Завершающей стадией структурообразования бетонных смесей на органических вяжущих на этапе технологической переработки является укладка и уплотнение ее в конструктивных слоях дорожной одежды. Уплотнение асфальтобетонных смесей при строительстве и ремонте нежестких дорожных одежд является фактически ключевой технологической операцией с точки зрения прочности, устойчивости, надежности и долговечности асфальтобетонных автомобильных дорог. Даже незначительное недоуплотнение приводит к значительному снижению прочности и долговечности асфальтобетонного покрытия (таблица 4.31, рисунок 4.67) [299].

Таблица 4.31 – Недоуплотнение асфальтобетонного покрытия

Коэффициент уплотнения	0,95	0,97	0,98	0,99	1,0	1,01
Изменение предела прочности при сжатии, %	55-60	75	88	100	110	122
Изменение долговечности	40-45	70	85	100	112	125

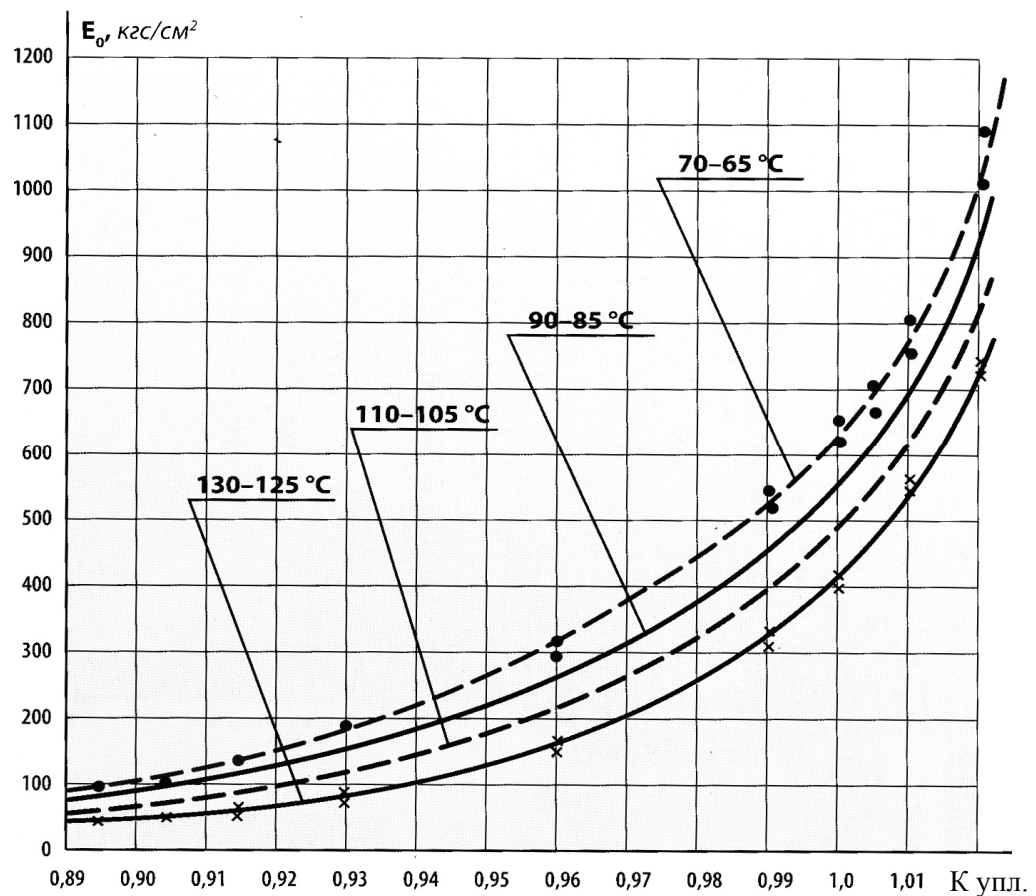


Рисунок 4.67 – Влияние коэффициента уплотнения $K_{упл}$ и температуры T многощербенистой асфальтобетонной смеси на модуль деформации асфальтобетона E_0

Приготовленная бетонная смесь на органических вяжущих представляет рыхлую массу. После укладки в слой покрытия (до уплотнения) смесь имеет среднюю плотность около 1800 кг/м^3 . Если допустить, что истинная плотность асфальтобетона – 2480 кг/м^3 , то можно рассчитать прирост плотности (уменьшение пористости) асфальтобетонной смеси в процессе уплотнения.

$$V^{\text{Дy}} = \left(1 - \frac{1800}{2350}\right) \cdot 100 = 23,34 \% \quad (4.44)$$

$$V^{\text{Пy}} = \left(1 - \frac{2350}{2480}\right) \cdot 100 = 5,2 \% \quad (4.45)$$

Уплотнение уменьшает пористость асфальтобетона ($V^{\text{Дy}} - V^{\text{Пy}}$ – разность пористостей до и после уплотнения) на 18, 14 %.

Таким образом, уплотнение является чрезвычайно важной стадией при формировании структуры и свойств асфальтобетона. Недоуплотнение является причиной образования колеи и наплывов летом, интенсивного разрушения (шелушение и выкрашивание) под действием воды и попеременного замораживания-оттаивания.

Для достижения запроектированной плотности бетонов на органических вяжущих необходимо расположить его минеральные зерна таким образом, чтобы расстояния между ними приближались к толщине слоя структурированного органического вяжущего. Это требует пространственного перемещения зерен, которого можно достичь в том случае, если уплотняющие катки создают в слое соответствующие нормальные и касательные напряжения.

Пространственному перемещению зерен один относительно другого препятствует зацепление зерен одно за другое, а также сопротивление пленок битума выдавливанию из зон контакта. Можно предположить, что уплотнение будет эффективным, когда

$$\sigma_{\text{упл}} \succ \sigma_3 + \sigma_6 \quad (4.46)$$

где $\sigma_{\text{упл}}$ – уплотняющее напряжение;

σ_3 – сопротивление зерен перемещению;

σ_6 – сопротивление пленок выдавливанию.

Сопротивлению зерен перемещению в полной мере отвечает зависимость, подобная закону Кулона.

$$\sigma_3 = p \operatorname{tg} \varphi + c \quad (4.47)$$

где φ – угол трения в асфальтобетонной смеси;

c – зацепление (когезия) структурированного битума;

p – вертикальное давление.

Сопротивление слоев битума выдавливанию описывают формулой, подобной закону Ньютона:

$$\sigma_6 = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (4.48)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость выдавливания битума из зазора между минеральными зернами.

Тогда условие уплотнения бетонных смесей на органических вяжущих имеет вид :

$$\sigma_{\text{упл}} > \eta \dot{\varepsilon} + p \operatorname{tg} \varphi + c \quad (4.49)$$

Данные по изучению уплотняемости асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой (рисунок 4.68) показывают, что по мере увеличения температуры смесей их уплотняемость повышается.

Диапазон температур уплотнения, который для комплексно-модифицированных бетонных смесей на модифицированном асфальтополимерсерном вяжущем веществе составляет $60 - 130^\circ\text{C}$ (индекс 2) и $50 - 150^\circ\text{C}$ $\rho_0 = f(T)$ для асфальтобетонной смеси, модифицированной этиленглидицилакрилатом (индекс 3), $50 - 150^\circ\text{C}$ для традиционной горячей асфальтобетонной смеси (индекс 1) соответствует наиболее компактному размещению частиц минерального остова (рисунок 4.68).

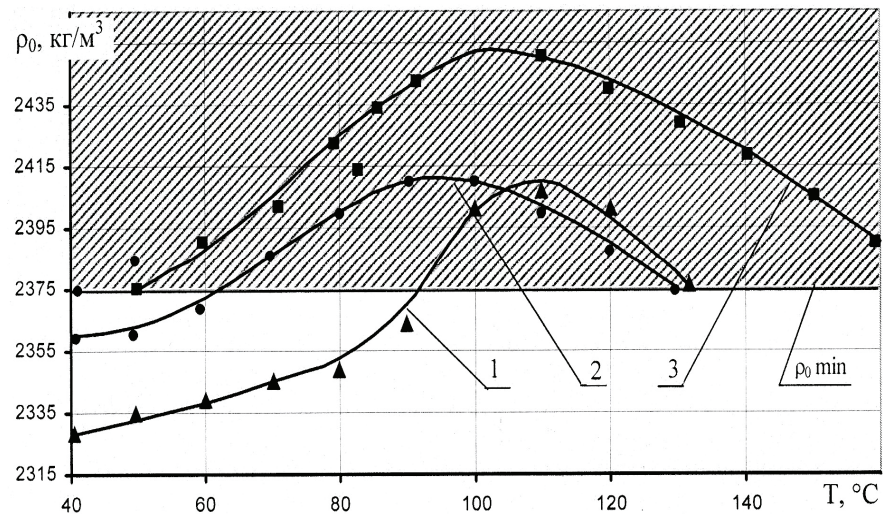


Рисунок 4.68 – Зависимость средней плотности мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) (ρ_0) от температуры (T):

1 – асфальтобетонная смесь, приготовленная на битуме БНД 40/60 $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм;

2 – асфальтополимерсеробетонная смесь, в которой битум БНД 40/60 $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 (2 % мас.) и технической серой (30 % мас.), а минеральный порошок поверхностно активирован СКМС-30 (0,5 % мас.);

3 – асфальтобетонная смесь, в которой битум БНД 60/90 $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.), минеральные материалы поверхностно активированы этиленглицидилакрилатом (0,7% мас.)

Асфальтополимербетонная смесь с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой (индекс состава 3, рисунок 4.68) имеет температурный интервал нормативной уплотняемости 50 – 150°C.

Следовательно, подготовленная для укладки асфальтобетонная смесь с комплексно-модифицированной структурой (индекс 3) должна иметь температуру 140 – 155°C. Уплотнение асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой необходимо вести в интервале температур 70 – 140°C. Процесс уплотнения модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтобетонных смесей менее энергоемкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б В.2.7-119:2011) (таблицы 4.32 – 4.34, рисунки 4.69 – 4.70).

Таблица 4.32 – Уплотняемость комплексно-модифицированной
этиленглидицилакрилатом асфальтобетонной смеси при температуре 110°C

№ п/п	Сила, F, Н	Деформация, Δl , мм
1.	500	5,0
2.	1000	6,5
3.	1500	8,0
4.	2000	9,5
5.	2500	9,7
6.	3000	10,3
7.	3500	10,7
8.	4000	11,0
9.	4500	11,3
10.	5000	11,5
11.	5500	11,6
12.	6000	11,9
13.	6500	12,1
14.	7000	12,3
15.	7500	12,5
16.	8000	12,6
17.	8500	12,8
18.	9000	13,1
19.	9500	13,3
20.	10000	13,5
21.	10500	13,7
22.	11000	13,8
23.	11500	13,9
24.	12000	14,1

Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности модифицированных асфальтобетонных смесей при 110°C и 120°C составляет 0,79 и $0,81 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$ соответственно, а для традиционных асфальтобетонных смесей $1,27 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$ (таблица 4.35).

Таблица 4.33 – Уплотняемость комплексно-модифицированной этиленглидицилакрилатом асфальтобетонной смеси при температуре 120°C

№ п/п	Сила, F, Н	Деформация, Δl , мм
1.	500	2,2
2.	1000	3,5
3.	1500	4,0
4.	2000	4,5
5.	2500	5,5
6.	3000	5,8
7.	3500	6,3
8.	4000	7,0
9.	4500	7,7
10.	5000	8,1
11.	5500	8,5
12.	6000	9,5
13.	6500	9,9
14.	7000	10,2
15.	7500	11,0
16.	8000	11,5
17.	8500	11,7
18.	9000	12,1
19.	9500	12,3
20.	10000	12,6
21.	10500	12,7
22.	11000	13,1
23.	11500	13,6
24.	12000	13,8

Характерно, что при температуре уплотнения 150°C модифицированных асфальтобетонных смесей удельная работа, затраченная на уплотнение составляет

$$1,28 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}} \text{ (таблица 4.35).}$$

Таким образом, наиболее целесообразно исходя из минимальной энергоемкости процесса уплотнения модифицированных этиленглицидиакрилатом асфальтобетонных смесей вести в температурном интервале 70 – 130°С.

Таблица 4.34 – Уплотняемость комплексно-модифицированной этиленглицидиакрилатом асфальтобетонной смеси при температуре 150°С

№ п/п	Сила, F, Н	Деформация, Δl , мм
1.	500	4,0
2.	1000	6,5
3.	1500	9,0
4.	2000	9,3
5.	2500	9,7
6.	3000	10,1
7.	3500	10,4
8.	4000	10,7
9.	4500	11,0
10.	5000	11,2
11.	5500	11,4
12.	6000	11,6
13.	6500	11,8
14.	7000	12,0
15.	7500	12,1
16.	8000	12,4
17.	8500	12,8
18.	9000	13,0
19.	9500	13,1
20.	10000	13,4
21.	10500	13,6
22.	11000	13,7
23.	11500	13,7
24.	12000	14,4

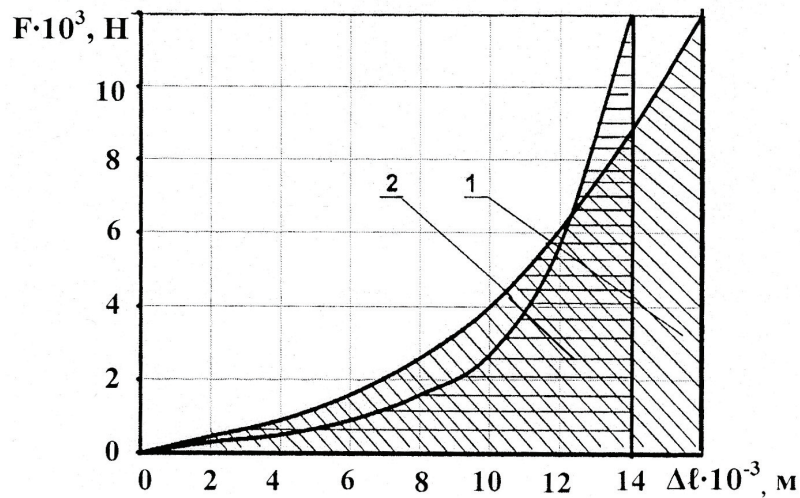


Рисунок 4.69 – Диаграмма уплотнения асфальтобетонной смеси типа Б, отличающейся составом: 1 – приготовлена на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1 \text{ мм}$), минеральный порошок известняковый неактивирован (температура уплотнения 110°C); 2 – приготовлена на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1 \text{ мм}$), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата (температура уплотнения 110°C).

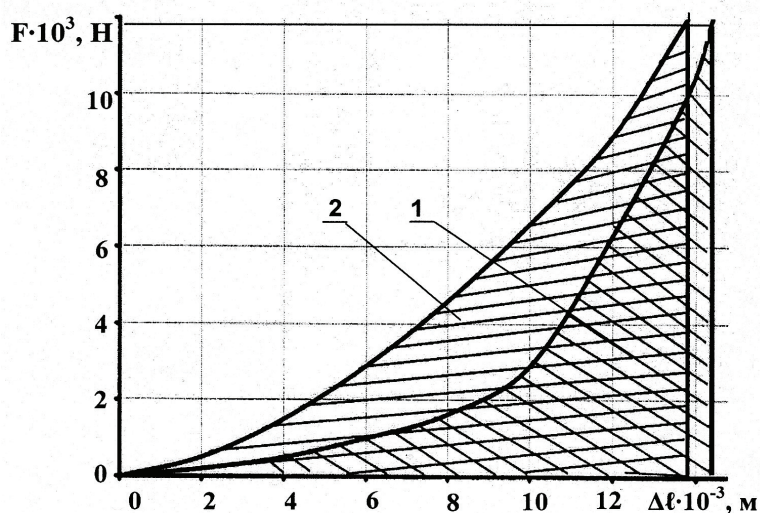


Рисунок 4.70 – Диаграмма уплотнения модифицированной мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б, содержащей поверхностно активированные 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата, минеральные материалы и битум БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1 \text{ мм}$), модифицированный 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата в комплексе с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105: 1 – температура уплотнения 120°C ; 2 – температура уплотнения 150°C

Таблица 4.35 – Свойства асфальтобетонных смесей при уплотнении

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Работа, затраченная на уплотнение, А, Дж	Приращение средней плотности бетона, $\Delta\rho_0^6$, кг / м ³	Коэффициент уплотнения, $K_y, \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$
1	2	3	4	5
1	Мелкозернистая асфальто-бетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1\text{мм}$); минеральный порошок – известняковый неактивирован (температура уплотнения 110°C).	647	509	1,27
2	Мелкозернистая асфальто-бетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1\text{мм}$), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидил-акрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидил-акрилата (температура уплотнения 110°C).	420	533	0,79
3	Мелкозернистая асфальто-бетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1\text{мм}$), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидил-акрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидил-акрилата (температура уплотнения 120°C).	450	541	0,83

Продолжение таблицы 4.35

1	2	3	4	5
4	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидиакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно-активированы 0,7 % мас. этиленглицидиакрилата (температура уплотнения 150°C).	677	529	1,28

Комплексная модификация микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетонных смесей этиленглицидиакрилатом позволяет значительно расширить температурные интервалы укладки и уплотнения бетонных смесей на органических вяжущих, а значит продлить строительный сезон и увеличить дальность перевозки смесей, повысить долговечность нежестких дорожных одежд.

Рассмотрение влияния комплексной модификации микро-, мезо- и макроструктуры горячего асфальтобетона этиленглицидиакрилатом на стандартные физико-механические свойства и сравнение их с традиционными (ДСТУ Б В. 2 7-119:2011) (таблица 4.36) показывает, что комплексно-модифицированные этиленглицидиакрилатом асфальтобетоны характеризуются более высокой средней плотностью и длительной водостойкостью, меньшей температурной чувствительностью и более высокими значениями предела прочности при сжатии в области высоких положительных температур.

Таблица 4.36 – Физико-механические свойства асфальтобетона

Показатели	Состав мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа Б	
	Асфальтобетонная смесь приготовлена на битуме $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм, известняковый минеральный порошок неактивирован	Асфальтобетонная смесь, в которой битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм, модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.); минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно активированы этиленглицидилакрилатом (0,7 % мас.)
Средняя плотность, ρ_0^a , кг / м ³	2338	2453
Набухание, Н, % от объема	0,6	0,0
Водонасыщение, W, % от объема	2,94	0,25
Предел прочности при сжатии, МПа, при:		
0°C	6,8	7,8
20°C	3,1	6,1
50°C	1,2	2,3
75°C	0,3	1,2
Коэффициент длительной водостойкости, $K_{вд}$	0,83	1,0
Коэффициент теплостойкости, $K_T = R_0/R_{75}$	22,7	6,5

Методом Маршалла определены устойчивость, условная пластичность и условная жесткость мелкозернистых асфальтобетонов типа Б, отличающихся видом модифицированного нефтяного дорожного битума, видом минерального порошка (МП) и активатора МП (таблица 4.37).

Таблица 4.37 – Значение показателей, характеризующих сдвигоустойчивость бетонов (тип Б) по Маршаллу (температура испытания 60°C)

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Условная пластичность, 1/10, мм	Устойчивость, Р, Н	Условная жесткость, А, Н/мм
1	2	3	4	5
1	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм); минеральный порошок – известняковый неактивирован.	46	15256	3316
2	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битумополимерсерном вяжущем (битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм с 2,0% мас. бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 и 30 % мас. технической серы); минеральный порошок – известняковый поверхностно активирован 0,5% мас. СКМС-30.	39	22981	5892
3	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 130/200 ($P_{25} = 151 \cdot 0,1$ мм) с 2,0 % этиленглицидилакрилата и 0,2 % мас. ПФК-105; минеральный порошок – шлам станций нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов, поверхностно активирован 2 % мас. полимер-содержащими отходами производства эпоксидных смол.	32	19050	5953
4	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм), который модифицирован 2,0% мас. этиленглицидилакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата.	37	30000	8108

Характерно, что комплексно-модифицированный этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетон (состав асфальтобетона №4, таблица 4.37), характеризуется существенно более высокими значениями устойчивости и жесткости. Это должно обеспечить высокую сдвигоустойчивость и долговременную прочность покрытий нежестких дорожных одежд на основе модифицированных асфальтобетонов в области высоких положительных температур.

Для производственного контроля качества модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтобетонов целесообразно использовать критерии, характеризующие структурно-механические свойства бетонов с коагуляционным характером связей, а именно коэффициент пластичности по Н.Н. Иванову (4.50) и коэффициент подвижности по И. А. Рыбьеву (4.51), характеризующие вязко-пластические свойства бетонов на органических вяжущих.

$$K = \frac{\lg\left(\frac{R}{R_0}\right)}{\lg\left(\frac{v}{v_0}\right)} \quad (4.50)$$

где R и R_0 – пределы прочности при сжатии, полученные при испытании образцов на прессе при скоростях движения поршня при $v = 3$ мм/мин и $v_0 = 0,06$ мм/мин соответственно.

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\tau \cdot R} \quad (4.51)$$

где ε – относительная деформация, натекшая за период напряженного состояния образца при заданной скорости свободного хода поршня и измеряемая индикатором часового типа или, что менее точно, по размерам высоты образца до и после испытания (4.52).

$$\varepsilon = \frac{h_1 - h_2}{h_1} \quad (4.52)$$

где τ – период времени, равный продолжительности испытания и выраженный в сек;

R – напряжение в кгс/см², соответствующее моменту разрушения его структуры.

Для расчета коэффициента пластичности по Н. Н. Иванову получены данные, приведенные в таблице 4.38.

Таблица 4.38 – Расчет коэффициента пластичности по Н. Н. Иванову

Вид асфальтобетона	Скорость деформирования хода поршня, мм/мин	Среднее значение предела прочности при сжатии при 20°C, R_{20} , МПа
Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм); минеральный порошок – известняковый неактивирован.	3	2,3
	0,06	1,8
Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидиакрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно-активированы 0,7 % мас. этиленглицидил-акрилата.	3	6,1
	0,06	5,9

Для немодифицированного и модифицированного асфальтобетонов определены коэффициенты пластичности по Н. Н. Иванову K_1 и K_2 соответственно.

$$K_1 = \frac{\lg\left(\frac{2,3}{1,8}\right)}{\lg\left(\frac{3}{0,06}\right)} = 0,065$$

$$K_2 = \frac{\lg\left(\frac{6,1}{5,9}\right)}{\lg\left(\frac{3}{0,06}\right)} = 0,009$$

По относительному значению коэффициента пластичности по Н. Н. Иванову модифицированный асфальтобетон в 7,2 раза жестче, чем немодифицированный асфальтобетон.

$$K_{\text{отн}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{0,065}{0,009} = 7,2$$

Для определения коэффициента подвижности по И. А. Рыбьеву получены данные, приведенные в таблице 4.39.

Таблица 4.39 – Определение коэффициента подвижности по И. А. Рыбьеву

Вид асфальтобетона	Среднее значение предела прочности при сжатии при 20°C, МПа	Время разрушения (от начала деформирования до разрушения образца, сек)	Средняя относительная деформация (уменьшение высоты образца от начала деформирования до разрушения), мм
Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм); минеральный порошок – известняковый неактивирован.	2,31	209	0,016
Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм), который модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидил-акрилата в комбинации с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты ПФК-105; минеральные материалы поверхностно-активированы 0,7 % мас. этиленглицидил-акрилата.	6,1	186	0,0018

Коэффициент подвижности для немодифицированного асфальтобетона равен

$$\alpha_1 = \frac{0,016}{23,1 \cdot 209} = 0.0000033$$

Коэффициент подвижности для комплексно-модифицированного горячего асфальтобетона равен

$$\alpha_2 = \frac{0,018}{61 \cdot 186} = 0.00000016$$

Соотношение коэффициента подвижности немодифицированного и модифицированного горячего асфальтобетона составляет

$$\alpha_{\text{отн}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{0,0000033}{0,00000016} = 20,65$$

Это свидетельствует о том, что при комплексной модификации органического вяжущего и поверхности минеральных материалов этиленглицидилакрилатом в 20,65 возрастает его способность сопротивляться напряжениям, которые формируют пластические деформации в сравнении с традиционным горячим асфальтобетоном.

