

EDN: DWKOJU  
УДК 678.686**Е. Э. САМОЙЛОВА, В. М. ЛОШАКОВА**  
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АСФАЛЬТО- И АСФАЛЬТОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ**

**Аннотация.** В данной работе обобщены результаты исследований процессов, проходящих на границе раздела фаз минеральный порошок (МП) – органическое вяжущее (ОВ) и в тонких пленках ОВ, выполненных методами дифференциальной сканирующей и изотермической калориметрии. Асфальтовяжущие представляют собой композицию на основе органического вяжущего и мелкодисперсного минерального порошка [1]. В качестве ОВ был использован битум (в асфальтовяжущем) и битумполимерное вяжущее (в асфальтополимервяжущем). Модифицирующим полимером при получении битумполимерного вяжущего (БПВ) являлся реакционноспособный терполимер Элвалой АМ фирмы Du Pont, США (этиленглицидилакрилат). При приготовлении асфальтовяжущих происходит смачивание МП органическим вяжущим, растекание его по поверхности и формирование тонких поверхностных пленок ОВ. Хорошее смачивание – необходимое условие прочного адгезионного соединения в системе «минеральный материал – органическое вяжущее», следовательно, является обеспечиванием заданных механических свойств материала [1]. Безусловно, что свойства ОВ в поверхностных пленках отличались от свойств ОВ в массе. Процессы на поверхности раздела фаз сопровождались тепловыми эффектами, что позволило их исследовать калориметрическими методами.

**Ключевые слова:** битум, модификатор, терполимер, Элвалой АМ, битумполимерное вяжущее (БПВ), органическое вяжущее (ОВ), минеральный порошок (МП), смачивание, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

### **ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

В настоящее время особого внимания заслуживают исследования физико-химических процессов при получении асфальто- и асфальтополимерных вяжущих, а в качестве ОВ использование битумполимерного вяжущего (БПВ), в котором модификатором является реакционноспособный термопласт Элвалой АМ [2]. По данным производителя (американская фирма «DUPON») – это этиленглицидилакрилат (ЭГА), в котором этиленовая основа придаёт системе эластичность, а глицидилакрилатный фрагмент придает системе полярность и обеспечивает устойчивость БПВ во времени в результате взаимодействия глицидиловой группы с компонентами битума.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

В настоящее время недостаточно изучены физико-химические процессы при получении асфальто- и асфальтополимерных вяжущих, процессы на поверхности раздела фаз, которые сопровождаются тепловыми эффектами.

### **ЦЕЛЬ**

Обобщить результаты исследований физико-химических процессов, проходящих на границе раздела фаз МП – ОВ и в тонких пленках ОВ, выполненных с помощью методов дифференциальной сканирующей и изотермической калориметрии.

Ранее в работе [2] были исследованы начальные стадии взаимодействия в системах битум – минеральный порошок (МП), а также модифицированный Элвалоем битум (BiE1) – МП, которыми определяется структурная организация асфальтополимербетона. Изучены температурные переходы

© Е. Э. Самойлова, В. М. Лошакова, 2023



и химические процессы в исходном дорожном битуме марки БНД 40/60 и при его модификации Элвалоем АМ (ЕI) в режиме сканирования в интервале температур от  $-40$  до  $140$  °С. В ходе модификации наблюдалось наложение процессов плавления Элвалоа и его взаимодействия с асфальтогеновыми кислотами битума, при этом температурные переходы в модифицированном битуме были смещены по сравнению с переходами в исходном битуме в более высокотемпературную область.

На начальных стадиях взаимодействия в системах битум – минеральный порошок (Vi – МП) и «модифицированный битум – минеральный порошок» (ViEi – МП) отмечены температурные переходы, характерные для битума вследствие формирования поверхностного слоя на границе раздела фаз, и химическое взаимодействие карбоната кальция (МП) с асфальтогеновыми кислотами битума. Однако в случае использования модифицированного битума (ViEi) (5,9 % Элвалоа) не наблюдалось ярко выраженных экзоэффектов [2]. По-видимому, Ei связывает асфальтогеновые кислоты битума,  $\text{CaCO}_3$  (МП) реагирует с их остатками или другими активными соединениями битума через сформировавшийся адсорбционный слой, что затрудняет этот процесс (и требует более высоких температур).