Подтверждением более высокой устойчивости формированию колеи являются данные, приведенные в таблице 4.40 и на рисунках 4.71 – 7.73, которые свидетельствуют, что асфальтополимербетон (тип Б) с комплексно-модифицированной структурой этиленглицидилакрилатом после 10000 циклов прохода нагруженного колеса с шиной при 60°C и 0,7 МПа нагрузки характеризуются глубиной колеи 5,1 мм (состав 3, таблица 4.40). При одном и том же минеральном остове снижение глубины колеи составляет 23 %, что свидетельствует о значительном повышении коэффициента сцепления в результате модификации органического вяжущего полимером и аппретирования этиленглицидилакрилатом поверхности минеральных материалов. Аналогичные закономерности наблюдаются в поведении щебеночно-мастичного асфальтобетона по способности противостоять пластическим деформациям. Щебеночно-мастичный асфальтобетон с комплексно-модифицированной структурой этиленглицидилакрилатом после 20000 циклов прохода нагруженного колеса с шиной на установке Infratest Кат. 20-4000

характеризуется глубиной формирования колеи 1,6 мм против 2,5 мм не модифицированного ЩМА-15 (таблица 4.40, рисунки 4.71, 4.73).

Таблица 4.40 – Значение глубины колеи при количестве проходов колеса по одному следу

№ п/п	Состав асфальтобетонной смеси	Глубина колеи, мм	
		Количество проходов колеса по одному следу	
		1000	20000
1	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битуме БНД 60/90 ($P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм); минеральные материалы поверхностно не активированы	6,6	
2	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битумополимерном вяжущем (битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм с 2% этиленглицидиакрилата Элвалой АМ); минеральные материалы поверхностно не активированы	6,2	
3	Мелкозернистая асфальтобетонная смесь (тип Б), приготовленная на битумополимерном вяжущем (битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм с 2% этиленглицидиакрилата Элвалой АМ); минеральные материалы (щебень, искусственный песок, минеральный порошок) поверхностно-активированы 0,7% мас. этиленглицидиакрилата	5,1	
4	ЩМА-15, приготовленный на (битуме $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм) минеральные материалы поверхностно не активированы		2,5
5	ЩМА-15, приготовленный на битумополимерном вяжущем (битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм с 2% этиленглицидиакрилата Элвалой АМ); минеральные материалы поверхностно не активированы		2,2
6	ЩМА-15, приготовленный на битумополимерном вяжущем (битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм с 2% этиленглицидиакрилата Элвалой АМ); минеральные материалы (щебень, искусственный песок, минеральный порошок) поверхностно-активированы 0,7% мас. этиленглицидиакрилата		1,6

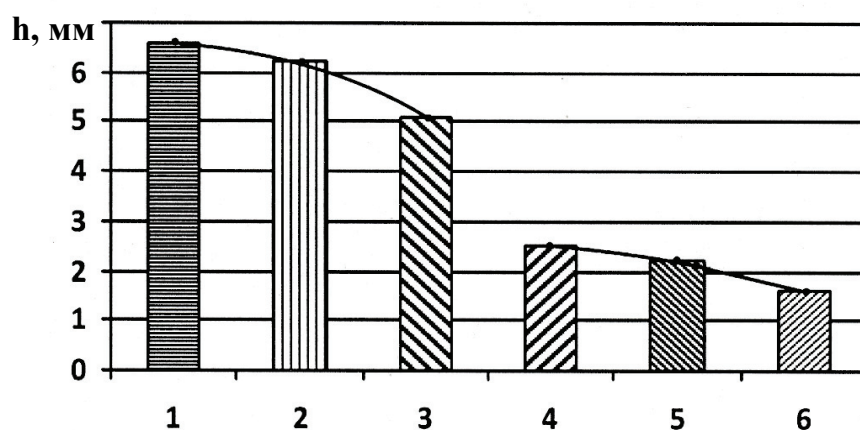


Рисунок 4.71 – Пластические деформации асфальтобетонов в виде колеиности (h) 1, 2, 3, 4, 5, 6 – индексы асфальтобетонов, которые соответствуют индексам составов, приведенным в таблице 4.40

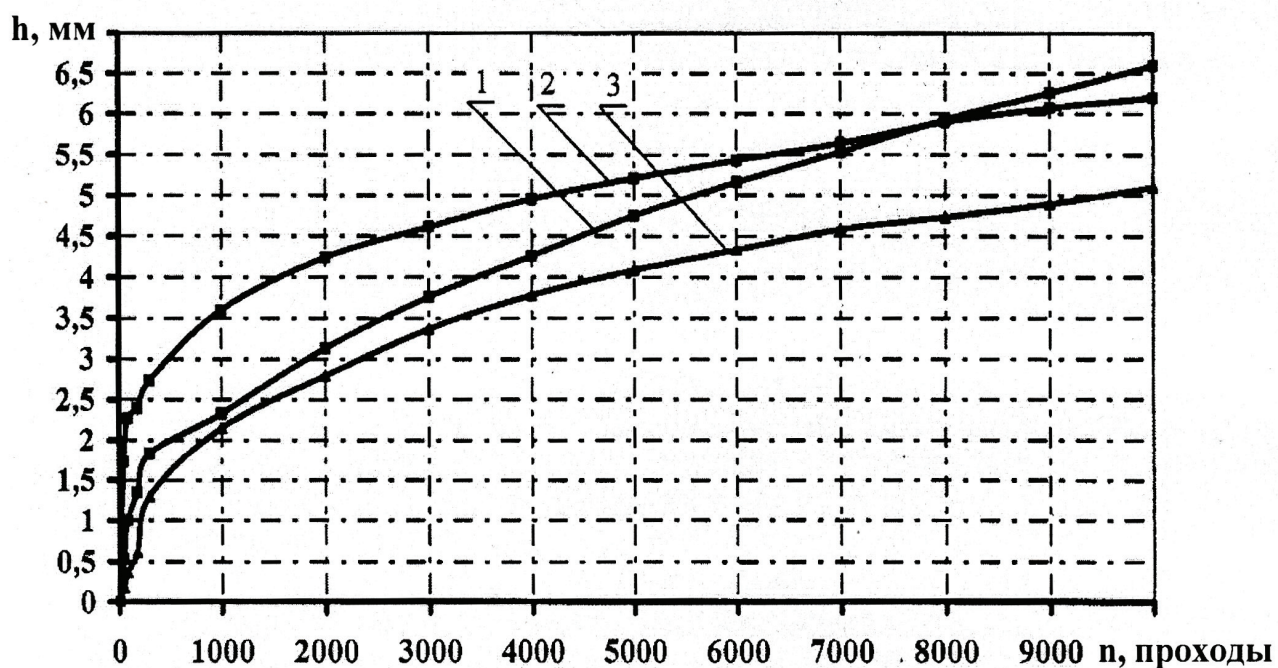


Рисунок 4.72 – Кривые колееобразования асфальтобетонов индексов 1, 2, 3 (таблица 4.40) с различной степенью модификации структурных элементов мелкозернистого асфальтобетона типа Б (h – глубина колеи, n – количество проходов колеса по одному следу)

Снижение глубины колеи составляет 36 % в результате существенного повышения адгезионно-когезионных свойств модифицированного битума и повышения энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз «модифицирован-

ный этиленглицидилакрилатом битум и поверхностно-активированные Элвалоем АМ минеральные материалы асфальтополимербетона» (щебень, искусственный песок, минеральный порошок).

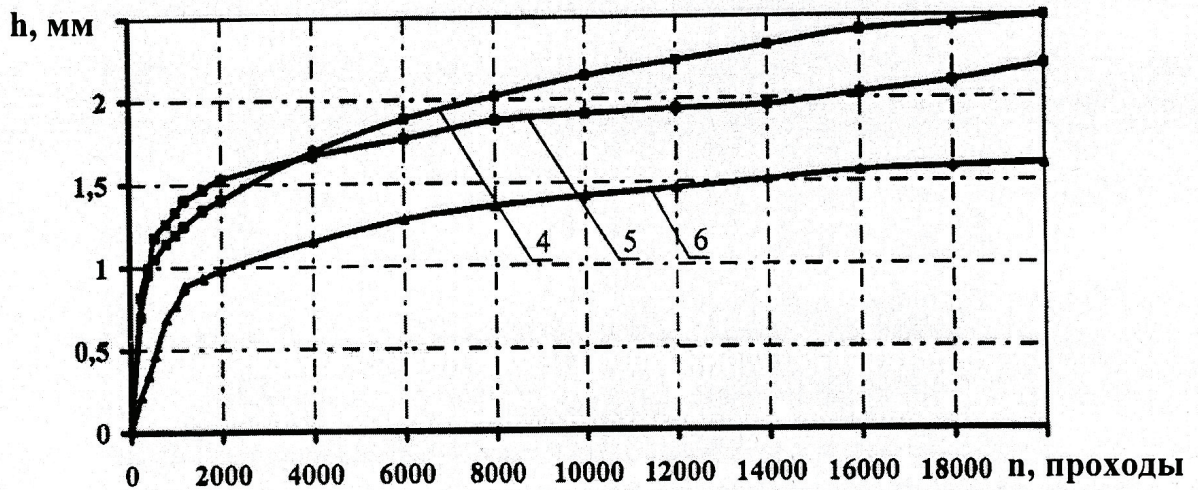


Рисунок 4.73 – Кривые колееобразования асфальтобетонов индексов 4, 5, 6 (таблица 4.40) с различной степенью модификации структурных элементов щебеночно-мастичного асфальтобетона типа ЩМА-15 (h – глубина колеи, n – количество проходов колеса по одному следу)

Модифицированные асфальтобетоны и, прежде всего, асфальтобетон в составе которого нефтяной дорожный битум и минеральные материалы модифицированы этиленглицидилакрилатом характеризуются высокой долговечностью в условиях длительного водонасыщения и попеременного замораживания-оттаивания (рисунки 4.74, 4.75).

Следовательно, покрытия нежестких дорожных одежд, построенные из асфальтобетонных смесей, модифицированных этиленглицидилакрилатом, в эксплуатационных условиях обеспечат долговечность конструктивных слоев дорожных одежд.

Одной из причин снижения эксплуатационных свойств асфальтобетонов в покрытиях нежестких дорожных одежд является технологическое старение асфальтобетонных смесей (в процессе производства) и старение в покрытии под действием атмосферных, транспортных и грунтогеологических факторов.

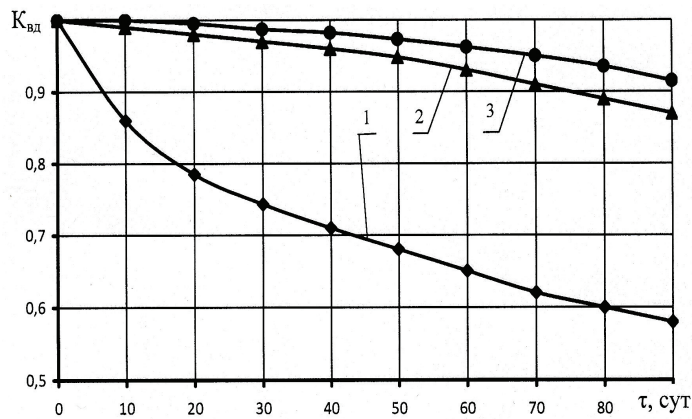


Рисунок 4.74 – Зависимость коэффициента длительной водостойкости $K_{вд}$ от времени водонасыщения τ мелкозернистого асфальтобетона, отличающегося составом асфальтовязующего: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30; 3 – вяжущее битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.); минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно-активированы этиленглицидилакрилатом (0,7 % мас.)

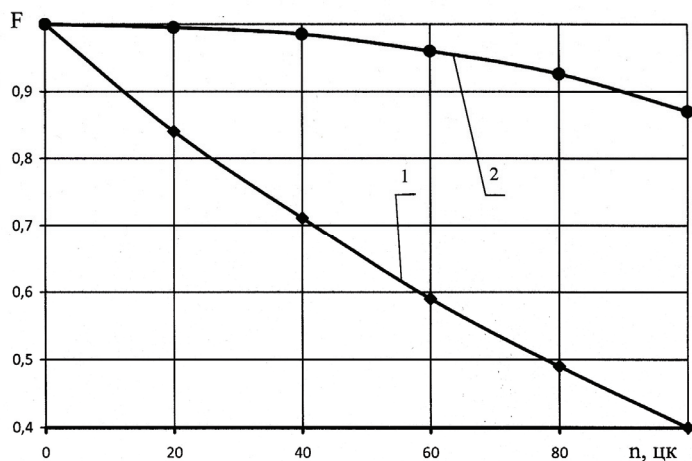


Рисунок 4.75 – Зависимость коэффициента морозостойкости F от количества циклов попеременного замораживания-оттаивания n мелкозернистого асфальтобетона, отличающегося составом асфальтовязующего вещества: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59 \cdot 0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее битум $P_{25} = 75 \cdot 0,1$ мм модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0 % мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.); минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно-активированы этиленглицидилакрилатом (0,7 % мас.)

Как следует из данных, приведенных на рисунке 4.73, асфальтобетонные смеси, модифицированные этиленглицидилакрилатом в значительно меньшей мере, на порядок меньше, подвержены технологическому старению, чем традиционные горячие асфальтобетонные смеси.

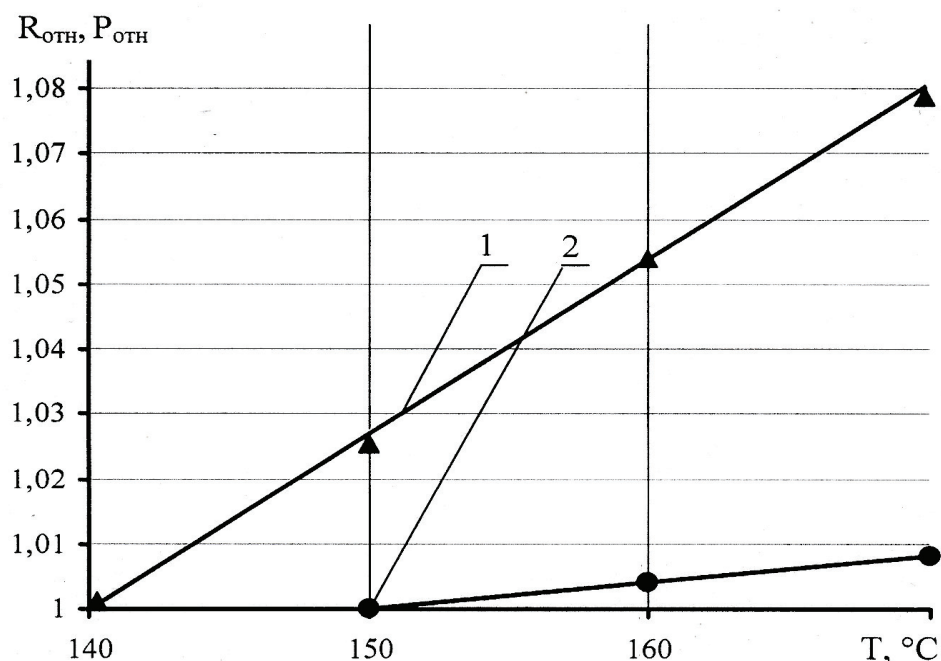


Рисунок 4.76 – 1 – Зависимость относительного предела прочности при сжатии $R_{отн}$ при 0°C ($R_{0(T)} / R_{0(140)}$) асфальтовяжущего вещества, в котором нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 75$ град. содержит 14 % известнякового минерального порошка);

2 – относительная устойчивость по Маршаллу $P_{отн} = (P_{60(T)} / R_{60(150)})$ модифицированного асфальтополимербетона состава 2, приведенного в таблице 4.38, (индекс 2) от температуры производства смеси T

Данные, приведенные на рисунке 4.77 свидетельствуют о более высокой способности асфальтополимербетонов противостоять тепловому старению.

Характерно, что коэффициент старения асфальтополимербетонов после 2000 часов прогрева не превышает критического значения 1,3. В то же время традиционный горячий мелкозернистый асфальтобетон достигает критического значения коэффициента теплового старения через 350 часов асфальтобетона.

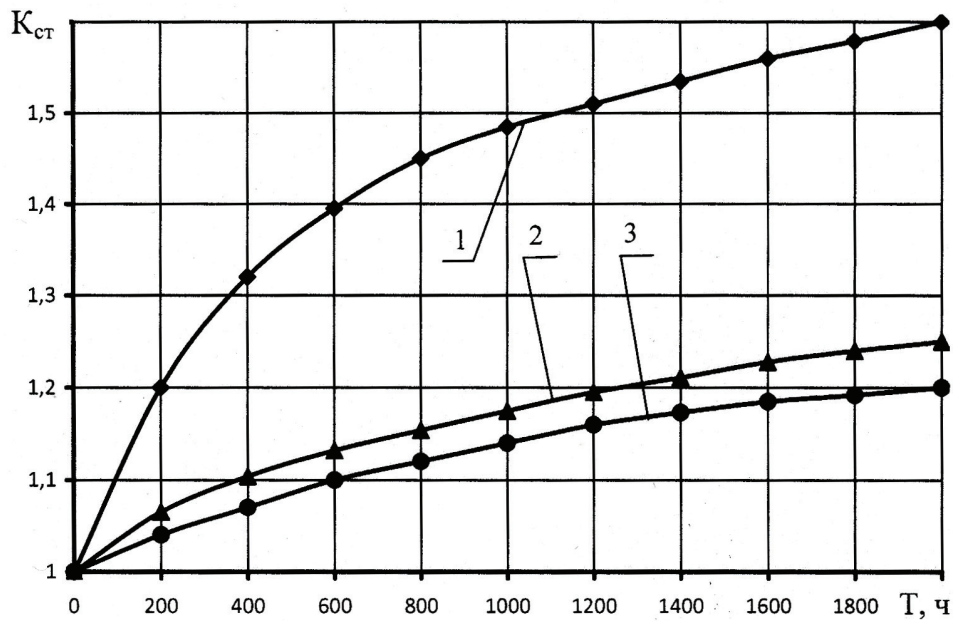


Рисунок 4.77 – Зависимость коэффициента теплового старения $K_{ст}$ от времени прогрева t в климатической камере ИП-1 при температуре 75°C и ультрафиолетовом облучении мелкозернистого асфальтобетона отличающегося составом асфальто-вяжущего: 1 – вяжущее нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59,0,1$ мм; минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – нефтяной дорожный битум $P_{25} = 59,0,1$ мм модифицирован 2 % мас. СКМС-30 и 30 % технической серы, минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30. 3 – вяжущее битум $P_{25} = 75,0,1$ мм модифицирован этиленглицидилакрилатом (2,0% мас.) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % мас.); минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок) поверхностно активированы этиленглицидилакрилатом (0,7% мас.)

Таким образом, модифицированные асфальтополимербетоны и, прежде всего, асфальтополимербетон с комплексно-модифицированной этиленглицидилакрилатом структурой более стабилен в условиях действия высоких температур и ультрафиолетового облучения.

При испытании асфальтобетона на растяжение при изгибе при 20°C были получены следующие результаты (рисунок 4.78).

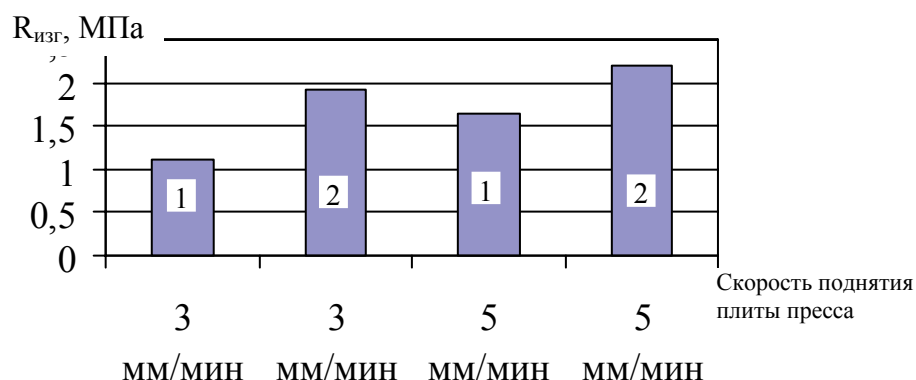


Рисунок 4.78 – Диаграмма предела прочности на растяжение при изгибе горячего немодифицированного асфальтобетона (тип Б, содержание битума ($P_{25} = 75 \times 0,1 \text{ мм } 5\%$)) (1) и комплексно-модифицированного этиленглицидил-акрилатом асфальтобетона (2)

Исходя из полученных значений, были определены величины циклических нагрузок на образец асфальтобетона при испытании на усталостную долговечность. С помощью аналогово-цифрового преобразователя значения нагрузки фиксировались на ЭВМ.

Для построения зависимостей усталостной долговечности асфальтобетонов (рисунок 4.79) были приняты следующие значения изгибающих напряжений: 0,25 МПа и 0,4 МПа (величина кратковременных нагрузок: 110 кН и 180 кН соответственно).

Значения коэффициента усталостной долговечности (таблица 4.41) рассчитывали по формуле проф. А. В. Руденского [80]:

$$\operatorname{tg} \alpha = m = \frac{\lg \sigma_1 - \lg \sigma_2}{\lg N_2 - \lg N_1}, \quad (4.53)$$

где m – коэффициент усталости;

N_2 – количество циклов до разрушения при напряжении σ_2 ;

N_1 – количество циклов до разрушения при напряжении σ_1 .

Таблица 4.41 – Значения коэффициента усталостной долговечности

Температура испытания, °С	Коэффициенты усталостной долговечности (<i>m</i>) асфальтобетонов следующих типов				
	Тип «А»	Тип «Б»	Тип «Б» + Элвалой АМ	Литой асфальтобетон + СКМС-30	ЩМА-10
+20	0,65	0,67	0,60	0,57	0,83
+10	0,56	0,59	0,48	0,55	0,80
0	0,52	0,48	0,40	0,49	0,56
-10	0,46	0,39	0,27	0,29	0,40

Асфальтобетоны типов «А» и «Б» крупнозернистого асфальтобетона (ДСТУ Б В.2.7-119:2011) (рисунок 4.79) характеризуются меньшим количеством циклов до разрушения при заданных напряжениях, чем среднезернистого асфальтобетона, и характеризуются, вероятно, большей интенсивностью разрушения в связи с более высоким количеством пор и пустот внутри материала из-за повышенного содержания крупного минерального заполнителя. При этом коэффициенты усталости для обоих типов асфальтобетонов отличаются незначительно.

Большой выносливостью в сравнении с традиционными асфальтобетонами (ДСТУ Б.В.27-119:2011) при всех температурах испытания характеризуется ЩМА, несмотря на повышенное содержание крупных фракций щебня. Это обусловлено тем, что несколько повышенное содержание битума в асфальтовяжущем, по сравнению с мелкозернистым асфальтобетоном, снижает количество внутри-структурных пор и пустот в модифицированных асфальтобетонах.

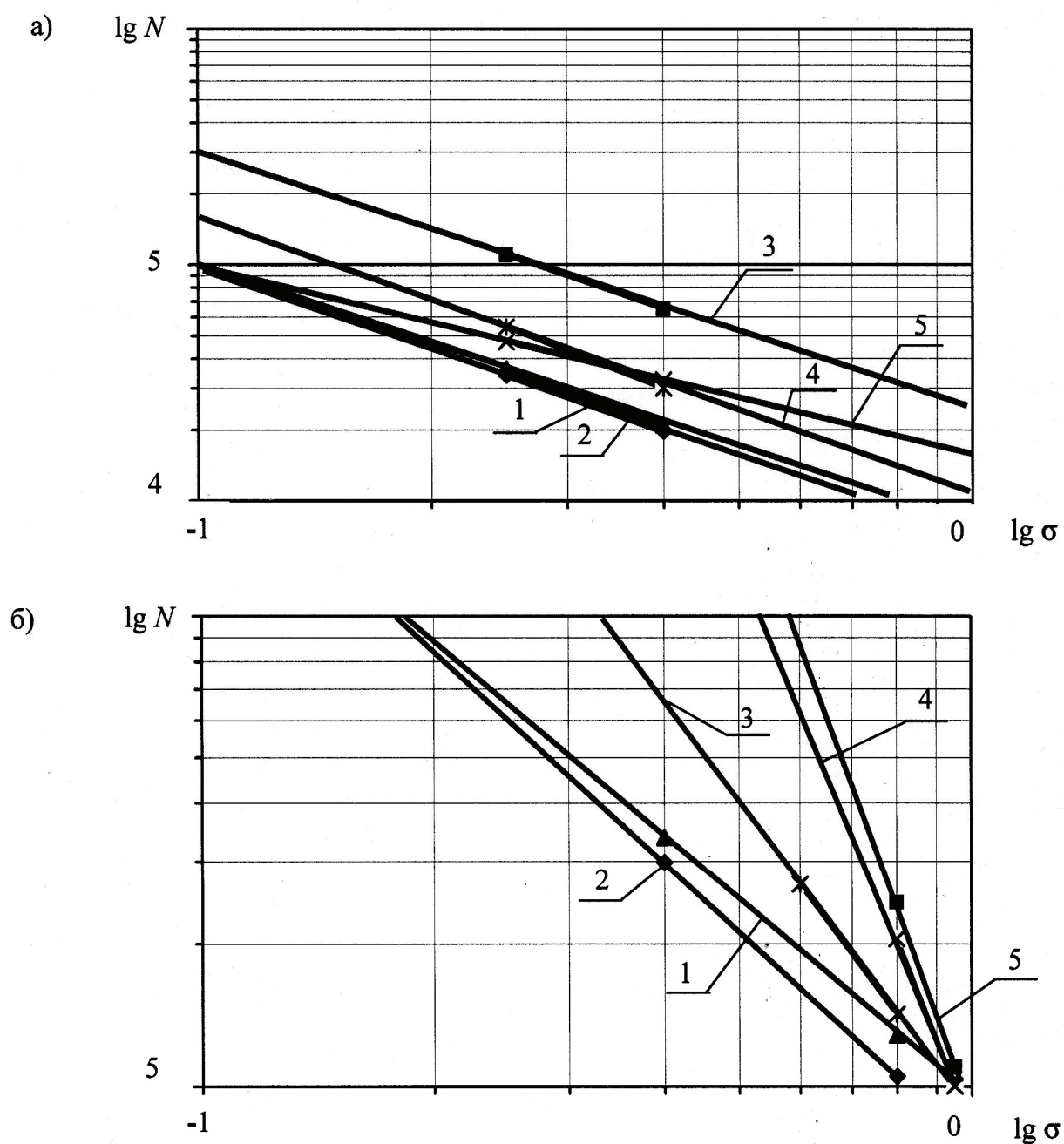


Рисунок 4.79 – Усталостная долговечность асфальтобетонов: а) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) минус $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1 – крупнозернистый асфальтобетон на битуме $\Pi_{25} = 75 \cdot 0,1\text{ мм}$ (тип «А»); 2 – крупнозернистый асфальтобетон на битуме $\Pi_{25} = 75 \cdot 0,1\text{ мм}$ (тип «Б»); 3 – асфальтобетон на битуме $\Pi_{25} = 75 \cdot 0,1\text{ мм}$ (тип «Б») с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой этиленглицидилакрилатом Элвалой АМ; 4 – литой асфальтобетон с комплексно-модифицированной микроструктурой СКМС-30. 5 – ЩМА-10 на битуме $\Pi_{25} = 75 \cdot 0,1\text{ мм}$ с добавкой Antrocel-G

В то же время, на всех графиках заметно, что линия наклона усталостной долговечности к линии абсцисс имеет более пологий угол по сравнению с другими асфальтобетонами, поэтому коэффициент m для ЩМА оказался самым большим из всех типов асфальтобетонов.

Литой асфальтополимерсеробетон характеризуется в среднем на 20 – 30 % более высокой усталостной долговечностью по сравнению с обычными бетонами, что выражается и в пониженных значениях коэффициентах усталостной долговечности. При положительных температурах (+20 °С, +10 °С) коэффициент усталостной долговечности составил в среднем 0,56, а при минус 10 °С – 0,29.

Самой высокой усталостной долговечностью характеризуется мелкозернистый асфальтополимербетон типа «Б» с комплексно-модифицированной структурой этиленглицидилакрилатом Элвалой АМ в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (рисунок 4.79). Это подтверждает высказанное предположение о том, что оптимальная концентрация Элвалой АМ (2,0 % мас. и 0,2 % мас. полифосфорной кислоты (ПФК-105)) в модифицированном битуме и структурно-упрочненный слой этиленглицидилакрилата на поверхности поверхностно-активированного минерального материала (0,7 % мас. этиленглицидилакрилата на поверхности минеральных материалов) обеспечивают прочную пространственную матрицу, благодаря чему коэффициенты усталости у данного типа асфальтобетона имеют минимальные значения, по сравнению со всеми другими типами исследуемых асфальтобетонов.

Таким образом, усталостная долговечность асфальтобетонов при кратковременных циклических нагрузках в значительной мере зависит от структуры минерального остова и находится в прямой зависимости от адгезионно-когезионных свойств и эластичности пленочного битума.

При статическом нагружении усталостная долговечность имеет аналогичный характер с зависимостями при циклическом нагружении. Характерно, что асфальтобетоны с комплексно-модифицированной структурой, особенно асфальтобетоны, комплексно-модифицированные этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой, в среднем на 50 – 90% характеризуются

более высокой статической долговечностью по сравнению с традиционными асфальтобетонами.

Исследование усталостной долговечности при более высоких температурах (40 °С, 50 °С, 60 °С и более) не предоставляется возможным выполнить, т. к. в данном случае сильное влияние оказывает собственный вес образца-балочки, из-за которого быстро накапливаются пластические деформации, поэтому определить количество циклов до разрушения с необходимой точностью затруднительно. Характеристикой, которая позволяет косвенно оценить прочность асфальтобетона при высоких положительных температурах является испытание по методике Маршалла на устойчивость, условную пластичность и условную жесткость.

Характерно, что водонасыщение асфальтобетонов и, прежде всего, традиционных резко снижает усталостную долговечность. Так, количество циклов до разрушения горячего асфальтобетона типа «Б» после 30 суток водонасыщения уменьшилось на 30 %. Значительно более стойкими к водной среде оказались асфальтобетоны с комплексно-модифицированной структурой. Снижение количества циклов до разрушения асфальтобетона комплексно-модифицированного этиленглицидилакрилатом составило не более 10 %.

Модифицированный литой асфальтобетон закономерно имеет большую стойкость к воздействию водонасыщения (снижение долговечности составило около 2 %) (рисунок 4.80).

Это свидетельствует о том, что комплексная модификация структуры литого асфальтобетона бутадиенметилстирольным каучуком привела к повышению адгезии и когезии структурированного модифицированного вяжущего, что позволило значительно снизить количество внутрискруктурных пор и пустот бетона, и, следовательно, снизить водонасыщение и набухание материала. Аналогично наблюдается снижение усталостной долговечности исследуемых асфальтобетонов после 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания (рисунок 4.80) :

- 1) замораживание – в течение 12 ч при температуре минус 18 °С;
- 2) оттаивание (полное размораживание) – в течение 12 ч при комнатной температуре в воде с температурой 18 ... 23 °С.

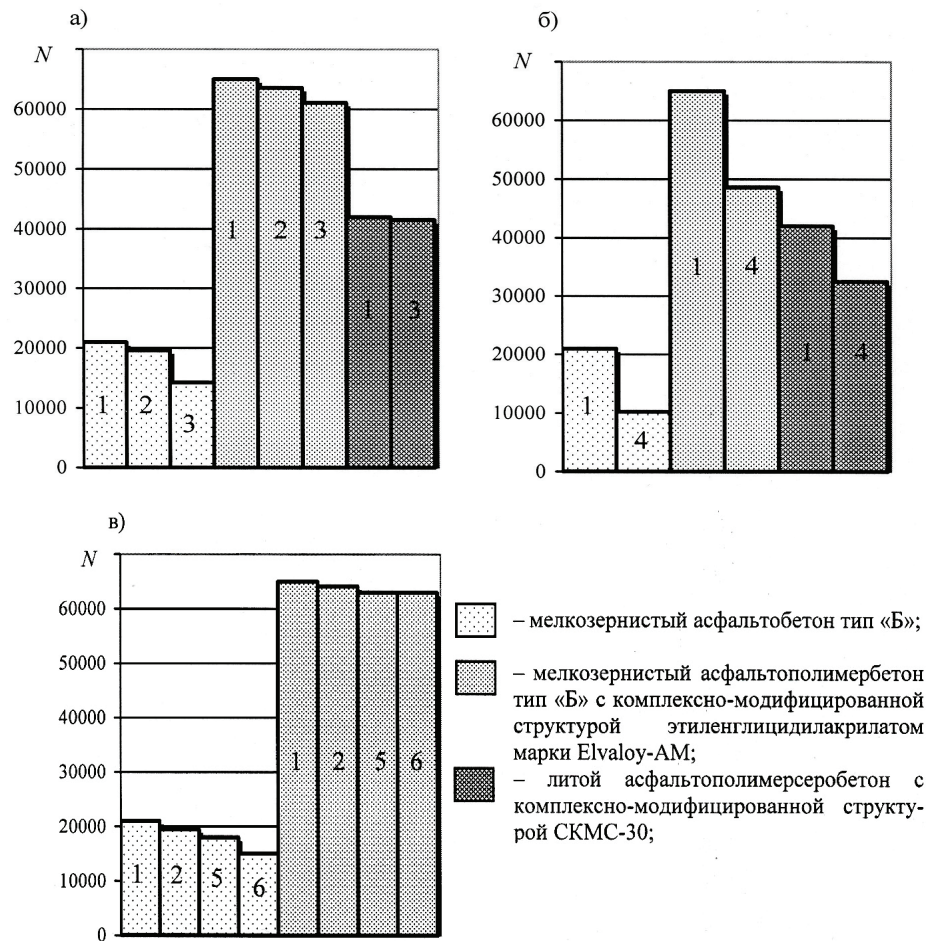


Рисунок 4.80 – Сравнение значений усталостной долговечности различных типов асфальтобетонов (N) (время нагружения 0,1 сек, напряжение – 0,4 – 0,45 МПа при температуре + 20 °С) в зависимости от воздействия различных агрессивных сред: а) в зависимости от времени водонасыщения; б) после 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания; в) в зависимости от воздействия на них в течении 15 суток агрессивных сред: 1 – усталостная долговечность асфальтобетона в нормальных условиях; 2 – после водонасыщения 15 суток; 3 – после водонасыщения 30 суток; 4 – после 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания; 5 – после 15 суток выдерживания в водном 5 % мас. растворе NaCl; 6 – после 15 выдерживания суток в водном 2 % мас. растворе HCl

После 20 циклов попеременного замораживания-оттаивания усталостная долговечность горячего асфальтобетона типа «Б» снизилась более чем на 50 %; долговечность асфальтобетона с комплексно-модифицированной структурой

Элвалой АМ снизилась на 25 %; комплексно-модифицированного литого асфальтобетона – на 20 %.

В качестве агрессивных химических сред, с целью изучения их влияния на долговечность асфальтобетона, были приняты: вода, 5 %-й раствор соли (NaCl), 2 %-й раствор соляной кислоты (HCl) в соответствии с исследованиями, выполненными под руководством проф. В. А. Золотарева в ХНАДУ [86, 88].

Хлориды, содержащиеся в растворах солей и кислот, способствуют более глубокому прониканию растворов в поры и микротрещины асфальтобетона, значительно ослабляя тем самым прочность коагуляционных контактов. При этом величина насыщения и набухания асфальтобетона раствором соли NaCl в 1,5 раз больше, чем водой. По этой причине усталостная долговечность мелкозернистого асфальтобетона после 15 суток выдерживания в водном растворе NaCl и HCl снижается на 15 – 20 %.

Сравнение усталостной долговечности горячего асфальтобетона с комплексно модифицированным асфальтополимербетоном показывает, что последние характеризуются более высокой усталостной долговечностью (65110 циклов по сравнению с 19600 циклов традиционного асфальтобетона при изгибающем кратковременном напряжении 0,4 МПа и при напряжении 0,25 МПа 100100 и 45100 циклов соответственно).

Выводы по разделу 4

1 Установлено, что нефтяные дорожные битумы, бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 и этиленглицидилакрилат термодинамически совместимы. Об этом свидетельствуют близкие значения параметров растворимости алкановых фракций битума и полимеров $\delta_{\text{СКМС-30}} 16,8 \approx \delta_p (15,25 - 16,13) \approx \delta_{\text{элвалоя}} 17,4 \text{ М Дж}^{0,5}/\text{м}^{1,5}$.

2 С использованием экспериментально-статистического метода планирования эксперимента установлены рациональные концентрационные соотношения в системе «комплексно-модифицированное асфальтополимерсерное вяжущее вещество: битум нефтяной дорожный III структурно-реологического типа БНД (40 ... 90)·0,1мм (100 м.ч.) – бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 (2-3 м.ч.), а на поверхности

известнякового минерального порошка 0,5 % мас. СКМС-30».

3 С использованием рентгенофазового и дериватографического анализа, а также электронной микроскопии определен химико-минералогический состав и морфология шлама станций нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов: средний химический состав в % по массе: оксид железа 30 ± 5 ; оксид кальция 25 ± 5 ; сульфаты 18 ± 5 ; хлориды до 1; потери при прокаливании до 27; $pH = 6-8$ %. Физико-химические свойства ШСН как минерального порошка: удельная поверхность $S_{1,2} = 560 \text{ м}^2/\text{кг}$; плотность $\rho = 3460 \text{ кг/м}^3$; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа $\rho^H = 2290 \text{ кг/м}^3$; пористость – 6,6%; битумоемкость – 92 %.

4 Установлены оптимальные концентрационные соотношения компонентов в системе «битум – этиленглицидилакрилат – шлам станций нейтрализации сталепроволочно-канатных заводов: нефтяной дорожный битум с пенетрацией $P_{25} = 90 - 150$ град. (100 м.ч.), концентрация этиленглицидилакрилата в битуме 1,5 – 2,5 % мас., концентрация ПОЭС на поверхности ШН 2,0 – 2,5 % мас.

5 Исследованы поверхностные явления, происходящие на поверхности раздела фаз в системах: «шлам нейтрализации – полимерсодержащий отход производства эпоксидных смол», «шлам нейтрализации, активированный ПОЭС – модифицированное органическое вяжущее». Реологическими и калориметрическими методами на модельных системах (дегтеполимерное вяжущее вещество: деготь $C_{30}^{10} = 180 \text{ с}$, модифицированный 1,5 % мас. отсевом поливинилхлорида и структурированный шламом нейтрализации травильных растворов, который поверхностно-активирован 2% мас. ПОЭС), «шлам нейтрализации – эпоксидиановая смола ЭД 16» идет реакция взаимодействия амфотерных гидроксидов железной кислоты и эпоксигрупп ЭД-16. Установлено, что толщина ДПВ на поверхности ШСН составляет при 25°C $h_{25} = 3,22 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, при 40°C $h_{40} = 2,87 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Если ШСН неактивирован, то $h_{25} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, а $h_{40} = 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ соответственно.

6 Идентифицирован метакрилатный фрагмент этиленглицидилакрилата – «Элвалой АМ»: молекулярная масса $M = 842$; степень полимеризации $n \approx 10 \dots 20$; область плавления размыта, что свидетельствует о широком молекулярно-массовом распределении полимерных цепей, от $M \approx 8000$ до $M \approx 16000$.

7 Предложены реакции взаимодействия в системе «полимерсодержащий отход производства эпоксидных смол – этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота ПФК-105»: реакции конденсации, катионной полимеризации, реакции с карбоксилсодержащими группами битума, реакции этерификации гидроксил- и карбоксилсодержащих компонентов, взаимодействия глицидиловых групп ПФК с эпоксидными группами этиленглицидилакрилата в присутствии протодоноров (гидроксильные и аминогруппы, влага, фосфориальные протеины); при высоких температурах взаимодействие эпоксидных групп со спиртовыми гидроксилами при катализе ПФК и H_3PO_4 . Это приводит к структурированию модифицируемой системы «битум – этиленглицидилакрилат – ПФК».

8 Введение в нефтяной дорожный битум этиленглицидилакрилата в комбинации с полифосфорной кислотой значительно повышает адгезию к поверхности минеральных материалов от 18 % до 76 – 84 %, когезию в 3 – 3,68 раза, интервал пластичности расширяет на 21°C, эластичность 77 % против 0 %.

9 Изучены технологические свойства комплексно-модифицированных асфальтополимербетонных смесей. Так, диапазон температур уплотнения составляет 70 – 130°C, что на 30°C шире, чем для стандартных горячих асфальтобетонных смесей. Процесс уплотнения модифицированных асфальтополимербетонных смесей менее энергозатратен, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б В.2.7-119:2011). Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой составляет $0,92 - 1,06 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{кг}}$.

10 Комплексно-модифицированные асфальтополимербетоны характеризуются повышенной плотностью, длительной водостойкостью ($K_{\text{вд}} > 0,96$), пределом прочности при 50°C $R_{50} = 1,7 - 2,3$ МПа, устойчивостью по Маршаллу $P = 19 - 30$ кН, коэффициентом теплового старения после 2000 часов прогрева в климатической камере ИП-1 при $T = 75^\circ\text{C}$ и ультрафиолетовом облучении $K_{\text{ст}} = 1,2 - 1,3$ против 1,6 для традиционных горячих асфальтобетонов.

РАЗДЕЛ 5

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБОСНОВАНИЕ ИННОВАЦИОННОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1. Инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»

5.1.1 ИННОВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЕКТА

5.1.1.1 Реферат инновационного проекта – «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»

Теоретически и экспериментально доказано, что эффективными дорожно-строительными материалами являются литые асфальтополимерсеробетонные смеси.

Одним из наиболее эффективных материалов для ямочного ремонта покрытий автомобильных дорог в неблагоприятных погодных условиях являются литые асфальтополимерсеробетонные смеси. Высокая температура укладки литых смесей (150-155°C) и избыток органического вяжущего, а также качество органического клея способствует хорошей адгезии нового материала к стенкам и дну выбоины. Литые асфальтополимерсеробетонные смеси не требуют уплотнения. После остывания смеси движение по отремонтированному участку возобновляется.

Разработанные литые асфальтополимерсеробетонные смеси удовлетворяют условиям целостности работы системы, представленной старым материалом, контактным слоем и новым материалом.

Покрытия из литого асфальтополимерсеробетона водонепроницаемы, обладают абсолютной коррозионной стойкостью, трещино- и износостойки, характеризуются высокой усталостной долговечностью.

В настоящее время производятся комплекты для транспортирования литых асфальтобетонных смесей КДМ-1501, ОРД-1023, УРД-2М, асфальтоукладчики и

технологическое оборудование для производства литых асфальтополимерсеробетонных смесей (Super 82 GAF, Super 1502 GAF, GADF 11, GADF, Д-597А, ДС-117, Д-508-2А и др.).

При небольших объемах работ, например, при устройстве слоя износа ($h = 2$ см) укладывать литую асфальтобетонную смесь можно вручную.

Стоимость литой асфальтополимерсеробетонной смеси на 20 % дороже горячей асфальтобетонной смеси, но срок ее эксплуатации 20 – 25 лет, в то время как срок эксплуатации традиционного асфальтобетонного покрытия до капитального ремонта 8 – 10 лет. Годовая плановая прибыль от внедрения 50 тыс. тонн литых асфальтополимерсеробетонных смесей при устройстве слоев износа составит 90550000 рублей. Это обусловлено значительным повышением долговечности дорожного покрытия. Ориентировочная стоимость проектных работ и дополнительного оборудования для производства, транспортирования и укладки литых асфальтополимерсеробетонных смесей 24500000 рублей.

Литые асфальтополимерсеробетонные смеси получают по технологии, включающей: поверхностную активацию раствором бутадиенметилстирольного каучука минерального порошка; приготовление битумополимерсерного вяжущего, представленного нефтяным дорожным битумом БНД 40/60, бутадиенметилстирольным каучуком (2 % мас.) и технической серой (25 – 30 % мас.); производство асфальтополимерсеробетонной смеси в асфальтосмесителе принудительного действия.

Изучены физические и деформационно-прочностные свойства литых дорожных бетонов. Разработаны «Рекомендации по производству и применению литых асфальтополимерсеробетонных смесей для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях». Выполнено технико-экономическое обоснование целесообразности финансирования проекта.

Краткий перечень работ при создании инновационного продукта :

– Научно-исследовательские работы.

– Проектно-изыскательские работы и подготовка проектно-сметной документации на реконструкцию АБЗ по производству литых асфальтополимерсеро-бетонных смесей.

Области применения инновационного продукта :

Министерство строительства и жилищно-коммунального хозяйства Донецкой Народной Республики.

- Срок выполнения проекта 2018 – 2019 годы.
- Планируемый срок окупаемости проекта – 3,1 года.
- Бюджетная и социальная эффективность проекта.

Использование в качестве материалов для ямочного ремонта литых асфальтополнмерсеробетонных смесей позволит: выполнить качественный и долговечный ремонт нежестких одежд автомобильных дорог при температуре окружающей среды до -10°C ; высокая температура укладки литых смесей $150 - 155^{\circ}\text{C}$ и избыток вяжущего обеспечит хорошую адгезию нового материала к стенкам и дну выбоины; позволит исключить операцию уплотнения и возобновить движение по отремонтированному участку после остывания смеси; даст возможность снизить расход нефтяного дорожного битума за счет использования технической серы.

5.1.1.2 Ключевые слова: горячая литая асфальтополимерсеробетонная смесь; бутадиенметилстирольный каучук; битумополимерсерное вяжущее; активированный минеральный порошок; техническая сера; оптимизация состава асфальто-вяжущего вещества; физические и деформационно-прочностные свойства литого асфальтополимерсеробетона.

5.1.1.3 Масштаб проекта

Направленность проекта (Государственный). Одним из наиболее действенных способов приумножения национального богатства Донецкой Народной Республики является обеспечение рационального и экономного использования материальных ресурсов. С этой целью предполагается внедрять в строительство конструкций дорожных одежд материалы, обеспечивающие более длительный период эксплуатации автомобильной дороги до капитального ремонта.

5.1.1.4 Направленность проекта

- Экономия нефтяных дорожных битумов за счет использования до 30% технической серы.
- Долговечность отремонтированных участков покрытия нежестких дорожных одежд в 2 – 2,5 раза выше при использовании литых асфальтополимерсеробетонных смесей.

5.1.1.5 Степень новизны проекта

Приоритет разработок подтвержден патентом Украины № 82922. Преимущество предлагаемых решений, по сравнению с лучшими достижениями стран СНГ и мира, Германия, Франция и др. заключается в том, что при производстве асфальтобетонными заводами литых асфальтополимерсеробетонных смесей достигаются следующие эффекты: снижение энергоемкости производства смеси (температура производства 150 – 155°C против 215 – 230°C традиционных литых асфальтобетонных смесей); повышение долговечности слоев износа и отремонтированных карт дорожных одежд в 2 – 3 раза; продлевается дорожно-строительный сезон на 15 – 20 % и межремонтные сроки (20 – 25 лет).

Литые асфальтополимерсеробетонные смеси характеризуются следующими показателями :

- пористость минерального остова для щебеночных смесей, не более, % 20
- водонасыщение, % по объему, не более 1
- остаточная пористость, % по объему 1,5
- глубина погружения штампа для образцов из щебенистых смесей, мм 1-4
- предел прочности при сжатии при 50°C, МПа, не менее 0,8
- подвижность литой смеси при 150°C, мм, не менее 30

Горячие литые асфальтополимерсеробетонные смеси имеют температуру выпуска. 150 – 155°C, что позволяет укладывать их в покрытие при температуре окружающего воздуха до минус 10°C и перевозить к месту укладки с использованием кохеров КДМ-150 (изготавливаются в Украине), ОРД-1023 (изготавливаются в Российской Федерации). Это дает возможность продлить строительный сезон

дорожно-строительных организаций, использующих при ямочном ремонте нежестких одежд автомобильных дорог горячие асфальтополимерсеробетонные смеси на 20 %, снизить удельные капитальные вложения на 10 – 15 %.

Как следует из данных, приведенных в финансовом плане проекта, при первоначальных затратах в 24500000 рублей на реконструкцию АБЗ по производству литых асфальтополимерсеробетонных смесей рентабельность работы завода составит 102 %, а срок окупаемости – 3,1 года.

5.1.1.6. Научно-технический задел по проекту

При проведении ямочного ремонта нежестких покрытий автомобильных дорог в зоне стыка образуется макросистема, в которой можно выделить три основные подсистемы (рисунок 5.1.1): ремонтируемое покрытие (старый материал СМ), контактный слой (КС) и новый материал (НМ). Для данной системы справедлива структурная теория прочности асфальтобетона, согласно которой наибольшая прочность достигается при оптимальной структуре, при которой образуется максимальная упаковка твердой фазы при минимальной толщине пленок дисперсионной среды, выполняющей функции вяжущего. Так как проектируемый асфальтобетон дорожного покрытия имеет оптимальную структуру, а, следовательно, и максимальную для данного материала прочность, то прочность стыка карты должна быть равной прочности покрытия с ненарушенной структурой. Если же предел прочности в зоне стыка ниже предела прочности материала в карте, то появляется ослабленное сечение. Усилить это сечение можно за счет повышения времени релаксации напряжений сдвига при положительных температурах и уменьшения времени релаксации растягивающих температурно-механических напряжений асфальтобетонного покрытия в области отрицательных температур. Прочность клеевого соединения (контактный слой) между ремонтируемым и новым материалом обусловлена адгезионным взаимодействием склеиваемых поверхностей с клеевой прослойкой (контактный слой), а также когезионной прочностью этой прослойки и соединяемых материалов.



Рисунок 5.1.1 – Схема формирования макроструктуры в ремонтируемой карте асфальтобетона: С.М. – старый материал (ремонтируемый слой асфальтобетонного покрытия); К.С. – контактный слой; Н.М. – новый материал (литая смесь)

Известно, что когезия контактного слоя не должна превышать значение адгезии в системе С.М.– К.С.– Н.М. более четырех (5.1.1.)

$$\sigma_{\text{к(к.с.)}} < 4\sigma_{\text{А(н.м. и с.м.)}} \quad (5.1.1)$$

Для создания высокопрочного соединения необходимо присутствие в ремонтируемой смеси и на склеиваемых поверхностях старого и нового материалов полярных или способных поляризоваться групп и хорошее смачивание органическим вяжущим, находящихся в контактном слое, соединяемых поверхностей ремонтируемой карты.

На полноту смачивания влияют форма и размер углублений, и выступов на поверхности карты ремонтируемого покрытия.

Глубину h заполнения асфальтополимерсерным вяжущим определяют по формуле (5.1.2):

$$h = H[1 - \rho_v / \rho] \frac{1}{1 + (2\gamma_k / pR)} \quad (5.1.2)$$

где H – средняя глубина поры;

ρ_v – начальное давление воздуха в порах;

ρ – давление от укладываемой литой смеси;

R – средний радиус пор.

Исходя из этого, литые асфальтополимерсеробетонные смеси имеют ряд преимуществ по сравнению с уплотняемыми асфальтобетонами. Литые смеси имеют хорошую «приживаемость» к ремонтируемому покрытию. Ремонт проводится в короткие сроки с минимальным ограничением движения транспорта при неблагоприятных погодных условиях.

Долговечность отремонтированных способом ямочного ремонта покрытий нежестких дорожных одежд определяется факторами, приведенными в зависимостях (5.1.3 и 5.1.4).

$$D_c = f(R_c, F, K_{вд}, \tau_{сдв}, T_{стеклов.}, K_{стар.}, \tau), \quad (5.1.3)$$

$$R_c = f(R_{нм}, R_{кс}, R_{рН}) \quad (5.1.4)$$

где D_c – долговечность системы;

R_c – предел прочности при растяжении системы, МПа;

F – морозостойкость;

$K_{вд}$ – коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении; $\tau_{сдв}$ – предел прочности при сдвиге;

$T_{стеклов.}$ – трещиностойкость;

$K_{стар.}$ – коэффициент старения;

τ – время эксплуатации, лет;

$R_{нм}, R_{кс}, R_{рН}$ – предел прочности на растяжение при изгибе нового материала, контактного слоя и ремонтируемого покрытия.

5.1.1.7 Описание инновационного проекта

В результате выполнения проекта будет реконструирован асфальтобетонный завод, например, в ГП «Автодор» или в КП ДРСУ Донецкой Народной Республики. Определены температурно-временные режимы производства литых асфальтополимерсеробетонных смесей. Оптимизированы составы смесей. Изучены температурные режимы укладки литых асфальтополимерсеробетонных смесей в выбоины в неблагоприятных погодных условиях. Определены физико-механические свойства литых асфальтополимерсеробетонов.

5.1.1.8 Возможные области применения

Предназначено для производства литых смесей, укладываемых в ремонтируемые карты и строительства покрытий нежестких дорожной одежды автомобильных дорог.

5.1.1.9 Перспективы совершенствования проекта

Разработанные составы литых асфальтополимерсеробетонных смесей в перспективе целесообразно использовать для строительства долговечных покрытий автомобильных дорог.

Это позволит расширить температурный интервал укладки смесей, повысить плотность и длительную водостойкость покрытий автомобильных дорог, снизить температурную чувствительность механических свойств, повысить усталостную долговечность нежестких дорожных одежд.

5.1.2 ОЦЕНКА РЫНКА СБЫТА. КОНКУРЕНЦИЯ НА РЫНКЕ.

СТРАТЕГИЯ МАРКЕТИНГА

5.1.2.1 Форма реализации инновационного продукта

Литые асфальтополимерсеробетонные смеси целесообразно транспортировать к месту реализации кохерами КДМ-15, ОРД-1023, оборудованными лопастными мешалками с приводом от автономного дизельного двигателя с перемешиванием во время движения и на стоянках и поддержанием температуры смеси.

Приготовление битумполимерсерного вяжущего необходимо производить в смесительном оборудовании ДС-158, ДС-185, КДМ-206, КДМ-209 (завод «Кредмаш») Украина, САУ 160У, АСУ-100, СИ-601 и др. (Российская Федерация).

5.1.2.2 Анализ рынка инновационного продукта

Ежегодная потребность дорожно-строительных организаций Донецкой Народной Республике и Российской Федерации в асфальтополимерсеробетонных смесях составляет десятки тыс. тонн соответственно. Себестоимость одной тонны асфальтобетона колеблется в пределах 5000 – 6000 рублей (в ценах 2017 г.). Как показано в разделе 6.1. цену за одну тонну с учетом планируемого срока

окупаемости предприятия в течение 3,1 года целесообразно установить равной 7500 рублей. Это позволит заменить до 50 000 тыс. тонн в год традиционные асфальтобетонные смеси в дорожно-строительных организациях литыми асфальтополимерсеробетонными смесями.

5.1.2.3 Стратегия реализации инновационного продукта

Разработать «Рекомендации по производству и применению литых асфальтополимерсеробетонных смесей для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях» и согласовать их с дорожно-строительными организациями, например, в Донецкой Народной Республики и Российской Федерации.

5.1.2.4. Организация рекламы.

По инновационному проекту разработать рекламные буклеты.

5.1.2.5 Сервис и гарантия

Изготовитель гарантирует соответствие качества литых асфальтополимерсеробетонных смесей требованиям разработанного отраслевого документа при производстве, транспортировании и использовании.

5.1.3 ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ ПЛАН РАЗРАБОТКИ ПРОЕКТА И ПРОИЗВОДСТВА ИННОВАЦИОННОГО ПРОЕКТА

5.1.3.1 Состояние работ по проекту

- Разработаны теоретические принципы получения литых асфальтополимерсеробетонных смесей (100 %).
- Разработаны «Рекомендации по производству и применению литых бетонных смесей для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях» (100 %).
- Защищены права на интеллектуальную собственность ($k_{\text{now}} - h_{\text{ow}}$), патент Украины № 8922.
- Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

располагает квалифицированным персоналом и необходимой материально-технической базой для проведения исследований и сертификации литых асфальтополимерсеробетонных смесей в лаборатории испытания дорожно-строительных материалов.

5.1.3.2 Календарный план выполнения работ по проекту приведен в таблице 5.1.1

Таблица 5.1.1

Номер этапа	Наименование этапа	Срок выполнения		Исполнитель	Результат выполнения работы
		начало	окончание		
1.	Научно-исследовательские работы «Рекомендации по производству и применению литых асфальтополимерсеробетонных смесей для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд в неблагоприятных погодных условиях»	02.01.2018	30.06.2018	ГОУ ВПО ДонНАСА	Промежуточный отчет
2.	Проектно-изыскательские работы и подготовка проектно-сметной документации на реконструкцию асфальтобетонного завода	02.01.2018	30.06.2018	ГОУ ВПО ДонНАСА	Проектно-сметная документация
3.	Реконструкция АБЗ. Обучение персонала. Выпуск опытной партии. Сертификация продукции.	01.07.2018	31.10.2018	ГОУ ВПО ДонНАСА, АБЗ Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства	Реконструированный АБЗ

5.1.3.3 Организация производства инновационной продукции.

Приведены в разделе 5.4.1.1 и 5.6.1 настоящего инновационного проекта.

5.1.3.4 Поставка материалов, оборудования и др. по импорту для выполнения проекта и организации производства.

Необходимо отечественное оборудование и сырье.

5.1.4 ПРАВОВАЯ ОХРАНА

Правовая охрана инновационного продукта.

Приоритет разработок подтвержден патентом Украины №8922.

5.1.4.1 Сертификация инновационного проекта

Литые асфальтополимерсеробетонные смеси по показателям качества соответствуют требованиям ГОСТ Р54401-2011 «Асфальтобетон дорожный литой горячий» и ТУ 5718-001-53737504-03 «Смеси сероасфальтобетонные и литой сероасфальтобетон».

5.1.5 ФИНАНСОВЫЙ ПЛАН ПРОЕКТА

«Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности»

Задаемся производственной мощностью асфальтобетонного завода по выпуску литой асфальтополимерсеробетонной смеси 50 тыс. тонн в год (годовая потребность дорожно-строительной организации).

Режим работы АБЗ приведен в таблице 5.1.2.

**Таблица 5.1.2 – Режим работы асфальтобетонного завода по выпуску
литой асфальтополимерсеробетонной смеси**

Наименование цехов, отделений	Кол-во рабочих суток в году	Кол-во смен в сутки	Длительность рабочей смены	Годовой фонд работы оборудования, ч
1. Асфальто- смесительное отделение	176	2	8	2816
2. Отделение битумоварочных котлов	176	2	8	2816

Расчет выполнен для мелкозернистой литой асфальтополимерсеробетонной смеси ЛА15А следующего состава :

- щебень – 44 % мас.;
- отсев дробления щебня – 38 % мас.;
- минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. бутадиенметилстири-
рольным каучуком – 18 % мас.;
- битумополимерсерное вяжущее – 7,5 % мас. (нефтяной дорожный битум
БНД 40/60, БНД 60/90 – 100 м.ч. – СКМС-30 – 2 м.ч., – техническая сера 30 м.ч.).

.Определение потребности в ресурсах.

Годовая потребность :

- щебень Щ = $50000 \cdot 0,44 = 22000$ т;
- отсев дробления щебня ОЩ = $50000 \cdot 0,38 = 19000$ т;
- активированный минеральный порошок АМП – $50\,000 \cdot 0,18 = 9000$ т;
- нефтяной дорожный битум БНД 40/60, БНД 60/90, Б = $50000 \cdot 0,075 = 3750$ т.
- бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30_{год} = $50000 \cdot 0,0015 = 75$ т
- техническая сера Т.С._{год} = $50000 \cdot 0,0029 = 1150$ т
- электроэнергия Э_{год} = $800 \cdot 2816 = 2252800$ кВт·ч

Таблица 5.1.3 – Сводная таблица годовой потребности завода по
производству литых асфальтополимерсеробетонных смесей в материальных и
энергетических ресурсах

№ п/п	Показатель	Ед. изм.	Годовая	Суточная	Сменная	Часовая
1	Производственная мощность завода	т	50000	284	142	18
2.	СКМС-30	т	75	0,43	0,215	0,023
4.	Техническая сера	т	1150	6,5	5,75	0,47
5.	Битум	т	3750	21,3	10,7	1,33
6.	Щебень	т	22000	125	62,5	7,8
7.	Минеральный порошок	т	9000	511,4	255,7	32
8.	Отсев дробления щебня	т	19000	108	54	6,75
9.	Электроэнергия кВт·ч	т	2252800	12800	6400	800

Дополнительное технологическое оборудование, необходимое для организации производства литых асфальтополимерсеробетонных смесей приведено в таблице 5.1.4.

Таблица 5.1.4 – Оборудование для организации производства литых
асфальтополимерсеробетонных смесей

№ п.п.	Наименование оборудования	Кол- во	Тип, код, шифр	Ориенти- ровочная оптовая цена, руб. (на 2017 год)	Завод изготовитель
1.	Автоматизированная линия производства механоактивированног о минерального порошка	1	Автомол- 6050	5 200 000	Техприбор Российская Федерация, Тульская обл., г. Шекино, ул. Пирогова, д. 43

№ п.п.	Наименование оборудования	Кол- во	Тип, код, шифр	Ориенти- ровочная оптовая цена, руб. (на 2017 год)	Завод изготовитель
2.	Технологическая линия по производству битумополимерных вяжущих	1	ЭмБиКа МВ	5 000 000	Беларусь, 220075г. Минск, пр. Партизанский, 178 E- mail: embika.all.biz
3.	Термос-бункер для литого асфальта	4	HYDROG КА 4440	3 500 000 Σ14 000 000	РФ 125130, г.Москва, Старопетровский проезд, дом 7А, подъезд. 1 E-mail: info@kominvest/ru
Итого:				24 200 000	

**Таблица 5.1.5 – Виды работ для организации производства литых
асфальтополимерсеробетонных смесей**

№ п.п.	Наименование вида работ	Полная сметная стоимость, руб.	В т.ч. объемы строительно-монтажных работ, руб.
1.	Реконструкция асфальтобетонного завода	100 000	100 000
2.	Прочие работы и затраты	30 000	30 000
	Итого:	130 000	130 000

Калькуляция заводской себестоимости производства литых асфальто-полимерсеробетонных смесей (таблица 5.1.6).

Наименование продукции – литые асфальтополимерсеробетонные смеси.

Ед. изм. – 1 т.

Годовой выпуск – 50000 т.

**Таблица 5.1.6 – Себестоимость производства литых
асфальтополимерсеробетонных смесей**

№ п.п.	Наименование	На единицу готовой продукции	На годовой объем продукции	
		стоим. ед. руб.	кол-во	стоим. руб.
1	2	3	4	5
1	а) СКМС-30, т	150 000	75	11 250 000
	в) техническая сера, т	5 000	1 150	5 750 000
	г) битум, т	30 000	3 750	112 500 000
	д) отсев дробления щебня, т	2 600	19 000	49 400 000
	е) щебень, т	3 200	22 000	70 400 000
	ж) минеральный порошок, т	3 000	9 000	27 000 000
2	Электроэнергия, кВт·ч	1,4	2 252 800	3 153 920
3	Реконструкция асфальтобетонного завода			130 000
4	Основная заработная плата рабочих			3 000 000
5	Дополнительная заработная плата рабочих (20 % от ОЗП)			600 000
6	Отчисления на социальное страхование (37,5 ОЗП И ДЗП рабочих)			1 125 600
7	Расходы на содержание и эксплуатацию дополнительного оборудования (табл. 6)			5 992 580
8	Производственная себестоимость 1 т смеси			5 633
9	Внепроизводственные расходы (4 % от п. 8)			274
10	Полная себестоимость + 1 % инновационный фонд 1 т смеси			5 689

Себестоимость производства 1 т литой асфальтополимерсеробетонной смеси 5 689 рублей.

Определяем прибыль завода, исходя из договорной цены 1 т литой асфальтополимерсеробетонной смеси, устанавливая цену, например, 7 500 рублей за тонну.

$$\Pi = Ц - С = (7\,500 - 5\,689) \cdot 50\,000 = 90\,550\,000 \text{ руб.}$$

Ц – стоимость 1 тонны выпускаемой продукции;

С – себестоимость 1 т асфальтополимерсеробетонной смеси.

Таблица 5.1.7 – Смета расходов, связанных с содержанием и эксплуатацией дополнительного оборудования

№ п.п.	Наименование статей	Условия расчета	Сумма, руб.
1.	Амортизация производственного оборудования и транспортных средств	15 % от стоимости дополнительного технологического оборудования, стоимость которого составляет	3 630 000
2.	Текущий ремонт технологического оборудования и транспортных средств	50 % ст.п.1	1 811 500
3.	Возмещение износа малоценного и быстроизнашивающегося оборудования	до 300 руб. на каждого основного и вспомогательного рабочего	2 800
4.	Прочие расходы	10% от суммы предыдущих статей	544 780
		Всего:	5 992 580

Определяем рентабельность реконструированного завода

$$P = \frac{\Pi_{\text{пл}}}{\Phi_{\text{осн}} + H_{\text{об}}} 100\% = \frac{90550000}{13500000 + 80000000} \cdot 100\% = 100,2\%$$

где $\Phi_{\text{осн}}$ – среднегодовая стоимость основных производственных фондов (стоимость зданий и технологического оборудования);

$H_{\text{об}}$ – норматив оборотных средств (0,2 от стоимости годового объема произведенной продукции в оптовых ценах).

Определяем планируемый срок окупаемости предприятия

$$T = \frac{C_{\text{общ.}}}{\Pi_{\text{пл}}} = \frac{284450000}{90550000} \approx 3,1 \text{ года}.$$

5.2 Рекомендации по производству и применению модифицированных дорожных асфальтополимербетонов с комплексно-модифицированной структурой повышенной долговечности

ПРЕДИСЛОВИЕ

Погодно-климатические условия и интенсивные транспортные нагрузки приводят к накоплению необратимых деформаций. Характерными деформациями асфальтобетонных покрытий, эксплуатируемых в Донецкой Народной Республики области, являются: наплывы, колеи, усталостно-отраженные трещины. Это обусловлено высокой интенсивностью движения автотранспортных средств, достигающих более 15000 авт/сутки, а также большой доли в потоке большегрузных автомобилей, автомобильных поездов, автобусов. Нагрузки на ось колеса автомобилей достигают от 80 до 110 кН.

Расчетный срок службы покрытий магистральных асфальтобетонных дорог 1-а и 1-б технических категорий до капитального ремонта (10 – 12 лет) в условиях климата в Донецкой области и высокой грузонапряженности не выдерживаются. После пяти лет эксплуатации они нуждаются в капитальном ремонте.

Свойства асфальтобетонов при правильном подобранном минеральном составе определяются, прежде всего, качеством органического вяжущего и энергией взаимодействия на поверхности раздела фаз «битум – минеральный материал». Необходимо отметить, что вязкие нефтяные дорожные битумы, используемые в Украине и Российской Федерации для производства горячих асфальтобетонных смесей, характеризуются высокими температурами перехода в упруго-хрупкое состояние, невысокими температурами текучести, а также неудовлетворительными адгезионно-когезионными свойствами адсорбционно-сольватных слоев на поверхности минеральных материалов.

Одним из эффективных способов регулирования адгезионно-когезионных свойств органических вяжущих, обеспечивающих прочную связь на поверхности раздела фаз «нефтяной дорожный битум – минеральный материал», является комплексная модификация, как органического вяжущего, так и минеральных компонентов структурообразующих макро-, мезо- и микроструктуры асфальтобетонов, а именно одновременным воздействием на дисперсионную среду (смолисто-масляная часть битумов) нефтяного битума этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой и поверхности щебня, песка и

минерального порошка активацией их этиленглицидилакрилатом из раствора в углеводородах.

Модифицированные асфальтополимербетонные смеси обладают повышенной удобоукладываемостью и уплотняемостью в более широком диапазоне температур, чем горячие асфальтобетонные смеси (ДСТУ Б В 2.7-119:2011). Это позволяет увеличить дальность транспортирования асфальтополимербетонных смесей и расширить сроки строительного сезона на 20 – 30 %.

Разработанные составы модифицированных асфальтополимербетонов характеризуются более высокой атмосферостойкостью, сдвигоустойчивостью и усталостной долговечностью, чем асфальтобетоны, соответствующие требованиям ДСТУ Б В 2.7-119:2011.

В «Рекомендациях» изложены требования к материалам, параметрам режимов технологического процесса производства модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной макро-, мезо- и микроструктурой; указаны технологические режимы производства, укладки и уплотнения модифицированных асфальтополимербетонных смесей в верхние конструктивные слои дорожной одежды.

5.2.1 Общие положения

– Модифицированный асфальтополимербетон – это искусственный строительный материал, получаемый уплотнением (коэффициент уплотнения не менее $K_y = 0,99$), перемешанной до однородного состояния (коэффициент вариации однородности, найденный по содержанию ключевого компонента, должен быть не более, $K_e < 7 \%$) при температуре $150 - 160^\circ\text{C}$ смеси битумополимерного вяжущего (битум БНД 60/90 модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидиакрилата в комплексе с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2 % от мас.) и поверхностно активированных 0,7 % мас. этиленглицидиакрилата щебня, искусственного песка и минерального порошка.

– Этиленглицидиакрилат применяется в виде дисперсии гранул белого цвета диаметром $(1 - 3) \cdot 10^{-3}\text{м}$ и должен отвечать требованиям сертификата качества концерна – производителя «DUPON».

– Для производства битумополимерных вяжущих применяют нефтяные дорожные битумы марок БНД 40/60 и БНД 60/90, БНД 90/130, которые должны отвечать требованиям ДСТУ 4044-2001.

– Минеральные материалы, предназначенные для производства асфальтополимербетонных смесей, должны соответствовать требованиям ДСТУ Б В.2.7-75-98, ДСТУ Б В.2.7-32-92, ДСТУ Б В.2.7-121-2003. Зерновой состав минеральной части асфальтобетонных смесей должен соответствовать требованиям ДСТУ Б В.2.7-119:2011.

5.2.2 Технология производства асфальтополимербетонных смесей содержащих битум, модифицированный этиленглицидиакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой, минеральные материалы поверхностно-активированы этиленглицидиакрилатом

Для производства модифицированных асфальтополимербетонных смесей асфальтобетонный завод (АБЗ) дооборудуют технологическими линиями по производству битумополимерного вяжущего (БПВ) и поверхностно-активированного минерального порошка (рисунок 5.2.1). Щебень и искусственный песок поверхностно активируют в карьерах, производящих эти материалы.

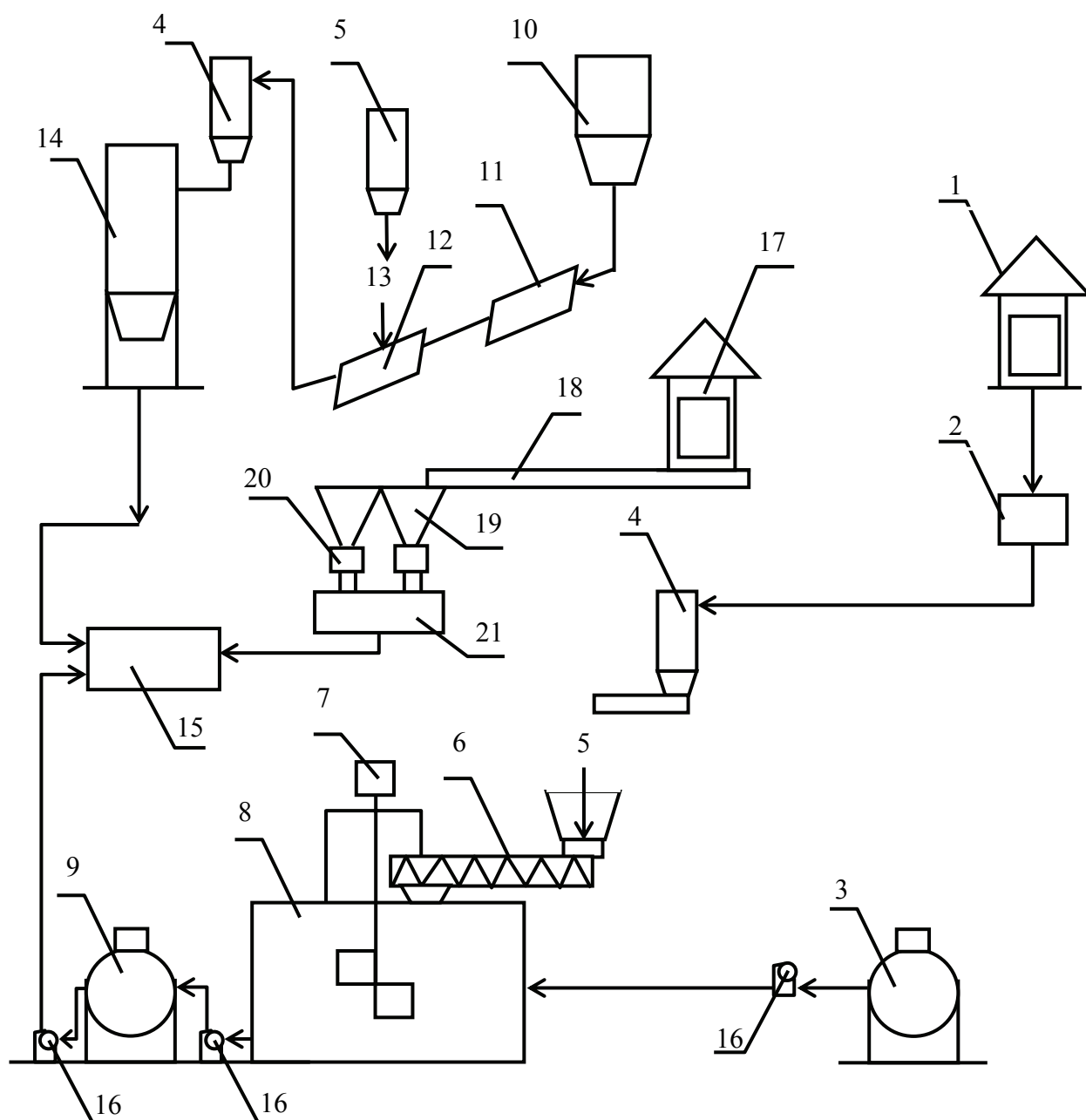


Рисунок 5.2.1 – Принципиальная технологическая схема производства комплессно-модифицированной асфальтополимербетонной смеси, которая содержит поверхностно-активированные щебень, песок, минеральный порошок и битумополимерное вяжущее: 1 – склад этиленглицидиакрилата; 2 – камерный насос; 3 – емкость с раствором полифосфорной кислоты ПФК-105; 4 – циклон; 5 – бункер для межоперационного хранения этиленглицидиакрилата; 6 – шнековый питатель; 7 – мешалка; 8 – битумоварочный котёл для приготовления битумополимерного вяжущего; 9 – расходный котёл битумополимерного вяжущего; 10 – бункер для межоперационного складирования известнякового песка; 11 – сушильный барабан; 12 – шаровая мельница; 13 – дозатор раствора этиленглицидиакрилата; 14 – силосный склад активированного минерального порошка; 15 – асфальтосмеситель; 16 – битумонасос; 17 – склад щебня и песка; 18 – ленточный конвейер; 19 – бункера межоперационного складирования щебня и песка; 20 – дозаторы; 21 – смеситель перемешивания щебня и песка с раствором этиленглицидиакрилата

При производстве БПВ завод дооборудуют закрытым складом для хранения в мешках гранулированного этиленглицидиакрилата (1), весовыми дозаторами для дозирования этиленглицидиакрилата (АВДу-425, АВДу-425Ф); шнековым питателем (6) для подачи терполимера в битумоварочный котел для производства битумополимерного вяжущего. Котел, например, Д-506, должен быть оборудован вертикально установленной мешалкой (7) пропеллерного или лопастного типов (мощность двигателя при емкости битумоварочного котла 12 – 15 т не менее 25 кВт). Параметры мешалки (число оборотов и геометрические размеры лопастей) должны обеспечивать турбулентность потока в месте введения полимера при температурах 160 – 165°C.

Рекомендуемое число оборотов (n) лопастной мешалки в месте введения полимера при длине (ℓ) лопастей мешалки следующие:

$$\begin{aligned} \ell = 0,2 \text{ м} \quad n = 300 \text{ об/мин}; \quad \ell = 0,3 \text{ м} \quad n = 140 \text{ об/мин}; \\ \ell = 0,4 \text{ м} \quad n = 100 \text{ об/мин}; \quad \ell = 0,5 \text{ м} \quad n = 60 \text{ об/мин}. \end{aligned}$$

Крышку котла дооборудуют небольшими герметично закрывающимися клапанами, служащими для замера уровня БПВ рейками и для отбора проб.

Технология производства БПВ заключается в следующем.

- Обезвоживание нефтяного дорожного битума при температуре 105 – 110 °C. Перекачивание битума в битумоварочный котел (8), оборудованный мешалкой.
- Подогрев битума до температуры 165 – 170°C. Введение раствора этиленглицидиакрилата в битум.
- Концентрация этиленглицидиакрилата в битуме должна быть 2,0 % по массе.
- Продолжительность перемешивания битумополимерного вяжущего при температуре 165 – 170°C один час.
- Введение в битумополимерное вяжущее полифосфорной кислоты ПФК-105 в количестве 0,2 % от массы битума по линии 3 – 16 – 1. Перемешивание композиции «битумополимерное вяжущее – полифосфорная кислота ПФК-105» 30 минут.
- Перекачивание битумополимерного вяжущего в расходный битумо-

варочный котел (9).

– При приготовлении поверхностно активированных минеральных порошков завод дооборудуют сушильным барабаном (11), мельницей (12), силосом для складирования активированного этиленглицидилакрилатом минерального порошка (14) (рисунок 5.2.1).

– Известняковый песок просушивается в сушильном барабане и подаётся в шаровую мельницу (12), в которой объединяется с активатором (массовая концентрация этиленглицидилакрилата на поверхности минерального порошка – 0,7 % мас.). В шаровой мельнице известняковый песок измельчается до требуемой тонкости помола (100 % частиц проходят сквозь сито №0071). Поверхностно-активированный минеральный порошок направляется в силос (14, рисунок 5.2.1).

Таблица 5.2.1 – Список оборудования необходимого для организации участка по производству активированных минеральных порошков

Наименование	Индекс	Кол-во	Завод-изготовитель
1. Мельница	СММ 206.3	1 шт. 50 т/ч	«Волгомехмаш»
2. Ленточный конвейер	ТК-11А (С-1002А)	1 шт.	Орловский завод строительных машин
3. Дозаторы	СБ-26А	3 шт. ВПП 39 т/ч НПП 7,5 т/ч	Киевский машзавод
4. Пневматический винтовой насос	ТА-14А (С-991А)	2 шт. 36 т/ч	Завод строительных машин (г. Санкт – Петербург)
5. Отсасывающий вентилятор	В-Ц-14-46-2	1 шт.	Крюковский вентиляторный завод
6. Элеватор ковшовый	СМЦ-130А	1 шт. 550 м ³ /ч	Тульский «Строймеханика»
7. Фильтр рукавный всасывающий	СМЦ-705	1 шт. 1250 – 1500 м/ч	Киевский машзавод
8. Расходные бункера, V = 5 м ³	Нестандартизированное оборудование	3 шт.	Тульский «Строймеханика»

5.2.3 Технические требования и область применения комплексно-модифицированных асфальтополимербетонов

– Модифицированные асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированными макро-, мезо- и микроструктурой с использованием реакционноспособного этиленглицидилакрилата и полифосфорной кислоты ПФК-105 и поверхностно-активированными этиленглицидилакрилатом минеральными материалами по показателям качества должны соответствовать требованиям для горячего асфальтобетона марки I (ДСТУ Б.В.2.7-119:2011).

– Асфальтополимербетонные смеси следует применять для устройства верхних слоев покрытий автомобильных дорог I-а – I-б технических категорий.

– Асфальтополимербетонные смеси приготавливаются только в асфальто-смесителях, оборудованных лопастными мешалками с принудительным перемешиванием (AMMANN GLOBAL 160 версии QUICK, ДС-168637 производительностью 160 т/ч, Кредмаш и др.), в соответствии с режимами перемешивания, применяемыми для горячих асфальтобетонных смесей. Температура нагрева минеральных материалов и битумополимерных вяжущих 150 – 155°C.

– Температура асфальтополимербетонных смесей при выпуске из смесителя должна быть в пределах 150 – 155 °C.

– Уплотнение асфальтополимербетонных смесей необходимо вести в интервале температур 70 – 140 °C.

5.2.4 Технический контроль

– Этиленглицидилакрилат, полифосфорная кислота и нефтяные дорожные битумы принимают по паспортным данным завода-поставщика.

– Качество минеральных материалов (щебня, песка и минерального порошка) должно соответствовать требованиям ДСТУ Б В.2.7-75-98, ДСТУ Б В.2.7-32-92, ДСТУ Б В.2.7-121-2003.

– Процесс приготовления битумополимерных вяжущих ведётся с осуществлением контроля за температурно-временным режимом производства и

концентрационными соотношениями «битум – этиленглицидилакрилат – полифосфорная кислота ПФК-105».

– Основными контрольными испытаниями модифицированных вяжущих являются определение пенетрации, растяжимости и эластичности при 0°C, температур размягчения и хрупкости.

– В процессе производства модифицированных этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетонных смесей контролируют: температуру нагрева минеральных материалов, температуру модифицированного органического вяжущего в котлах каждые 2 – 3 ч и температуру асфальтополимербетонных смесей.

– При устройстве покрытия проверяют температуру асфальтополимербетонной смеси в каждой машине, привозящей смесь на место укладки; толщину уложенного слоя; качество уплотнения и качество швов в местах сопряжения полос.

5.2.5 Требования по технике безопасности

При производстве и применении модифицированных этиленглицидил-акрилатом асфальтополимербетонных смесей должны соблюдаться требования, предусмотренные «Правилами техники безопасности при строительстве, ремонте и содержании автомобильных дорог» (М. : Минтранс РФ, Минтрансстрой. 1991. Дата актуализации 01.01.2009), а также НПАОП 26.30-1.04-03 «Правила охраны труда для работников асфальтобетонных заводов».

;

5.3 Опытнo-промышленное внедрение модифицированных асфальтобетонных смесей

5.3 Опытнo-промышленное внедрение модифицированных асфальтобетонных смесей

Для проверки результатов теоретических и экспериментальных исследований, отработки технологии производства асфальтополимербетонных смесей с использованием реакционноспособного термопласта Элвалой АМ, их укладки и уплотнения в конструктивные слои нежесткой дорожной одежды, изучения процессов формирования структуры дорожного покрытия и оценки его эксплуатационных свойств в октябре месяце 2006 года на асфальтобетонном заводе филиала Новоазовского автодора ООО ГАК «Автомобильные дороги Украины» дочернего предприятия Донецкий облавтодор было произведено 20 тонн битумополимерного вяжущего. Использован битум нефтяной дорожный с пенерацией $P_{25} = 142$ град., который модифицирован 2 % Элвалоя АМ при 165°C в течение двух часов в двадцатитонном битумоварочном котле, оснащенный вертикально установленной мешалкой (рисунок 5.3.1) с последующим введением в битумополимерное вяжущее 0,2 % от массы битума полифосфорной кислоты ПФК-105 и перемешивания в течение 20 минут.



Рисунок 5.3.1 – Общий вид битумоварочного котла, оснащенного диспергатором, для приготовления битумополимерного вяжущего с использованием терполимера Элвалой АМ на АБЗ филиала Новоазовского автодора ООО ГАК «Автомобильные дороги Украины» дочернего предприятия Донецкий облавтодор

Модифицированную асфальтобетонную смесь готовили в асфальтосмесителе принудительного действия Д-158 при температуре 160°C. Состав минеральной части (тип Б): щебень гранитный марки 1200 Тельмановского карьера фр. $(5 - 25) \cdot 10^{-3}$ м – 35 %; отсев гранитный Тельмановского карьера фр. $0,1 \cdot 10^{-3}$ м ... $10 \cdot 10^{-3}$ м – 58 %; известняковый минеральный порошок Докучаевской фабрики инертной пыли – 7 %; битумополимерное вяжущее сверх 100 % минеральной части – 5,4 %.

При транспортировании смеси на расстояние 5 км до участка строящейся дороги ее температура снизилась до 158°C. Укладку верхнего слоя асфальтобетонного покрытия толщиной $5 \cdot 10^{-2}$ м нежесткой дорожной одежды по существующему покрытию выполнено асфальтоукладчиком Д-150А (рисунок 5.3.2). После охлаждения смеси до температуры 120°C уплотняли семью проходами семитонного и двадцатью проходами десятитонного катка.



Рисунок 5.3.2 – Общий вид участка асфальтобетонного покрытия автомобильной дороги «подъезд к поселку Мангуш», построенного из асфальтополимербетонной смеси содержащей Элвалой АМ и полифосфорную кислоту ПФК-105

Практика строительства опытного участка показала, что асфальто-полимербетонные смеси, содержащие в своем составе нефтяной дорожный битум, который модифицирован комплексной добавкой (Элвалой АМ + ПФК-105) отличаются хорошей удобоукладываемостью и уплотняемостью. Результаты

испытаний образцов из вырубков из построенного опытного участка через одни сутки показали, что коэффициент уплотнения асфальтополимербетона $K_y = 0,99$. Физико-механические свойства асфальтополимербетона следующие: средняя плотность $\rho_0^a = 2405 \text{ кг/м}^3$, водонасыщение W , % от объема – 2,2; набухание, H , от объема – 0,4%; предел прочности при сжатии, МПа, при 0°C , $R_0 = 7,9$; при 20°C , $R_{20} = 3,4$; при 50°C , $R_{50} = 1,6$; коэффициент длительной водостойкости, $K_{\text{вд}} = 0,93$.

Наблюдения за построенным участком автомобильной дороги в течение 12 лет свидетельствуют о том, что асфальтополимербетонное покрытие находится в хорошем состоянии: деформации в виде волн, колеи, трещин отсутствуют. Применение асфальтополимербетонных смесей для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд повышает долговечность асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

Таким образом, по результатам исследований для ООО ГАК «Автомобильные дороги Украины» дочернего предприятия Донецкий облавтодор разработаны «Рекомендации по производству и применению асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой с использованием реакционно-способного термопласта Элвалой АМ».

На асфальтобетонном заводе филиала Новоазовского автодора ООО ГАК «Автомобильные дороги Украины» дочернего предприятия Донецкий облавтодор произведено 20 тонн битумополимерного вяжущего (битум модифицирован терполимером Элвалой АМ в комбинации с катализатором – полифосфорной кислотой ПФК-105).

С использованием битумополимерного вяжущего произведено 350 тонн асфальтополимербетонных смесей, которые уложены в верхний слой дорожной одежды на опытном участке автомобильной дороги «Подъезд к поселку Мангуш» длиной 400 м. Опыт строительства и эксплуатации экспериментального участка показал, что коэффициент уплотнения асфальто- полимербетона $K_y = 0,99$. По показателям качества асфальтополимербетона отвечают асфальтобетонам первой марки (ДСТУ Б.В.2.7-119:2011), что позволяет рекомендовать их для строительства скоростных участков автомобильных дорог I и II технических категорий.

ВЫВОДЫ

1. На основе методологии системного анализа предложенных физико-химических моделей модифицированных асфальтовяжущих веществ и асфальтобетонов с использованием экспериментально-статистического описания разработаны и реализованы новые научно-обоснованные технологические решения получения комплексно-модифицированных горячих, литых и щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей для устройства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности, способных противостоять колейности, усталостному разрушению, трещиностойкости и термоокислению, в результате комплексной модификации органических вяжущих полимерами термодинамически совместимыми с нефтяными дорожными битумами : бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 совместно с технической серой; этиленглицидилакрилат Элвалой АМ с катализатором структурирования надмолекулярных образований высокомолекулярных веществ – полифосфорной кислотой ПФК-105 и формированием в битуме пространственной полимерной сетки с расчетным количеством узлов и кинетически гибких цепей из макромолекул и надмолекулярных образований с одновременной поверхностной активацией олигомерами или полимерами минеральных материалов асфальтобетонных смесей, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие Донецкой Народной Республики..

2. С использованием экспериментально-статистического метода планирования эксперимента установлено, что оптимальная массовая концентрация бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 в битумах III структурно-реологического типа БНД 40/60, БНД 60/90 должна составлять 2 – 3 % мас., технической серы 25 – 30 % мас., а массовая концентрация СКМС-30 на поверхности минерального порошка 0,5 % мас. При данных концентрационных соотношениях формируется структурный слой модификатора, приводящий к усилению межмолекулярного взаимодействия на поверхности раздела фаз «битумополимерсерное вяжущее – поверхностно-активированный СКМС-30 минеральный порошок». Асфальтополимерсеробетонные

смеси отличаются повышенной удобоукладываемостью и уплотняемостью в диапазоне температур 60 – 130°C. Асфальтополимерсеробетоны характеризуются широким интервалом вязкоупругого поведения. Температура перехода в вязкотекучее состояние 75°C, устойчивость по Маршаллу 23 кН против 15 кН для традиционного горячего асфальтобетона. Они более долговечны, коэффициент старения при 75°C и ультрафиолетовом облучении после 2000 часов прогрева составляет $K_{ст} = 1,25$, для стандартного асфальтобетона $K_{ст} = 1,6$; коэффициент водостойкости после 90 суток водонасыщения $K_{вд} = 0,87$, коэффициент морозостойкости после 100 циклов, $F = 0,83$, для стандартного асфальтобетона $F = 0,41$.

3. С использованием метода планирования эксперимента оптимизирован состав асфальтополимерсерного вяжущего вещества литой асфальтополимерсеробетонной смеси оптимального состава (массовая концентрация поверхностно-активированного 0,5 % мас. СКМС-30 известнякового минерального порошка 17 – 18 % мас., битумополимерсерного вяжущего 8 – 9,5 % мас., что обеспечивает подвижность смеси при 150°C, ОК > 30 мм, глубину погружения штампа при 40°C, $h < 4$ мм. Для литого асфальтополимерсеробетона предел прочности при изгибе на растяжение при 0°C, $R_{изг} > 5,6$ МПа, коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении $K_{вд} = 1,0$, устойчивость по Маршаллу $P = 21$ кН, коэффициент морозостойкости после 100 циклов $F = 0,85$, коэффициент старения после 2000 часов прогрева в климатической камере ИП-I при температуре 75°C и ультрафиолетовом облучении $K_{ст} = 1,23$).

4. Установлены оптимальные концентрационные соотношения в системе «битум БНД 90/130 100 % мас. – этиленглицидилакрилат Элвалой АМ 1,5 – 2,5 % мас. – полифосфорная кислота ПФК-105 0,2 – 0,3 % мас.». При концентрации полимерсодержащего отхода производства эпоксидных смол 2 – 2,5 % мас. на поверхности шлама станций нейтрализации травильных растворов сталепроволочно-канатных заводов формируется оптимально-структурированный слой модификатора связанный межмолекулярными, водородными и донорно-акцепторными связями с поверхностью шлама. Модифицированные асфальтобетонные смеси характеризуются повышенной уплотняемостью в интервале 70 –

130°C, а асфальтополимербетон устойчивостью по Маршаллу 19 кН, коэффициентом длительной водостойкости $K_{\text{вд}} = 0,98$, коэффициентом морозостойкости после 100 циклов $F = 0,79$, пределом прочности при сжатии при 50°C $R_{50} = 1,7$ МПа.

5. Оптимизирован состав комплексно-модифицированного этиленглицидил-акрилатом горячего асфальтобетона, содержащего поверхностно-активированные 0,7 % мас. этиленглицидилакрилатом минеральные материалы (щебень, песок, минеральный порошок, мелкозернистый асфальтобетон тип Б) и модифицированный нефтяной дорожный битум (2% мас. этиленглицидилакрилата совместно с 0,2 % мас. полифосфорной кислоты). Комплексно-модифицированный этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетон характеризуется устойчивостью по Маршаллу, $P = 30$ кН; более высокой устойчивостью к формированию колеи, на 23 – 36% меньше, чем не модифицированные асфальтобетоны; водостойкостью после 90 суток водонасыщения – $K_{\text{вд}} = 0,91$; коэффициентом морозостойкости после 100 циклов $F = 0,88$, коэффициентом теплового старения после 2000 часов (температура прогрева 75°C при ультрафиолетовом облучении) $K_{\text{ст}} = 1,2$).

6. С использованием методов реологии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, хроматографии, дериватографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии доказано формирование адсорбционно-сольватных слоев комплексно-модифицированных органических вяжущих (битумополимерсерное вяжущее, нефтяной дорожный битум модифицированный этиленглицидил-акрилатом совместно с полифосфорной кислотой) на поверхности минерального порошка, активированного бутадиенметилстирольным каучуком или этиленглицидил-акрилатом, связанных химическими и межмолекулярными связями с поверхностью частиц активированного МП.

Структурно-упрочненный слой активатора на поверхности минерального порошка способствует усилению межмолекулярного взаимодействия в системе «БПВ – активированный МП» посредством взаимодействия сегментов пластифицированных надмолекулярных образований СКМС-30 и этиленглицидил-

акрилата с активными центрами аппретированной СКМС-30 (ПОЭС) поверхности минерального порошка.

7. Установлено, что в интервале температур от 20°C до минус 10°C усталостная долговечность асфальтобетонов с комплексно-модифицированной микроструктурой значительно выше, в сравнении со стандартными асфальтобетонами. Повышение усталостной долговечности в 1,5 – 2 раза наблюдается у асфальтобетона, в котором битум модифицирован 2,0 % мас. этиленглицидилакрилата марки Элвалой АМ+0,2 % мас. ПФК-105, а минеральные материалы поверхностно-активированы 0,7 % мас. этиленглицидилакрилата и в 1,1 – 1,5 раза у комплексно-модифицированного асфальтобетона, в котором битум модифицирован 2,0 % мас. бутадиенметилстирольным каучуком СКМС-30 + 30 % технической серы, минеральный порошок поверхностно активирован 0,5 % мас. СКМС-30. Наибольшей усталостной долговечностью в условиях агрессивных химических сред (5 %-ный) раствор соляной кислоты (HCl) характеризуется литой асфальтополимерсеробетон.

8. Разработаны технологии, обеспечивающие охрану окружающей среды и низкую энергоемкость процесса производства, укладки и уплотнения комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей с использованием техногенного сырья. Результаты исследований вошли в нормативные документы: инновационный проект «Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности» (Министерство строительства и ЖКХ Донецкой Народной Республики). Ожидаемый экономический эффект от внедрения 50 тысяч тонн литых асфальтополимерсеробетонных смесей составит в ценах 2017 года 90550000 рос. руб. При разработке ДСТУ Б В.2.7-119:2011 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон дорожный и аэродромный. Технические условия». Для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по производству и применению модифицированных асфальтобетонов повышенной усталостной долговечности». Для ГП «АВТОДОР» разработаны «Рекомендации по производству асфальтобетонных смесей модифицированных этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105». На асфальтобетонном заводе

Новоазовского автодора (участок №4) ГП «АВТОДОР» приготовлено 350 тонн асфальтополимербетонных смесей, которые содержат в своем составе битум, модифицированный 2,5 % этиленглицидиакрилата и 0,2 % ПФК-105.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бахрах Г. С. Модель оценки срока службы дорожной одежды нежесткого типа // Наука и техника в дорожной отрасли [Текст] / Г. С. Бахрах. – РФ : Москва, 2013. – №3. – С. 35 – 41.
2. Ремонт и содержание автомобильных дорог: Справочник инженера-строителя [Текст] / [А. П. Васильев, В. И. Баловнев, М. Б. Корсунский и др.] Под ред. А.П. Васильева. – М. : Транспорт, 1989. – 237 с.
3. Дорожный асфальтобетон [Текст] / [Л. Б. Гезенцев, Н. В. Горелышев, А. М. Богуславский, И. В. Королёв]. – М. : Транспорт, 1985. – 350 с.
4. Золотарев В. А. Перспективы повышения долговечности асфальтобетона [Текст] / В. А. Золотарев // Автомобильный транспорт и дорожное хозяйство на рубеже 3-го тысячелетия. – Харьков : ХНАДУ, 2000. – С. 58 – 51.
5. Радовский Б. С. Проблема решения долговечности дорожных одежд и методы ее решения в США [Текст] / Б. С. Радовский // Дорожная техника, 2006. – С. 68 – 81.
6. Илиополов С. К. Динамика дорожных конструкций [Текст] / С. К. Илиополов, М. Г. Селезнев, Е. В. Углова – Ростов-на-Дону : Ростовский гос. строит. ун-т, 2002. – 258 с.
7. Золотарев В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев – Харьков : Вища школа, 1977. – 116 с.
8. Руденский А. В. Дорожные асфальтобетонные покрытия [Текст] / А. В. Руденский. – М.: Транспорт, 1992. – 254 с.
9. Гуц В. Т. XX Всесвітній дорожній конгрес – основні підсумки : [Текст] / В. Т. Гуц // Автошляховик України, 1995. – №4. – С. 34 – 37.
10. Калгин Ю. И. Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов : монография [Текст] / Ю. И. Калгин. – Воронеж : из-во Воронежский гос. архитектурно-строит. ун-т, 2006. – 272 с.
11. Gordillo Garcia I. Las emulsiones de bitum u las mezclas en frio Espana: [Текст] / Gordillo Garcia // Carreteras, 1984. – № 13. – P. 47 – 50.
12. Рыбьев И. А. Асфальтовые бетоны : [Текст] / И. А. Рыбьев // М.: Высшая шк.,

1969. – 399 с.

13. Ковалев Я. Н. Активационно-технологическая механика дорожного асфальтобетона : [Текст] / Я. Н. Ковалев. – Минск : Высшая шк., 1990. – 180 с.

14. Богуславский А. М. Основы реологии асфальтобетона : [Текст] / А. М. Богуславский, Л. А. Богуславский. – М. : Высшая шк., 1972. – 200 с.

15. Прочность и долговечность асфальтобетона [Текст] / Под ред. Ладыгина Б. И. и Яцевича И. К. – Минск : Наука и техника, 1972. – 288 с.

16. Руденская И. М. Реологические свойства битумоминеральных смесей [Текст] / И. М. Руденская, А. В. Руденский. – М. : Высшая шк, 1971. – 131 с.

17. Бонченко Г. А. Асфальтобетон : сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером [Текст] / Г. А. Бонченко. – М.: Машиностроение, 1994. – 176 с.

18. Смирнов А. В. Динамика дорожных одежд автомобильных дорог [Текст] / М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. Сиб. автомоб.-дор. ин-т им. В. В. Куйбышева. – Омск : Зап.-Сиб. кн. изд-во. Ом. отд-ние, 1975. – 183 с.

19. Золотарев В. А. Влияние консистенции модифицированного битума и содержания щебня на сдвигоустойчивость асфальтополимербетонных [Текст] / В. А. Золотарев, С. А. Чугуенко // Автошляховик України, 2005. – №1(183). – С. 29 – 34.

20. Иванов Н. Н. Прочность и устойчивость покрытий из смесей каменных материалов с органическими вяжущими [Текст] / Иванов Н. Н. // Труды Московского автомобильно-дорожного института, 1956. – Вып. 18. – С. 61 – 74.

21. Гоглидзе В. М. Асфальтобетон в условиях жаркого климата [Текст] / В. М. Гоглидзе // Труды научно-технической конференции ГПИ, Тбилиси, 1970. – Вып. 13. – С. 54 – 60.

22. Захаров В. А. Сдвигоустойчивость черных дорожных покрытий [Текст] / В. А. Захаров, А. А. Калерт // Автомобильные дороги, 1967. – №7. – С. 16-17.

23. Горелышев Н. В. Асфальтобетонные смеси с уменьшенным содержанием битума [Текст] / Н. В. Горелышев, К. Я. Лобзова // Автомобильные дороги, 1978. – №4. – С. 4 – 6.

24. ВБН В.2.3-218-186-2004. Дорожній одяг нежорсткого типу [Текст]. Дорожня

служба автомобільних доріг України. – Київ, 2004. – 176 с.

25. Золотарьов В. О. Проблема зсувостійкості асфальтобетонів потребує поглиблених консолідованих досліджень [Текст] / В. О. Золотарьов // Автошляховик України, 2005. – №3. – С. 26 – 28.

26. Сахаров П. В. Способы проектирования асфальтобетонных смесей [Текст] / П. В. Сахаров // Транспорт и дороги города, 1935. – Вып.12. – С. 22 – 26.

27. Лысихина А. И. Дорожные покрытия и основания с применением битумов и дегтей [Текст] / А. И. Лысихина. – М. : Автотрансиздат, 1962. – 360с.

28. Ким А. Х. Расчет напряженно-деформированного состояния асфальтобетонного дорожного покрытия [Текст] / А. Х. Ким, И. И. Леонович // Теоретическая и прикладная механика. – Минск, 1975. – С. 3 – 9.

29. Fitzgerald J.E, Vakili T. Nonlinear characterization at sand-asphalt concrete by means of permanent memory [Текст] / J.E Fitzgerald, T. Vakili // Norms. proc. Of the SESA. – 1973. – Vol XXX. – №2. – P. 504 – 510..

30. Носов В. П. Увеличение сроков службы дорожных одежд – стратегическая задача дорожной науки [Текст] / В. П. Носов // Автомобильные дороги, 2006. – №12. С. 81 – 86.

31. Gershkoff D.R. Influence des caractéristiques du asphalte roulé exécuté à chaud : [Текст] / D.R. Gershkoff // Congrès Euraspalt et Eurobitume E.E. – Strasbourg. – 1996. – P. 5 – 150.

32. Ганжела Д. И. К вопросу устойчивости асфальтовых бетонов при высоких температурах [Текст] / Д. И. Ганжела // Труды МАДИ. – М. : Автотрансиздат, 1958. Вып. 22. – С. 30 – 37.

33. Соколов Ю.В. К вопросу оценки сдвигоустойчивости асфальтобетона [Текст] / Ю.В. Соколов, Л.С. Губач // Труды Тюменского индустриального института, Тюмень, 1969. – Вып. 10. – С. 35 – 40.

34. Почапский Н. Ф. Исследование прочности асфальтобетона в зависимости от минеральных составляющих [Текст] / Н. Ф. Почапский // Труды Харьковского автомобильно-дорожного института, 1961. – Вып. 26. – С.46 – 49.

35. Алиев А. М. Исследование сдвигоустойчивости асфальтобетонов при высоких

температурах [Текст] / А. М. Алиев // Повышение качества асфальтобетона. – М. : СоюзДорНИИ, 1975. – С. 119 – 124.

36. Anderson D. Programme SHRD. Méthodes d'essai et spécification des liants : [Текст] / D. Anderson // Revue Général des Routeset desaerodromes. – 1994. – №714. – P. 49 – 52.

37. Золотарев В. А. Как оценить сдвигоустойчивость [Текст] / В. А. Золотарев // Автомобильные дороги, 2009. – №12 (937). – С. 51 – 54.

38. Волков М. И. Структурообразование и взаимосвязь структур в асфальтобетоне [Текст] / / М. И. Волков, И. В. Королев // Балашиха, изд. СоюздорНИИ, 1968. – С. 38 – 47.

39. Sulphur-asphalt technologies near commercialization : [Текст] // Sulphur Res. And development. – 1978. – P. 6 – 8.

40. Sulphur has a growing role in a road construction : [Текст] // World construction. – 1987. – №314. – P. 30 – 322.

41. Асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / [В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар] // «Наука и техника в дорожной отрасли»: Международный научно-технический журнал. – Российская Федерация : Москва, ЗАО «Издательство «Дороги», 2013 (66), №3. – С. 35 – 41.

42. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства [Текст] / [Л. М. Гохман, Е. И. Гурарий, А. Р. Давыдова, К. И. Давыдова] // М. – Государственная служба дорожного хозяйства Министерства транспорта Российской Федерации. – Информавтодор, 2002. – Вып. 4. – 112 с.

43. Яркимбаев М. Г. Изучение модификации дорожных битумов полимерными продуктами [Текст] / М. Г. Яркимбаев, А. А. Липатов, В. Г. Хозин // Известия вузов: Строительство и архитектура, 1972. – № 12. – С. 175 – 177.

44. Novak J. Revêtements avec liants hydrocarbonés modifiés aux polymères pour routes à grand débit [Текст] / J. Novak // Route et trafic. – 1979. – V 65. – №10 – P. 384 – 388

45. Love G.D. Sulphur-paving material of the future : [Текст] / G.D. Love // Sulphur. –

1980. – № 150. – Р. – 104 – 106.

46. Les liants modifiés, les liants avec additives et les bitumes speciaux – AIPCR/PIARC [Текст]. – Comite technique C8 (08/05B) // ROUTES-ROALS. – 1999 – № 303 – Р. 127.

47. Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / [С. К. Илиополов, И. В. Мардиросова, Е. В. Углова, О. К. Безродный] // Ростов-на-Дону: Министерство образования и науки России, 2003. – 428 с.

48. Платонов А. П. Полимерные материалы в дорожном строительстве [Текст] / А. П. Платонов. – М. : Транспорт, 1994. – 280 с.

49. Гезенцвей Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов [Текст] / Л. Б. Гезенцвей. – М. : Стройиздат, 1971. – 256 с.

50. Сотникова В. Н. Обобщение опыта производства и применения активированных минеральных порошков и асфальтобетонов [Текст] / В. Н. Сотникова // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов. Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 24 – 31.

51. Маркина Г. Я. Использование полимеров для модификации минеральных порошков [Текст] / Г. Я. Маркина // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных порошков. Труды СоюзДорНИИ. – М. , 1978. – С. 100 – 108.

52. Слепая Б. М. Модифицирование минеральных порошков латексами и дисперсиями резины [Текст] / Б. М. Слепая // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов. Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 92 – 96.

53. Толстая С. Н. Адсорбционное взаимодействие поверхностно-активных веществ и полимеров на поверхности дисперсных наполнителей и механизации их активации [Текст] / С. Н. Толстая // Успехи коллоидной химии. – М. : Наука, 1973. – С. 339 – 340.

54. Теоретико-экспериментальные принципы получения дорожных бетонов на органических вяжущих повышенной долговечности с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / [В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, Е. Э.

Самойлова, Ахмед Талиб Мутташар и др.] // Вестник ДонНАСА: сб. науч. трудов. – Макеевка: ДонНАСА, 2012. – Вып. 1(93). – С. 25 – 40.

55. Смирнов А. В. Теоретические и экспериментальные исследования работоспособности нежестких дорожных одежд: дис. на соиск. науч. степ. доктора технических наук : 05.23.11 / Моск. автомобил.-дорож. ин-т. – Омск, 1989. – 376 с.

56. Бахрах Г. С. Расчет усиления дорожных одежд нежесткого типа по критерию усталостного растрескивания [Текст] / Г. С. Бахрах // Наука и техника в дорожной отрасли. – М. : 1999. – №2. – С. 32 – 34.

57. Радовский Б. С. Экспериментальные исследования напряженно-деформационного состояния покрытий автомобильных дорог как слоистого вязкоупругого основания при подвижной нагрузке : [Текст] / Б. С. Радовский // Прикладная механика, 1980. – Т.16. – №4. – С. 131 – 135.

58. Салль А. О. Механические свойства асфальтобетона при изгибе кратковременными нагрузками [Текст] / А. О. Салль // Труды СоюзДорНИИ: сборник. – М. : СоюзДорНИИ, Вып. 34 : Исследования органических вяжущих материалов и битумоминеральных смесей для дорожного строительства, 1969. – С. 102 – 115.

59. Chaussées à longue durée de vie en cas de réussite : [Текст] / Rapport du Comité Technsque 4.3 sur Chaussées Routiers AIPCR, 2007. – P. 33 – 37.

60. Смирнов В.М. Определение усталостной прочности материалов монолитных слоев дорожных одежд [Текст] / В.М. Смирнов // Труды СоюзДорНИИ. – М. : Транспорт, 1990. – С. 110 – 115.

61. Углова Е. В. Расчет усталостной долговечности асфальтобетонных покрытий. Учебное пособие [Текст] / Е. В. Углова, О. В. Дровлева. – Ростов-на-Дону : Ростовский государственный строительный университет, 2008. – 104 с.

62. Кривисский А. М. Конструирование и расчет нежестких дорожных одежд по местному предельному равновесию [Текст] / А. М. Кривисский. – М. : Авто-трансиздат, 1963. – 75 с.

63. Бахрах Г. С. Усталостное разрушение асфальтобетонных покрытий и пути замедления этого процесса [Текст] / Г. С. Бахрах // Строительство и эксплуатация автомобильных дорог : Экспресс-информация ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1980. –

Вып. 9. – 40 с.

64. Углова Е. В. Моделирование динамического воздействия транспортных средств на дорожные конструкции эксплуатируемых автодорог с учетом неровностей дорожного покрытия [Текст] / Е. В. Углова, Д. А. Николаенко, А. Ю. Дроздов. – Дальний Восток : Автомобильные дороги, безопасность движения. Хабаровск, 2004. – Вып. 4. – С. 54 – 60.

65. Кизима С.С. Основи експлуатації автомобільних доріг [Текст] / С. С. Кизима. – К.: МОН України, НТУ, 2002. – 232с.

66. Радовский Б. С. Влияние содержания вяжущего на выносливость битумно-минерального слоя при изгибе [Текст] / Б. С. Радовский. – Проблемы механики дорожно-строительных материалов и дорожных одежд. Избранные труды. – К. : ООО Полиграф Консалтинг, 2003. – С. 91 – 94.

67. Бахрах Г. С. Сопоставительная модель оценки срока службы дорожных одежд нежесткого типа по критерию усталостного растрескивания при их конструировании [Текст] / Г. С. Бахрах // Тр. ГП РосдорНИИ. – М. : 1998. – Вып. 9. – С. 51 – 59.

68. Бахрах Г. С. Проектирование нежестких дорожных одежд по критерию усталостного растрескивания [Текст] / Г. С. Бахрах // Наука и техника в дорожной отрасли, 2008. – №2. – С. 51 – 59.

69. Салль А. О. Особенности изгиба асфальтобетонного покрытия при кратковременных нагрузках [Текст] / А. О. Салль // Труды СоюзДорНИИ: сборник. – М. : СоюзДорНИИ, 1965. – Вып. 3. – С. 19 – 26.

70. Калашникова Т. Н. Прочностные и деформативные характеристики песчаного асфальтобетона при воздействии повторных нагрузок [Текст] / Т. Н. Калашникова // Труды ГипродорНИИ. – М. : 1970. – Вып. 1. – С. 61 – 68.

71. Рекомендации по обеспечению структурной устойчивости асфальтобетона в условиях современных транспортных нагрузок : ДМД 02191.3.005-2008. – Введ. 01.02.2009. – Минск : Минтранс, 2009. – 12 с.

72. Базжин Л. И. Корреляционные математические модели сдвигоустойчивости асфальтового бетона [Текст] / Л. И. Базжин, А. Г. Доля // Вестник ДонГАСА : сб.

науч. трудов. – Макеевка, 2004. – Вып. 1(43). – Т. 2. – С. 41 – 44.

73. Кривисский А. М. Принципы назначения конструкций одежд нежесткого дорожного типа на магистральных автомобильных дорогах : дис. .. д-ра тех. наук / А. М. Кривисский – Ленинград, 1962. – 420 с.

74. Меренцова Г. С. Улучшение эксплуатационных свойств асфальтобетонных покрытий асфальтобетонных дорог [Текст] / Г. С. Меренцова, М. В. Чуб // Ползуновский вестник, 2011. – № 1. – С. 282 – 285.

75. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів: підручник для студентів вищих навчальних закладів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов; під редакцією д.т.н. В. І. Братчуна. – Макіївка-Харків : ДонНАБА, ХНАДУ, 2013. – 338 с. ISBN 5-7763-0351-6.

76. Соколов Б. Ф., Моделирование эксплуатационно-климатических воздействий на асфальтобетон [Текст] / Б. Ф. Соколов, С. М. Маслов. – Воронеж : Издательство Воронежского университета, 1987. – 103 с.

77. Носков В. И. Исследование устойчивости асфальтобетона при статическом и циклическом нагружении с различным режимом в условиях повышенных температур [Текст] : Автореф. дис ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Сиб АДИ – Омск, 1974. – 24 с.

78. Радовский Б. С. Проектирование дорожных одежд для большегрузных автомобилей [Текст] / Б. С. Радовский, А. С. Супрун, И. И. Казаков – К. : Будівельник, 1989. – 168 с.

79. Расчетные характеристики асфальтобетонов применительно к ВСН 46 – 72 [Текст] / [А. О. Салль, В. А. Золотарев, Б. С. Радовский, Э. Б. Ивлев] // Автомобильные дороги, 1977. – №5. – С. 28 – 30.

80. Руденский А. В. О закономерностях усталостного разрушения дорожных одежд [Текст] / А. В. Руденский, Б. С. Радовский, С. В. Коновалов // Тр. ГипродорНИИ, 1973. – Вып. 7. – С. 9 – 13.

81. Weise K. H. Die Anwendung der Bruchmechanik zur Beschreibung des Ermüdungsverhaltens von Gubassphaltpfököpern : [Текст] / K. H. Weise // Die Strasse. – 1980. – 31 с.

82. Ramsamooj D. V. Fatigue cracking of asphalt pavements : [Текст] / D. V. Ramsamooj // Transp. Res. Rec., 1980. – №756. – P. 43 – 48.
83. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд [Текст] / [В. В. Мозговой, А. Е. Мерзликин, Л. А. Мозговая и др.] // Дорожная техника, 2007. – С. 126 – 139.
84. Золотарьов В. О. Сучасні можливості отримання асфальтобетону високої якості : [Текст] / В. О. Золотарьов, В. Н. Губарєв // Дорожня галузь України, 2010. – №6. – С. 66 – 70.
85. Ефремов С. В. Влияние степени уплотнения асфальтобетонов, работающих в условиях действия агрессивных сред на их долговечность [Текст] / С. В. Ефремов. // Вісник Харківського автомобільно-дорожнього університету : зб. наук праць / ХНАДУ : Харків, 2008. – Вип. 40. – С. 102 – 108.
86. Ефремов С. В. Роль температурного фактора в процессе разрушения асфальтобетона под совместным воздействием механических нагрузок и агрессивных сред [Текст] / С. В. Ефремов // Вестник ДонНАСА : сб. науч. трудов. – Макеевка: ДонНАСА, 2012. – Вып. 1(93). – С. 104 – 109.
87. Инструкция по проектированию дорожных одежд нежесткого типа : [Текст] – ВСН 46-83. – М.: Транспорт, 1985. – 157 с.
88. Золотарев В. А. Долговечность асфальтобетона при совместном действии нагрузок и агрессивных сред [Текст] / В. А. Золотарев // Дорожная техника, 2011. – С. 30 – 39.
89. Золотарьов В. О. Дорожні одяги великої тривалості життя [Текст] / В. О. Золотарьов // Дорожня галузь України, 2012. – №7. – С. 30 – 39.
90. ОДН 218.046-01 Проектирование нежестких дорожных одежд : [Текст] (взамен ВСН 46 – 83). – Росавтодор. – М. : Информавтодор, 2001. – 61 с.
91. ДБН В.2.3-4:2007. Споруди транспорту. Автомобільні дороги. Частина 1. Проектування. Частина II. Будівництво [Текст]. Чинні від 01.07.2007. – К. : Держбуд України, 2007. – 87 с.
92. Гельфанд С. И. Устойчивость асфальтобетона в зависимости от климатических факторов [Текст] / С. И. Гельфанд // М. : Автотрансиздат, 1957. – 16 с.

93. Рокас Ю.С. Проблемы и пути повышения долговечности дорожных одежд [Текст] / Ю.С. Рокас // Вильнюс: ЛитНИИТИ, Бел НИИТИ, 1979. – 52 с.
94. Бутова В. В. Исследование старения горячего и теплого асфальтобетона [Текст] : Автореф. дис ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. В. Бутова – Харьков, 1971. – 18 с.
95. Шестеркин В. Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1973. – №8. – С. 133 – 136.
96. Бахрах Г. С. Старение асфальтобетонных покрытий и пути его замедления [Текст] / Г. С. Бахрах // Труды ГипродорНИИ. М. : 1974. – Вып. 9. – С. 84 – 96.
97. Базжин Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона [Текст] : Автореф. дис... на соискание научн. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / Л. И. Базжин – Харьков, ХАДИ, 1974. – 24 с.
98. Шестеркин В. Д. Роль полимеризационных процессов битума в старении асфальтобетонных дорожных покрытий [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1976. – №7. – С. 129 – 133.
99. Печеный Б. Г. Исследование механизма старения битумов в эксплуатационных условиях [Текст] / Б. Г. Печеный, Л. А. Ахметова // Труды БашНИИ НП : сб. Уфа, 1976. – №5. – С. 96 – 100.
100. Печеный Б. Г. Долговечность битумных и битумоминеральных покрытий [Текст] / Б. Г. Печеный // М. : Стройиздат, 1981. – 134 с.
101. Таращанский Е. Г. Учитывать изменение свойств асфальтобетонов во времени [Текст] / Е. Г. Таращанский, В. Д. Голдина // Автомобильные дороги, 1983. – №6. – С. 14 – 15.
102. Руденский А. В. Определение расчетных значений модуля упругости асфальтобетона по результатам экспериментального определения фактических значений модуля упругости [Текст] / А. В. Руденский // Дороги и мосты. – М. : РосдорНИИ, 2010, №23. – С. 222 – 227.
103. Руденская И. М. Состав, структура и физико-механические свойства

нефтяных дорожных битумов [Текст] / И. М. Руденская, А. В. Руденский // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2017. – Вып. 79. – С. 17 – 21.

104. Братчун В. И. О некоторых закономерностях старения бетонных смесей и бетонов на органических вяжущих на примере дегтебетонов [Текст] / В. И. Братчун, Д. В. Гуляк, В. Л. Беспалов // Вісник Харківського автомобільно-дорожнього університету: зб. наук праць / ХНАДУ : Харків, 2008. – Вып. 40. – С. 59 – 64.

105. Братчун В. И. О факторах и этапах старения дегтебетонных смесей и дорожных дегтебетонов [Текст] / В. И. Братчун, Д. В. Гуляк, В. Л. Беспалов // Современные проблемы строительства, 2009 : Ежегодный науч.-техн. сб. №7. – Донецк: Донецкий ПромстройНИИпроект, 2009 (12). – С. 179 – 185.

106. Особенности реологического поведения состаренных битумов [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, А. А. Стукалов, В. Л. Беспалов и др. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : зб. наук праць «Сучасні будівельні матеріали». – МОН України : Макіївка, ДонНАБА, 2013-1 (99):. – С. 84 – 92.

107. Колбановская А. С. Дорожные битумы : [Текст] : / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.

108. Гегелия Д. И. Закономерности изменения некоторых расчетных параметров асфальтобетона при длительном воздействии воды и знакопеременных температур [Текст] / Д. И. Гегелия // Совершенствование технологии строительства асфальтобетонных и других черных покрытий // Труды СоюздорНИИ. – М. : 1981. – С. 67 – 76.

109. Жданюк В. К. Структуроутворення у контактній зоні, як основа формування водостійкості асфальтобетонів [Текст] Афтореф. дис. на соискание научн. степени докт. техн. наук: спец. 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. К. Жданюк – Харків, 2000. – 24 с.

110. Гончаренко В. И. Динамическая и термическая усталость дорожного асфальтобетона [Текст] : Афтореф. дис. ... на соискание научн. степени канд. техн. наук : спец. 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. И. Гончаренко – Харьков, 1983. – 23 с.

111. Углова Е. В. Усталостная долговечность эксплуатируемых асфальтобетонных покрытий [Текст] / Е. В. Углова, С. К. Илиополов, М. Г. Селезнев. – Ростов-на Дону: РГСУ, 2009. – 244 с.
112. Иваньски М. Асфальтобетон как композиционный материал с нанодисперсными и полимерными материалами [Текст] / М. Иваньски, Н. Б. Урьев // Под общ. ред. д.х.н. Н. Б. Урьева. – М. : Техполиграфцентр, 2007. – 668 с.
113. Космин А. В. Исследование старения асфальтовяжущих с активированными минеральными порошками [Текст] / А. В. Космин // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1981. – №2. – С. 74 – 76.
114. Ковалев Я. Н. Применение минеральных порошков из кислых горных пород в асфальтобетоне : [Текст] / Я. Н.Ковалев, А. В. Бусел // Автомобильный транспорт и дороги : Минск, Высшая шк., 1982. – Вып. 9. – С. 110 – 113.
115. Почапський М. Ф. Будівельні матеріали з відходів промисловості Донбасу [Текст] / М. Ф. Почапський, У. Т. Зінов, Р. А. Немировський. – Донецьк : Донбас, 1968. – 80 с.
116. Духовний І. З. Сучасні вимоги до мінерального порошку для виробництва асфальтобетонних сумішей [Текст] / І. З. Духовний, Т. М. Протопопова // Автошляховик України, 2005. – №1. – С. 35 – 37.
117. Григорович Н. Г. Использование цементной пыли в асфальтовом бетоне [Текст] / Н. Г. Григорович // Автомобильные дороги и дорожное строительство, 1965. – Вып. 2. – С. 28 – 30.
118. Бусел А. В. Эколого-технологические основы производства и применения дорожно-строительных материалов с использованием техногенных отходов [Текст] / Афтореф. дис. на соскание научн. степени докт. техн. наук : спец. 05.23.05 – строительные материалы и изделия / А. В. Бусел. – Минск, 1996. – 36 с.
119. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) [Текст] / Под. ред. А. Д. Хойберга. – М. : Химия, 1974. – 248 с.
120. Бахрах Г. С. К вопросу влияния старения на срок службы асфальтобетонного покрытия, регенерированного горячим способом [Текст] / Г. С. Бахрах // Труды ГипродорНИИ. – М. : 1974. – Вып. 9. – С. 78 – 81.

121. Леонович И. И. Диагностика и управление качеством автомобильных дорог : учебное пособие [Текст] / И. И. Леонович, С. В. Богданович, И. В. Нестерович. – Минск : Новое знание, 2011. – 350 с.
122. Радовский Б. С. Испытание образцов-балочек кратковременными нагрузками [Текст] / Б. С. Радовский, Н. М. Щербаков // Автомобильные дороги, 1976. – №6. – С. 14 – 16.
123. Рекомендации по назначению расчетных модулей упругости асфальтобетонных для различных регионов РСФСР. – М. : Минтранс России, 1978. – 29 с.
124. Братчун В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности: монография [Текст] / В. И. Братчун, В. А. Золотарев // Макеевка : ДонГАСА, 1998. – 226 с.
125. Золотарев В. А. Закономерности деформирования и разрушения битумов и асфальтобетонов как основа улучшения и регулирования их свойств : автореф. дис ... д-ра техн. наук – 05.23.05 / В. А. Золотарев. – М. : ВЗИСИ, 1983. – 36 с.
126. Разрушение / Под ред. Г. Либовец в 7 томах: Разрушение неметаллов и композиционных материалов. Т 1: Неорганические материалы. – М., 1976. – 613 с.
127. Weise K. H. Die Anwendung der Bruchmechanik zur Beschreibung des Ermüdungsverhaltens von Gubassphaltpfückopern // Die Strasse, 1980. –31 с.
128. Ramsamooj D. V. Fatigue cracking of asphalt pavements // Transp. Res. Rec, 1980. – №756. – P. 43 – 48.
129. Основы физики и химии полимеров // Под ред. В.Н. Кулезнева. – М.: Высшая шк., 1977. – 247 с.
130. Радовский Б. С. Проектирование состава асфальтобетонных смесей в США по методу Суперпейв [Текст] / Б. С. Радовский // Дорожная техника, 2007. – С. 86 – 99.
131. Салль А. О. Эффективное применение асфальтобетона в дорожных конструкциях [Текст] / А. О. Салль – Ленинград : Ленинградский дом научно-технической пропаганды (ЛНДНТП), 1981. – 31 с.
132. Evstage G.W. Properties and functions of cadet materials. Part 1 // Vunicipal Engineering – 1970 – V. 171. – №21. – P. 1065 – 1068.

133. Сюньи Г. К. Дорожный асфальтобетон. – К. : Госстройиздат УССР, 1962. – 235 с.
134. Кирюхин Г. Н. Проектирование состава асфальтобетона и методы его испытаний [Текст] / Г. Н. Кирюхин // Автомобильные дороги и мосты : Обзорная информация / Информавтодор, 2005. – Вып. 6. – 96 с.
135. Мозговой В. В. Экспериментальная оценка устойчивости асфальтобетонного покрытия к образованию келейности [Текст] / В. В. Мозговой, А. Н. Онищенко, А. В. Прудкий и др. // Дорожная техника, 2010. – С. 114 – 127.
136. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А. А.Берлин, В. Е Басин . – М. : Химия, 1969. – 319 с.
137. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы с добавками в дорожном строительстве / Всемирная дорожная ассоциация. Технический комитет «Нежесткие дороги» (S8) // Пер. с франц. В. А. Золотарева, инж. Л. А. Беспаловой ; Под общ. ред. д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна. – Харьков; Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
138. Фролов А. Ф. О моделировании битумной пленки в асфальтобетоне, ее структуре и прочности [Текст] / А. Ф. Фролов, А. Г. Степанков, И. М. Каменский // Химия и технология топлив и масел, 1984. – №9. – С. 33 – 34.
139. Хафизов Э. Р. Асфальтобетон на битумнополимерных вяжущих: автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / Э. Р. Хафизов. – Казань : КГАСА, 2003. – 24 с.
140. Мозговой В. В. Научные основы обеспечения температурной трещиностойкости асфальтобетонных покрытий. Автореф. дис... д-ра. техн. наук : 05.22.11 / Украинский транспортный университет. – К., 1996. – 41 с.
141. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах [Текст] / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 384 с.
142. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
143. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер; АН УССР, Отд-ние физико-химии и технологии горючих

ископаемых Ин-та физ. химии им. Л. В. Писаржевского, УкрНИИпластмасс. – Киев : Наук. думка, 1990. – 197 с. – ISBN 5-12-001431-3.

144. Duries M., Arrambide I. Nouveau traité de matériaux de construction. – Т.3.– Paris : Dunod, 1962. – 274 с.

145. Иванов Н. Н. К обоснованию показателей механических свойств асфальтовых смесей [Текст] / Н. Н. Иванов, М. Я Телегин / Исследование органических материалов и физико-механических свойств асфальтовых смесей. – М. : Дориздат, 1949. – С. 106 – 133.

146. Веренько В. А. Деформации и разрушения дорожных покрытий: причины и пути устранения [Текст] / В. А. Веренько // Минск, 2008. – 304 с.

147. Губач Л. С. О степенных закономерностях деформирования асфальтового бетона [Текст] / Л. С. Губач // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1972. – №10. – С. 125 – 128.

148. Малофеев А. Г. Исследование динамического воздействия автомобиля на нежесткие дорожные одежды в процессе эксплуатации дорог : дис... д-ра. техн. наук / А. Г. Малофеев. – Омск, 1978. – 251 с.

149. Тітар В. С. Структурно-механічні властивості дорожніх дьогтебетонів // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво, 1981. – Вип. 28. – С. 70– 74.

150. Золотарев В. А. Оценка качества асфальтобетона по критериям его линейного поведения [Текст] / В. А. Золотарев, Ю. П. Ткачук // Тезисы докладов на VII Всесоюзном совещании дорожников. – М. : 1981. – С. 30 – 31.

151. Веренько В. А. Опыт применения модифицированных битумов и асфальтобетонных в республике Беларусь / В. А. Веренько // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета [Текст] : сб. науч. тр. / Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет; [редкол. : Богомолов В. А. (глав. ред.) и др.]. – Харьков : ХНАДУ, 2017. – Вып. 79. – С. 80 – 88.

152. Мозговий В. В., Термонапружний стан покриття проїзної частини залізо-бетонних мостів та шляхопроводів [Текст] / В. В Мозговий, О. М. Іщенко, О. М. Бесараб, В. В. Ольшанський та ін. // Київ : НТУ «Автомобільні дороги і дорожнє будівництво», 2002. – Вип. 65. – С. 68 – 80.

153. Кирюхин Г. Н. К вопросу о долговременной прочности асфальтобетона // Повышение устойчивости дорожных покрытий с применением органических вяжущих материалов [Текст] / Г. Н. Кирюхин // Труды СоюздорНИИ. – М. : 1977. – С. 31 – 38.
154. Рыбьев И. А. Открытие закона створа, его сущность и значимость // Строительные материалы, технологии, оборудование XXI в., 1999. – С. 3 – 4.
155. Батраков О. Т. Реологические особенности асфальтовых бетонов как дисперсных структурированных систем // Тезисы докладов и сообщений научно-технической конференции «Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов». – Харьков : ХАДИ, 1977. – С. 28.
156. Соломатов В. И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов [Текст] / В. И. Соломатов // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1980. – №31. – С. 74 – 78.
157. Temperaturverhalten von Straßenbaubitumen aufgrund von Viskositätsmessungen // Fritz H.W. – Strasse und Verkehr. – 1982. – V 68. – №2. – P. 38 – 43.
158. J Juolycki wtasciroosci rcologiczue betone asfaltowego wnisfeich temper sturach // Drogownictwo. – 1976. – V 31. – №2. – P. 46 – 51.
159. Dickinson E. J. Bituminous pavement research and development in Australia // Australia road research. – 1979. – v.9. – №3. – P. 54 – 57.
160. M. R. Aebi. Charakterisierung von Straßenbaubitumen durch viskoelastische Kenngrößen // Straße und Verkehr. – 1976. – №6. – P. 265 – 268.
161. Горелышев Н. В., Механические свойства битумов в тонких плёнках: [Текст] / Н. В. Горелышев, Т. Н. Акимова, И. И. Пименова // Труды МАДИ, 1958. – Вып.23. – С. 42 – 54.
162. Ядыкина В. В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья: монография [Текст] / В. В. Ядыкина. – М. : из-во Ассоциации строительных вузов, 2009. – 373 с.
163. Королёв И. В. Модель строения битумной плёнки на минеральных зёрнах в асфальтобетоне [Текст] / И. В. Королёв // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1981. – №8. – С. 63 – 67.

164. Горшенина Т.И. Полимер-битумные изоляционные материалы: [Текст] / Т. И. Горшенина, Н. В. Михайлов. – М. : Недра, 1967. – 240 с.
165. Гохман Л. М. Обоснование нормативных требований к полимерасфальтобетону по ГОСТ 9128-2013 [Текст] / Гохман Л. М. // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2017 г. – Вып. 79. – С. 22 – 27.
166. Никишина М. Ф. Применение полимеров для улучшения свойств битумов и битумоминеральных смесей: [Текст] / М. Ф. Никишина, В. Ф. Захаров. – М. : Транспорт, 1969. – 182 с.
167. Захаров В. А. Исследование некоторых свойств битумополимерных материалов для дорожного строительства [Текст] / В. А. Захаров, Г. Г. Якубовская // Труды СоюздорНИИ. – М. : Транспорт, 1971. – Вып. 44. – С. 30 – 37.
168. Пешехонова Т. А. Комплексные органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / Т. А. Пешехонова, Л. В. Сидорова, А. В Руденский // Новые материалы на основе органических вяжущих для дорожного строительства: Эспресс-информация ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1973. – Вып. 7. – 55 с.
169. Михайлов В. В. Влияние добавок каучука на свойства асфальтобетона: [Текст] / В. В. Михайлов, Л. Н. Долгов, В. Н. Лаврухин // Автомобильные дороги, 1971. – № 10. – С. 21 – 22.
170. Худякова Т. С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами [Текст] / Т. С. Худякова, А. Ф. Масюк, В. В. Калинин // Дорожная техника, 2003. – № 5. – С. 43 – 51.
171. Веренько В. А. Новые материалы в дорожном строительстве : учеб. пособие / В. А. Веренько. – Минск : Технопринт, 2004. – 170 с.
172. Fiebach G. Mélanges de résine époxy et de goudron pour la construction routière // Goudron routes, 1965. – №36. – P. 13 – 16.
173. Поздняков М. К. Зарубежный опыт оценки сдвигоустойчивости асфальтобетона [Текст] / М. К. Поздняков, Н. В. Быстров // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. – М. : 2009. – С. 7 – 17.
174. Bayomy Fowad M., Khedr Safman A. Sulphur as a partial Replacement of Asphalt in pavement // Transp. Res. Rec, 1987. – №1115. – P. 150 – 160.

175. Николов С. Реологические свойства дорожных битумов с полимерными добавками // Автомобильные дороги, 1984. – №2. – С. 12 – 15.
176. Раб И. И. Исследование взаимодействия битума с эластомерами и резиновой крошкой [Текст] / И. И. Раб, С. К. Лещинская // Актуальные вопросы строительства и эксплуатации автомобильных дорог в условиях Сибири, 1983. – С. 95 – 100.
177. Sulphur-asphalt pavement improved with silicones // Highway and heavy constr, 1978. – V 121. – № 2. – P. 104 – 106.
178. Пивсаев В. Ю. Модификация вторичных битумных вяжущих элементарной серой [Текст] / В. Ю. Пивсаев, М. С. Кузнецова, А. М. Сухоносова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – Самара, 2013. – Том 15, № 3(6). – С. 1908 – 1910.
179. Prince S. M. Construction and performance of a sulphur-asphalt road in Texas // New Uses sulphur, 2, sump. 137rd meet. Amer. chem soc. New Orlean. La, 1977 – 1978. – Washington. – P. 161 – 171.
180. Применение добавок для повышения вязкости жидких битумов [Текст] / Л. Ф. Ступакова, А. Н. Русин, Н. М. Казакова, М. Д. Махамадаминов // Труды СоюздорНИИ. – Совершенствование технологии строительства асфальтобетонных и других черных покрытий. – М. : Транспорт, 1981. – С. 23 – 28.
181. Гохман Л. М. Применение полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве [Текст] / Л. М. Гохман // Применение полимерно-битумных вяжущих на основе блоксополимеров типа СБС. – М. : Центр метрологии, испытаний и сертификации МАДИ (ТУ), 2001. – С. 3 – 60.
182. Полякова С. В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве [Текст] / С. В. Полякова // Наука и техника в дорожной отрасли, 1999. – № 1. – С. 15 – 18.
183. Гончаренко Ф. П. Результати наукових досліджень ДержДорНДУ та аналіз практичного досвіду забезпечення якості асфальтобетону та асфальтобетонних покриттів [Текст] / Ф. П. Гончаренко // Харьков : Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета, 2002. – Вып. 19. – С. 101 – 104.

184. Les liants modifiès, les liants avec additives et les bitumes spéciaux – AIPCR PIARC. – Comité technique C8 (08/05B) // – ROUTES – ROALS, 1999. – №303. – P. 127.
185. Sulphur-asphalt hits o-mile (a mile) record // Eng. News. – Res, 1977. – V 199. – № 22. – P. 15.
186. Me Bec W. C., Saylak D., Sullivan T. A., Barnett R. W. Sulphur as a partial replacement for asphalt cement // Woeld Const, 1977. – V 30. – № 10. – P. 44 – 47.
187. Радовский Б. С. Проблемы механики дорожно-строительных материалов и дорожных одежд [Текст] / Б. С. Радовский // К. : Полиграф Колсалтинг, 2003. – 237 с.
188. Телтаев Б. Б. Анализ расчетных значений модуля упругости асфальтобетонов [Текст] / Б. Б. Телтаев // Дорожная техника. – С. 130 – 137.
189. Сибирякова Ю. М. Расчетные параметры асфальтобетонных покрытий для проектирования нежестких дорожных одкежд : дис... канд. техн. наук : 05.23.11 / Ю. М. Сибирякова. – М. : МАДИ, 2008. – 161 с.
190. Самойлова Е. Э. Исследование теплоты смачивания минеральных порошков при получении асфальтовяжущих и асфальтополимервяжущих, модифицированных Элвалоем АМ [Текст] / Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. «Композиційні матеріали для будівництва». – 2005. – 1 (49). – С. 120 – 125.
191. Оптимизация состава асфальтовяжущего вещества «Битум-Элвалой АМ – шлам нейтрализации травильных растворов (ШН)», активированный полимер-содержащим отходом производства эпоксидных смол (ПОЭС) [Текст] / [В. И. Братчун, Е. Э. Самойлова, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер и др.] // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури «Сучасні будівельні конструкції і матеріали», 2006. – 5(61). – С. 133 – 138.
192. СССР, МКИ С 08 L 95/00.
- Залянц Г.А., Макарова И.А., Бегункова Н.И. – № 240041 / 9 – 33. Заявлено 20.08.1976. Оpubл . 15.10.1978; Бюл. № 38.
193. Методические рекомендации по применению и приготовлению комплексных органических вяжущих на основе тяжелых продуктов переработки нефти и угля,

ПАВ, полимеров и других высокодисперсных наполнителей [Текст] / [Л. М. Гохман, Д. С. Шемонаева, Е. М. Гурарий, В. И. Братчун и др.] – М. : Минтрансстрой СССР, СоюзДорНИИ, 1986. – 50 с.

194. Technique Concepts of Paving Concrete Designing at the Organic Binding Agents of Elevated Longevity / [Vitaliy Bespalov, Valeriy Bratchun^{a*}, Mikhail Pakter^a, Helen Samoylova^a, Marsel Garifullin] // International Scientific Conference Urban Civil Engineering and Municipal Facilities, SPbUCEME-2015. – Procedia Engineering. 2015. – №117. – P. 945 – 952.

195. Модифицированные асфальтобетоны повышенной долговечности [Текст] / [В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, А. А. Стукалов и др.] // «Научно-технические аспекты комплексного развития транспортной отрасли»: сб. научных трудов по материалам II Международной научно-практической конференции. – Донецк: ДААТ, 2016. – 66 – 67 с.

196. Розенталь Д. А. Модификация битумов полимерными добавками: [Текст] / Д. А. Розенталь, В. И. Куценко, Е. А. Мирошников // Строительные материалы, 1995. – № 9. – С. 23 – 25.

197. Попченко С.Н. Перспективы применения полимерно-битумных материалов в строительстве // Труды СоюзДорНИИ. –1971. – №50. – С. 5 – 12.

198. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров: [Текст] / В. А. Каргин, Г. А. Слонимский – М.: Химия, 1967. – 232 с.

199. Тагер Л.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

200. Роговина Л. Э. Природа студнеобразования, структура и свойства студней полимеров [Текст] / Л. Э. Роговина, Г. А. Слонимский // Успехи химии, 1974. – Т. XIII. – Вып.46. – С. 1102 – 1135.

201. Шулгинский И. П. Исследование полиэтиленового воска, полистирола и полиэтиленамина в качестве добавок улучшающих тепло- и водостойкость [Текст] / И. П. Шулгинский, Н. И. Бегункова // Полимерные материалы в строительстве автомобильных дорог. Труды СоюзДорНИИ. – М. : 1981. – С. 42 – 48.

202. Runa A., Purdes F. Erfahrungen mit polioethylenmodifizierten Bitumen im Straßenbau // В : Tumen Teere Asphalte Peche, 1974. – Release. 25. – №3. – P. 93 – 98.

203. Сибирякова Ю. М. Экспериментальное исследование некоторых асфальто-бетонов под многократной нагрузкой [Текст] / Ю. М. Сибирякова // Транспортное строительство, 2007. – №4. – С. 22 – 24.

204. Gurmman B.R. Modfifetung bituminoser Bindermittel mit Polymeren // Strassen und Turfbau, 1977. – V 31. – № 5. – P. 30 – 34.

205. Никишина М. Ф. Улучшение свойств нефтяных битумов синтетическими лаками [Текст] / М. Ф. Никишина, В. А.Захаров // Труды СоюзДорНИИ. – М. : 1970. – Вып. 46. – С. 187 – 193.

206. Панькин С. В. Опыт работы ФД автомобильной дороги Воронеж – Ростов-на-Дону по применению эффективных материалов и прогрессивных технологий: [Текст] / С. В. Панькин, В. Ф. Геймор, В. И. Шевченко // Автомобильные дороги. – М. : Информатор, 1998. – №3. – С. 1 – 9.

207. Ларионов К. П. Исследование процесса электрогидравлического смешивания компонентов в пластических массах: Автореф. дис... канд. техн. наук. – Л : ЛИСИ, 1975. – 20 с.

208. Bem E. I., Brasser P. Bitumes ame'Lioës par l'in corporation de cauts houcs thermoplas tignes // Rev. gen routes et dêrods, 1975. – V. 49. –№508. – P. 79 – 83.

209. Kader M.H., Eszat M.F. Mahmoud B.H. Unter-Shnugen einiger // Bitumen – Gems-Schë. Bitumen, Asphalt, 1974. – №9. – P. 352 – 354.

210. Kader M.H., Eszat M.F. Mahmoud B.H. Unter-Shnugen einiger // Bitumen – Gems-Schë. Bitumen, Asphalt, 1974. – №9. – P. 352 – 354.

211. Применение олигомеров в дорожном строительстве [Текст] / [А. В. Руденский, Е. С. Косогляд, Т. Л. Пошехонова и др.] // Труды ГипроДорНИИ. – М. : 1975. – Вып. 12. – С. 52 – 64.

212. Руководство по применению комплексных органических вяжущих (КОВ), в том числе ПБВ, на основе блоксополимеров типа СБС в дорожном строительстве [Текст] / [Л. М. Гохман, Е. М. Гурарий, К. И. Давыдова, А. Р. Давыдова] – Минтранспорта Российской Федерации. – М. : 2003. – 100 с.

213. Verschave A., Marvillet I., Duval I. Enrobés à liant bitumineux SBS // Rev. Gen routes et aërodr, 1981. – V. 55 – №579. – P. 70 – 74.

214. Diekinson E.I. Assessment of the defomation and flow properties of polymer modified paving bitumens // Austral Road Res, 1981. – V. №3. P. 11 – 18.
215. Характеристики, рекомендації, відгуки о термопласте Элвалой АМ. – К.: LAKET, 2002. – 78 с.
216. Sonry M.P. Normes européennes et SHRA, 1994. – №714. – P. 54 – 56.
217. Став'ярські А. Проблеми та перспективи Європейської стандартизації у галузі бітумних в'язучих // Автошляховик України, 2001. – №1. – С. 46 – 48.
218. Ковальчек М. Применение термопластичных эластомеров в дорожном строительстве : [Текст] / М. Ковальчек, А. В. Масолитин // Опыт и проблемы современного развития дорожного комплекса Украины на этапе вхождения в Европейское сообщество. Материалы Международной научной конференции. – Харьков : ХНАДУ, 2002. – С. 59 – 61.
219. Brule B., Maze M. Les bitumes polymers pour enrobes speciaux: elastomeres ou plastmeres speciaux: elastomeres ou plastmeres // RGRA, 1995. – №726. – P. 42 – 48.
220. Бусел А.В. Интенсивные активационные технологии дорожно-строительных материалов // Наука и техника в дорожной отрасли. – М. : Дороги. – 1999. – №2. – С. 2 – 24.
221. Филатов М. М. Стабилизация дорожных грунтов прогревом, солями, битуминозными, дёгтевыми и другими материалами // В сб. : Стабилизация грунтов. – М. : Изд-во Гушосдор, 1938. – С. 5 – 33.
222. Лысихина А. И. Усовершенствованные дороги облегченного типа. – М. : Дориздат, 1952. – 52 с.
223. Елкин В. Н. Гидрофобизация золы на установке вихревого типа [Текст] / В. Н. Елкин, В. Я. Стрельникова, В. Н. Зубец // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов. – Харьков, 1989. – С. 54 – 55.
224. Васин А. М. Повышение качества минерального порошка из известняков-ракушников [Текст] / А. М. Васин, В. О. Крамаренко // Утилизация отходов промышленности при строительстве и ремонте дорожных одежд на Юге РСФСР. – Ростов-на-Дону, 1988. – С.32 – 36.

225. Мутуль А. Ф. Гидрофобизация минеральных компонентов строительных материалов на черных вяжущих [Текст] / А. Ф. Мутуль, Г. Г. Беляков. – Рига : Изд-во АН Латвийской ССР, 1975. – 76 с.

226. Ас. СССР 1133280; МКИ⁴ С08L 95/00. Способ приготовления асфальто-бетонной смеси / [Ковалев Я.Н., Акулич А. В., А. В. Бусел и др.] – №3607932-23-33; Заявл. 22.06.83; Оpubл. 07.01.85.

227. А.с. СССР 1303584; МКИ⁴ С04В 26/26. Способ приготовления асфальто-бетонной смеси / Соломатов В. И., Ковалев Я. Н., Акулич А. В. – № 3877088-29-33; Заявл. 01.04.85; Оpubл. 15.04.87, Бюл. №14.

228. Плотникова А. И. Физико-химическая активация минеральных порошков как средство регулирования процесса взаимодействия битумных эмульсий с минеральными материалами [Текст] / А. И. Плотникова // Строительство асфальто-бетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов / Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 15 – 23.

229. Сотникова В. Н. Обобщение опыта производства и применения активированных минеральных порошков и асфальтобетонов [Текст] / В. Н. Сотникова // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов / Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 24 – 31.

230. Курденкова И. Б. Механо-химическая модификация минерального материала в асфальтобетоне твердыми полимерами [Текст] / И. Б. Курденкова // Управление структурообразованием, структурой и свойствами дорожных бетонов. – Харьков. – 1983. – С. 61 – 62.

231. Ковалев Я. М. Состояние и перспективы использования электронной технологии при производстве асфальтобетона, Минск : БНИИНТН и ТЭИ Госплана БССР, 1985. – 35 с.

232. Ким О. П. Регулирование свойств асфальтобетона активацией минерального порошка коронным разрядом // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов [Текст] / О. П. Ким, А. В. Подплетнев, В. П. Цой. – Харьков, 1989. – С. 48 – 49.

233. Матвиенко В. А. Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона : монография [Текст] / В. А. Матвиенко, С. М. Толчин – Макеевка, 1998. – 154 с.

234. Маркина Г. Я. Использование полимеров для модификации минеральных порошков [Текст] Г. Я. Маркина // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных порошков / Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 100 – 108.

235. Слепая Б. М. Модифицирование минеральных порошков латексами и дисперсиями резины [Текст] Б. М. Слепая // Строительство асфальтобетонных покрытий с применением активированных минеральных материалов / Труды СоюзДорНИИ. – М., 1978. – С. 92 – 96.

236. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида [Текст] / Б. П. Штаркман. – М. : Химия, 1975. – 248 с.

237. Братчун В. И. Дегтебетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / В. И. Братчун, В. Н. Ходун, А. Г. Доля // Автошляховик України, 1997. – №4 – С. 27 – 29.

238. Беспалов В. Л. Бітумополімерні в'язучі та асфальтополімербетони, модифіковані Елвалоем АМ і бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 [Текст] / В. Л. Беспалов // Вісник «Сучасне промислове та цивільне будівництво». – Макіївка : ДонНАБА, 2015. – Т.11, №1. – С. 27 – 33.

239. Братчун В. И. Повышение долговечности бетонов на органических вяжущих регулированием свойств микроструктуры [Текст] В. И. Братчун // Вестник Харьковского автомобильно-дорожного технического университета. – Харьков, 2000. – Вып. 12-13. – С. 141 – 144.

240. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» [Текст] / [В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, Е. Э. Самойлова] – Макеевка: Вестник ДонНАСА, 2003. – Вып. 1 (38) – С. 3 – 8.

241. Зарубежный опыт устройства дорожных покрытий из литого асфальтобетона [Текст] : Обзорная информация / Центральный институт нормативных исследований

и научно-технической информации «Оргтрансстрой» Министерства транспортного строительства. – М. : Центральный институт нормативных исследований и научно-технической информации «Оргтрансстрой» Министерства транспортного строительства, 1976. – 29 с.

242. Методические рекомендации по применению литого асфальтобетона для строительства дорожных покрытий. – М. : Союздорнии, 1976. – 17 с.

243. Чепурной Ю. В. Опыт применения литых асфальтобетонных смесей: [Текст] / Ю. В. Чепурной, С. Б. Шастик // Наука и техника в дорожной отрасли, 1998. – №4. – С. 17 – 18.

244. Мелик-Багдасаров М. С. И прочнее и долговечнее: [Текст] / М. С. Мелик-Багдасаров, А. К. Гиоев // Автомобильные дороги, 2000. – №3. – С. 8 – 9.

245. Скрыльник А. П. Литой асфальтобетон с добавками полимеров: [Текст] / А. П. Скрыльник, Л. Б. Гезенцевей / Труды Союздорнии. Полимерные материалы в строительстве покрытий автомобильных дорог. – М. : 1981. – С. 61 – 64.

246. Пронин В. В. Литой асфальтобетон повышенной сдвигоустойчивости для покрытий автомобильных дорог : Автореф. дис... канд. техн. наук : 05.23.05 / РГСУ – Ростов-на-Дону, 2000. – 28 с.

247. ТУ 400-24-158-89*. Технические условия. Смеси асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон. Переизданы с изменением №1. – М. : 1995, Госкомстандарт. Зарегистрирован и внесен в реестр 02.03.95 за ГР № 200/018175/01. – 15 с.

248. ГОСТ 3 54101-2011 Асфальтобетон дорожный литой ТУ. Утвержден и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14.09.2011 г. № 297-ст. – 26 с.

249. Костельов М. П. До какого уровня (Китайского, Европейского или Американского?) следует России поднимать качество строительства и сроки службы своих новых автомобильных дорог [Текст] / М. П. Костельов, В. П. Перевалов, Д. В. Пахаренко // Дорожная техника. – 2011. – С. 12 – 29.

250. Маргайлик Е. И. Строительство дорожных покрытий из горячих литых асфальтобетонных смесей. – Дорожная техника, 2004. – С. 52 – 60.

251. Dekinson E. I. Assessment of the deformation and flow properties of polymer modified paving bitumen's // Austral Road Res, 1981. – V. №3. – P. 11 – 18.
252. Механика композиционных материалов и элементов конструкций / Под ред. Гусева А. Н. – Киев : Наукова думка, 1983. – Т. 3. – 435с.
253. Липатов Ю. С. Полимерные композиционные материалы. – Киев, 1979. – 312 с.
254. Маттон У. Принципы и способы армирования монокристалльными волокнами. В кн. : Монокристалльные волокна и армированные материалы. – М. : Мир, 1973. – С. 294 – 297.
255. Илиополов С. К. Сдвиго- и трещиноустойчивый литой асфальт : [Текст] / С. К. Илиополов, И. В. Мардиросова, В. В. Пронин // Современные проблемы дорожно-транспортного комплекса. – Ростов-на-Дону : РГСУ, 1998. – С. 15 – 19.
256. Повышение сдвигоустойчивости литой смеси : [Текст] / С. К. Илиополов, В. В. Пронин, Е. В. Углова, И. В. Мардиросова // Строительство – 98. – Ростов-на-Дону : РГСУ, 1998. – С. 8 – 14.
257. Половинкин А. И. Основы инженерного творчества: учебное пособие для студентов втузов [Текст] / А. И. Половинкин. – М. : Машиностроение, 1988. – 368 с.
258. Моделирование сложных вероятностных систем: учебное пособие [Текст] / [В. Г. Лисиенко, О. Г. Трофимова, С. П. Трофимов, Н. Т. Дружинина и др.] – Екатеринбург : УРФУ, 2011. – 200 с.
259. Золотарев В. А. Технические, реологические и поверхностные свойства битумов Текст / В. А. Золотарев. – Избранные труды. Том 1, 1-е изд. – Санкт-Петербург : Славутич, 2012. – 148 с.
260. Беспалов В. Л. Теоретические принципы получения дорожных бетонов повышенной долговечности [Текст] / В. Л. Беспалов // Вестник ДонНАСА: сб. науч. трудов. – Макеевка : ДонНАСА, 2016. – Вып. 1(117). – С. 45 – 54.
261. Радовский Б. С. Вязкоупругие характеристики битума и их оценка по стандартным показателям [Текст] / Б. С. Радовский, Б. Б. Телтаев. – Алматы: Bilim, 2013/ – 150 с.
262. Котлярский Э. В. Долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе

эксплуатации [Текст] / Э. В. Котлярский, О. А. Военко. – М. : Технополиграфцентр, 2007. – 136 с.

263. Федоркин С. И. Механоактивизация вторичного сырья в производстве строительных материалов : монография [Текст] / С. И. Федоркин. – Симферополь : Таврия, 1997. – 180 с.

264. Влияние добавок термопласта Элвалой на свойства битума и асфальтобетона [Текст] / [В. А. Золотарев, С. В. Ефремов, Я. И. Пыриг, С. А. Чугуенко] // Наука и техника в дорожной отрасли, 2004. – №1. – С. 41 – 44.

265. Телтаев Б. Б. Характеристики деформирования асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог [Текст] / Б. Б. Телтаев // Дорожная техника. – СПб, 2011. – С. 88 – 100.

266. Гохман Л. М. Битумы, полимер-битумные вяжущие, асфальтобетон: уч.-метод. пособие. [Текст] / Л. М. Гохман. – М. : ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.

267. Прокопец В. С. Модификация дорожного асфальтобетона резиновыми порошками механоактивационного способа получения : монография [Текст] / В. С. Прокопец, Т. Л. Иванова. – Омск : СибАДА, 2012. – 116 с.

268. Горелышев Н. В. Асфальтобетон и другие битумоминеральные материалы [Текст] / Н. В. Горелышев. – М. : Можайск-Терра, 1995. – 176 с.

269. Лукашевич В. Р. Технология производства асфальтобетонных смесей, оптимизирование по критерию прочности свойств асфальтобетона : автореф. дис... д-ра. техн. наук : 05.23.08 / В. Р. Лукашевич : ТГАСУ – Томск, 2001. – 52 с.

270. Молчанов В. И. Активация минералов при измельчении [Текст] / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – М. : Недра, 1988. – 208 с.

271. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками [Текст] / [П. С. Беляев, Д. Л. Полушкин, П. В. Макеев, В. А. Фролов] // Вестник Томского государственного технического университета, 2016. – Том 22, №2. – С. 264 – 271.

272. Галдина В. Д. Модифицированные битумы : учеб. пособие [Текст] / В. Д. Галдина – Омск : СибАДИ, 2009. – 228 с.

273. Тялина Л. Н. Новые композиционные материалы: учеб. пособие [Текст] / Л. Н. Тялина, А. М. Минаев, В. Л. Пручкин // Тамбов : из-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 80 с.
274. Ярцев В. П. Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композитов [Текст] / В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : из-во ФГПО ТГТУ, 2014. – 80 с.
275. Рекомендации по применению высокоплотных асфальтобетонов на основе полимернобитумных вяжущих для покрытий автомобильных дорог в различных климатических условиях Российской Федерации [Текст] / ОДМ 218.3.026-2012, Федеральное дорожное агентство (Росавтодор). – М., 2012. – 78 с.
276. Бутадиен-метилстирольный сополимер – модифицирующая добавка в составе дорожного битума / [Р. Р. Ахунова, Р. З. Биглова, М. А. Шадкин и др.] // Вестник Башкирского университета. – Уфа, 2012. – Т. 17, № 3. – С. 1262 – 1266.
277. Исследования физико-механических свойств многощебенистых асфальтобетонов на основе полимернобитумных вяжущих [Текст] / [Э. Р. Хафизов, Е. А. Вдовин, О. Н. Ильина, А. Ю. Фомин] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. – Казань, 2016. – № 1(35). – С. 211 – 215.
278. Золотарев В. А. Влияние модификации битума полимером типа СБС на устойчивость асфальтополимербетонов в жидких агрессивных средах [Текст] / В. А. Золотарев, Р. А. Хамад // Автомобильные дороги. – К., 2014. – № 6(242). – С. 18 – 26.
279. Строев Д. А. Влияние технологических параметров режима приготовления на свойства полимерно-дисперсно-армированных асфальтобетонов [Текст] / Д. А. Строев, Д. С. Черных // Ростов-на-Дону : Инженерный вестник Дона, 2016. – № 4. – С. 345 – 356.
280. Николаева Л. А. Дорожный асфальтобетон на основе модифицированного битумного вяжущего [Текст] / Л. А. Николаева, О. Н. Буренина, С. Н. Попов. // Краснодар : Научный журнал Кубанского государственного университета, 2013. – №85(01). – С. 4 – 10.

281. Родионов Б. М. Повышение эффективности и снижение стоимости производства полимербитумных вяжущих и полимерасфальтобетонных смесей [Текст] / Б. М. Родионов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2015. – № 2. – С. 19 – 21.

282. Гладких В. А. Асфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов [Текст] / В. А. Гладких, Е. В. Королев, Д. Л. Хусид // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 2015. – № 3. – С. 30 – 33.

283. Сероасфальтобетонные смеси [Текст] / М. Н. Алехина, Ю. Э. Васильев, Н. В. Мотин, И. Ю. Сарычев // Ежемесячный научно-технический и производственный журнал «Строительные материалы», 2011. – М : ООО Рекламно-издательская фирма «Стройматериалы». – №10 [682]. – С. 12 – 13.

284. Усталостная долговечность асфальтополимербетонов с комплексно-модифицированной микроструктурой [Текст] / [В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, Е. А. Ромасюк и др.] // Наука и техника в дорожной отрасли. – М. : Издательство Дороги, 2017. – №3(81). – С. 32 – 36.

285. Влияние добавок термопласта элвалой на свойства битума и асфальтобетона [Текст] / В. А. Золотарев, С. В. Ефремов, Я. И. Пыриг, С. А. Чугуенко // Наука и техника в дорожной отрасли. – М. : Издательство Дороги, 2004. – №1(28) – С. 41 – 44.

286. Столярова Л. В. Характеристики, рекомендации, отзывы о термопласте Элвалой АМ [Текст] / Л. В. Столярова – К. : LAKET, 2002. – 78 с.

287. Руденский А. В. Повышение долговечности асфальтобетонов введением активного комплексного модификатора [Текст] / А. В. Руденский, О. Н. Никонова, М. Г. Казиев // Ежемесячный научно-технический и производственный журнал «Строительные материалы», 2011. – М : ООО Рекламно-издательская фирма «Стройматериалы». – №10 [682]. – С. 10 – 11.

288. Котлярский Э. В. Научно-методические основы оценки структурно-механических свойств композиционных материалов на основе органических вяжущих [Текст] / Э. В. Котлярский // Ежемесячный научно-технический и

производственный журнал «Строительные материалы», 2011. – М : ООО Рекламно-издательская фирма «Стройматериалы». – №10 [682]. – С. 36 – 41.

289. Бернштейн В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров [Текст] / В. А. Бернштейн, В. М. Егоров. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.

290. Никольский В. Г. Модификатор нового поколения [Текст] / В. Г. Никольский, И. А. Красоткина // Автомобильные дороги, 2010. – №2. – С. 37 – 40.

291. Золотарев В. А. Уплотнение асфальтобетонных смесей с повышенным содержанием щебня [Текст] // Автомобильные дороги, 1968. – №7. – С. 13 – 14.

292. Королев И. В. Дорожный теплый асфальтобетон [Текст] / И. В. Королев, Е. Н. Агеева, В. А. Головкин, Г. Р. Фоменко. – К. : Вища шк., 1981. – 200 с.

293. Толстая С. М. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности [Текст] / С. М. Толстая, С. А. Шабанова – М. : Химия, 1976. – 176 с.

294. Толстая С. М. Адсорбция полимеров на поверхности дисперсных наполнителей, модифицированных поверхностно-активными веществами. Макромолекулы на границе раздела фаз [Текст] / С. М. Толстая, С. С. Михайлова, А. В. Уваров. – Киев : Наукова думка, 1974. – С. 78 – 86.

295. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов [Текст] / Г. С. Ходаков. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. – 239 с.

296. Теория цемента: под.ред. А. А. Пащенко. – К. : Будівельник, 1991. – 168 с.

297. Барабой Н. К. Механо-химия высокомолекулярных соединений [Текст] / Н. К. Барабой – М. : Химия, 1978. – 384 с.

298. Вознесенский В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] / В. А. Вознесенский – М. : Статистика, 1974. – 192 с.

299. Костельов М. П. Чем и как уплотнить асфальтобетон в покрытиях при смене его типа, состояния и толщины слоя [Текст] / М. П. Костельов, В. П. Перевалов, Д. В. Пахаренко // Дорожная техника, 2011. – С. 70 – 85.

300. ТУ 400-24-158-89*. Технические условия. Смесей асфальтобетонные литые и литой асфальтобетон. Переизданы с изменением №1. – М. : 1995, Госкомстандарт. Зарегистрирован и внесен в реестр 02.03.95 за ГР № 200/018175/01. – 15 с.

301. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. – М. : Химия, 1973. – 432 с.
302. Сумм Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания [Текст] / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 232 с.
303. Полимернобитумные вяжущие и асфальтобетоны на основе битумов, модифицированных Элвалоем АМ [Текст] / [В. А. Золотарев, С. В. Ефремов, Я. И. Пыриг, С. А. Чугуенко] // Вестник Харьковского автомобильно-дорожного университета, 2002. – Вып. 19. – С. 88 – 93.
304. ASTM D 3418-99 Стандартный метод определения температурных переходов в полимерах с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.
305. Краткая химическая энциклопедия. – М. : СЭ. – Т.5. – С. 516 – 520.
306. Топчиев А. В. Реакция алкилирования органических соединений олеофинами [Текст] / А. В. Топчиев, С. В. Загородный, В. Т. Крючкова. – М. : изд-во АН:СССР, 1962. – 324 с.
307. Винарский М. С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях [Текст] / М. С. Винарский, М. В. Лурье. – К. : Техніка, 1975. – 168 с.
308. Планирование экспериментальных исследований в дорожном и строительном машиностроении. – М. : ЦНИИТЭстроймаш, 1 серия, 1974. – 118 с.
309. Вознесенский В. А. Современные методы оптимизации композиционных материалов [Текст] / В. А. Вознесенский – К. : Будівельник, 1963. – 144 с.
310. Новицкий П. В. Оценка погрешностей результатов измерений [Текст] / П. В. Новицкий, И. А. Зограф – Л. : Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.
311. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия : Пер с англ. [Текст] / А. Смит – М. : Мир, 1982. – 328 с.
312. Дорохова Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа [Текст] / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова – М. : Высш. шк., 1991. – 256 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ:
 Директор
 ГП «АВТОДОР»
 Николаев А. С.
 2018 г.



АКТ


внедрения асфальтополимербетонных смесей по составам, технологии и рекомендациям, разработанным на кафедре «Автомобильные дороги и аэродромы» ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» к.т.н., доцентом Беспаловым В. Л. под руководством д.т.н., профессора Братчуна В.И.

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер ГП «АВТОДОР» Величко А. Г., представители ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» к.т.н., доцент Беспалов В. Л. и д.т.н., профессор Братчун В.И. составили настоящий акт о фактическом внедрении асфальтополимербетонных смесей. В период с сентября месяца по октябрь месяц 2006 года в филиале Новоазовского автодора (участок №4) было произведено 350 тонн асфальтополимербетонных смесей, в которых нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 142 \cdot 0,1$ мм модифицирован этиленглицидиакрилатом (Элвалой АМ) 2% в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2% от массы битума).

Асфальтополимербетонные смеси состава: щебень гранитный фр. $(5 - 25) \cdot 10^{-3}$ м – 35 %; отсев гранитный $(0,1 - 10 \cdot 10^{-3})$ м – 58%; минеральный порошок известняковый – 7%; битумополимерное вяжущее сверх 100% минеральной части – 5,4% приготовлены в асфальтосмесителе Д-158 при температуре 165°C и уложены в покрытие нежесткой дорожной одежды автомобильной дороги «подъезд к поселку Мангуш».

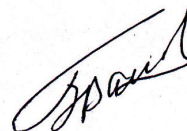
Наблюдение за построенным экспериментальным участком в период с сентября месяца 2006 года по май месяц 2014 года показало, что асфальтополимер-бетонное покрытие находится в хорошем состоянии: деформации в виде волн, колейность, трещин и выбоин отсутствуют. Использование асфальтополимер-бетонных смесей, содержащих в своем составе нефтяной дорожный битум, который модифицирован реакционноспособным полимером – этиленглицидилакрилатом (Элвалой АМ) в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 позволяет в 1,5 – 2 раза повысить долговечность асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

Председатель комиссии,
главный инженер
ГП «АВТОДОР»



Величко А.Г.

Заведующий кафедрой
«Автомобильные дороги и аэродромы»
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры»
д.т.н., профессор



Братчун В.И.

К.т.н., доцент кафедры
«Автомобильные дороги и аэродромы»
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры»



Беспалов В. Л.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Государственное образовательное учреждение

Высшего профессионального образования

«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

Утверждаю:

Проректор по научной работе

ГОУ ВПО «ДОННАСА»

Д.Т.Н., профессор

Мухоманов В.Ф.



Разработки по результатам исследований, представленных в докторской диссертационной работе кандидата технических наук, доцента Беспалова В.Л. «Теоретико-экспериментальные принципы получения модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности», выполненных в соответствии с межгосударственными, государственными и хозяйственными тематиками

№ п/п	Наименование темы, № госрегистрации	Заказчик	Разработка	Год внедрения, организация
1.	№ М 1214-2006 «Дегтеполимербетоны и асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной микроструктурой для строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности, а также литые влажные дегтешлаковые смеси	Министерство образования и науки Украины, Китайская Народная Республика (2006 – 2008 гг)	Технические условия: «Модифицированные асфальтобетоны повышенной долговечности»; «Литые бетонные смеси для ямочного ремонта нежестких дорожных одежд автомобильных дорог в	2008, Китайская Народная Республика

№ п/п	Наименование темы, № госрегистрации	Заказчик	Разработка	Год внедрения, организация
	Номер государственной регистрации №0107U008354		автомобильных дорог»	
2.	№10 (109-34 ИЛ) Переработка ДСТУ Б В.2.7-119-2003 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон дорожный и аэродромный. Технические условия»	Минрегион Украины, ОАО ГАК корпорация Укравтодор (2009 – 2011 гг.)	ДСТУ Б В.2.7-119:2011 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон дорожный и аэродромный. Технические условия»	2011 г. Минрегион Украины, ОАО ГАК корпорация Укравтодор
3.	Д-2-03-11 «Разработка новых высококачественных композиционных бетонов, исследование их работы в условиях объемно-напряженного состояния и повышенных температур». Номер государственной регистрации №0111U001805	Министерство образования и науки Украины (2011 – 2012 гг.).	«Рекомендации по производству и использованию литых асфальтополимерсеро-бетонных смесей для текущего ремонта и строительства слоев нежестких дорожных одежд»	2012 г. Министерство образования и науки Украины
4.	Д-2-04-13 «Новые композиционные материалы для промышленного и дорожного строительства, которые отличаются повышенной долговечностью, пониженной ресурсоемкостью и энергоемкостью производства». Номер государственной регистрации №0113U001920	Министерство образования и науки Украины (2013 – 2014 гг.).	«Рекомендации по производству и использованию асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой»	2014 г. Министерство образования и науки Украины
5.	К-2-02-01 «Разработка эффективных материалов и технологий строительства нежестких и жестких дорожных покрытий повышенной долговечности для устройства автомобильных дорог». Номер государственной регистрации №0102U002848	Министерство образования и науки Украины, (2001 – 2005 гг.).	«Рекомендации по производству и применению асфальто- и дегтебетонов с комплексно-модифицированной микроструктурой для устройства нежестких асфальтобетонных дорожных одежд повышенной долговечности»	2005 г. Министерство образования и науки Украины
6.	К-2-10-16 «Разработка способов повышения термоокислительной стойкости асфальто-	Министерство образования и науки	«Рекомендации по производству и применению	Министерство образования и науки

№ п/п	Наименование темы, № государственной регистрации	Заказчик	Разработка	Год внедрения, организация
	устройства автомобильных дорог. Номер государственной регистрации №0102U002848		модифицированной микроструктурой для устройства нежестких асфальтобетонных дорожных одежд повышенной долговечности»	
6.	К-2-10-16 «Разработка способов повышения термоокислительной стойкости асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в процессе производства и эксплуатации в покрытиях нежестких дорожных одежд» Номер государственной регистрации №0117D000266	Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики (2016 – 2020 гг.).	«Рекомендации по производству и применению асфальтобетонов с комплексно-модифицированной этиленглицидиакрилатом структурой»	Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики
7.	№ 107-14 ИЛ «Рекомендации по производству и применению асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой с использованием реакционноспособного термопласта Элвалой АМ»	ДП «Донецкий облавтодор» ОАО «Г А К "Автомобильные дороги Украины"» 16.04.2007г.- 30.10.2007 г.	«Рекомендации по производству и применению асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой с использованием реакционноспособного термопласта Элвалой АМ»	2007 г. ДП «Донецкий облавтодор» ОАО «Г А К "Автомобильные дороги Украины"»

Начальник НИЧ,
к.т.н., доцент




Завялов В.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

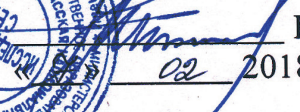
СОГЛАСОВАНО:

Директор Департамента
жилищно-коммунального хозяйства
Министерства строительства и ЖКХ
Донецкой Народной Республики

 Д. И. Чуприна
«13» 02 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе
ГОУ ВПО ДонНАСА,
д.т.н., профессор

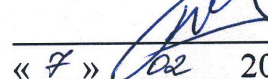
 В. Ф. Мушанов
«02» 02 2018 г.

5.1. ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ

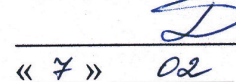
«Литые асфальтополимерсеробетонные смеси для ямочного ремонта и
строительства покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог
повышенной долговечности»

РАЗРАБОТАНО:

Научный руководитель:
д.т.н., профессор

 В. И. Братчун
«7» 02 2018 г.

К.т.н., доцент кафедры
«Автомобильные дороги и аэродромы»

 В. Л. Беспалов
«7» 02 2018 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ГОУ ВПО ДОНБАССКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ

СОГЛАСОВАНО:

Макеевское подрядное специализированное
дорожное ремонтно-строительное
обособленное подразделение
ПАО «Облдорремстрой»



С.В. Григалашвили

« 20 » февраля 2017 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе
ГОУ ВПО ДонНАСА,
д.т.н., профессор



В. Ф. Мушанов

« 15 » февраля 2017 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

по производству и применению модифицированных асфальтобетонов
повышенной усталостной долговечности

РАЗРАБОТАНО:

Научный руководитель:
д.т.н., профессор

В. И. Братчун
« 15 » февраля 2017 г.

К.т.н., доцент кафедры «Автомобильные
дороги и аэродромы»

В. Л. Беспалов
« 15 » февраля 2017 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



**Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики**
**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры»**

86123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, тел.: (062) 340-15-80,
(0623) 22-24-67, факс (0623) 22-77-19, email: mailbox@donnasa.ru, идент. код 02070795

от 28.05.18 № 4-04-94
на № _____ от _____

Диссертационный совет Д 01.006.02 при
Донбасской национальной академии
строительства и архитектуры

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы
Беспалова Виталия Леонидовича на тему «Теоретико - экспериментальные принципы получения
модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности», представленную на
соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия

Комиссия в составе: проректора по учебной работе, д.т.н., профессора Нездойминова В.И.,
декана строительного факультета, к.т.н., доцента Лозинского Э. А., начальника учебного отдела,
к.э.н., доцента Сухины А.А. свидетельствует, что при подготовке специалистов по направлению
08.03.01 «Строительство» по профилю «Автомобильные дороги» в ГОУ ВПО «Донбасская
национальная академия строительства и архитектуры» в дисциплине «Физико-химическая
механика дорожно-строительных материалов» в разделах «Дегтебетоны и асфальтобетоны с
комплексно-модифицированной структурой», «Модифицированные асфальтобетоны»; по направле-
нию 08.04.01 «Строительство» по программе «Теория и практика проектирования и строительства
автомобильных дорог и аэродромов» в дисциплине «Современные композиционные материалы
для дорожного строительства» в разделах «Теоретико-экспериментальные принципы
проектирования композиционных материалов для строительства покрытий нежестких дорожных
одежд повышенной долговечности»; «Модифицированные литые асфальтобетонные смеси и
асфальтобетоны» используются теоретические и экспериментальные данные, полученные в
докторской диссертационной работе Беспалова Виталия Леонидовича «Теоретико-
экспериментальные принципы получения модифицированных дорожных асфальтобетонов
повышенной долговечности».

Члены комиссии:

Проректор по учебной работе,
д.т.н., профессор

Декан строительного факультета,
к.т.н., доцент

Начальник учебного отдела,
к.э.н., доцент

В.И. Нездойминов

Э. А. Лозинский

А.А. Сухина