Сравнение систем «Vi – МП» и «ViEi – МП» свидетельствуют о гораздо быстром и выраженном протекании процессов структурирования в последней. При этом формируются структуры с более высокой температурой стеклования ( $T_g$ ), чем в исходном битуме [3].

В работе [4] исследовали системы: «битум – МП» (99 %  $\text{SiO}_2$ ); «битум –  $\text{SiO}_2$ »; «модифицированный Элвалоем битум – МП» (100 %  $\text{CaCO}_3$ ).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что термическое поведение БПВ, в отличие от исходного битума, приближается к таковому для гибкоцепных полимеров (эластомеров): наблюдаем кооперативный  $\alpha$  – переход размягчения (стеклования) и переход «жидкость – жидкость» ( $T_{II}$  – переход, характерный для неупорядоченных полимерных структур [3]). В гибкоцепных линейных полимерах  $T_{II}$  – переход указывает на переход жидкости с фиксированной структурой в истинно жидкое состояние. В данном случае мы имеем дело, по-видимому, с началом этого процесса, который в связи с широким молекулярно-массовым распределением битума [2] (а возможно и Элвалоа), растягивается на  $\sim 100$  °С, на что косвенно указывает волнистый характер кривой.

Сравнивая  $\alpha$  – и  $T_{II}$  – переходы в асфальтовяжущих на различных вяжущих и МП мы видим, что для битума в асфальтовяжущем характерно то же термическое поведение, что и для БПВ, т. е. в тонких пленках на поверхности МП битум подобен БПВ, а улучшение механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетонов на БПВ обусловлены, по-видимому, повышением вязкости, когезии и адгезии битума, модифицированного Элвалоем АМ.

Исследовано смачивание минеральных порошков, полученных из мрамора (кальцит) и кварцевого песка (кремнезем), битумом и БПВ.

Дополнительно для сравнения, как модель, использовали системы: аэросил А – 300 – битум; активированный уголь AP-A – битум; кремнезем – дизельное топливо (таблица).

Таблица – Системы сравнения смачивания

Дисперсная система	Величина удельной поверхности, $S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Смачивающая система	Температура, °С	Теплота смачивания, – $\Delta H$	
				Дж/г	Дж/м <sup>2</sup>
Аэросил А-300	290	Битум	200	436,6	1,51
Актив. уголь AP-A	350	Битум	200	21	0,06
Известняк	0,3	Битум	200	8,3	27,65
Кремнезем	0,3	Битум	200	78	26,1
Кремнезем	0,3	Модиф.битум	200	14,7	48,9
Кремнезем	0,3	Диз. топливо	150	11,06	36,9

Как следует из данных таблицы, теплота смачивания ( $Q_{см} = -\Delta H$ , где  $\Delta H$  – изменение энтальпии, Дж/м<sup>2</sup>) для МП, отличающихся химическим составом и видом смачивающей жидкости, мало различается и намного превосходит  $Q_{см}$  таких адсорбентов, как аэросил и активный уголь. В то же время  $Q_{см}$  для кремнезема диз.топливом (ДТ) при  $150$  °С лишь незначительно выше, чем для битума при  $200$  °С. Последнее мы связываем с тем, что ДТ моделирует мальтеновую углеводородную фракцию битума [1], а теплота смачивания уменьшается с повышением температуры [5].

Наблюдаются большие различия между значениями  $Q_{см}$  аэросила и кремнезема битумом (таблица), что, скорее всего, обусловлено активацией поверхности МП (кремнезема) при измельчении и последующей сушке. А результатом такой активации являются химические превращения компонентов битума на активных центрах поверхности МП, сопровождающиеся гораздо более высокими тепловыми эффектами.

Более низкое значение  $Q_{см}$  активного угля ( $0,06 \text{ Дж/м}^2$ ) легко объясняется, если принять во внимание размер пор активного угля: для марки AP-A объем микропор составляет около 80% от предельного объема сорбционного пространства [5]. Учитывая, что эффективный диаметр микропор в активном угле не превышает 0,7 нм, можно констатировать, что они не доступны для большей части молекул дисперсионной среды битума. Положение усугубляется большими размерами мицелл, которые формируются в коллоидной структуре битума и связывают значительную часть смол и масел.

Результатом трудной доступности внутренней поверхности микропор активного угля является низкое значение теплоты его смачивания битумом. Это является доказательством предположения, что смачивается битумом не более 50 % сорбционной поверхности активного угля.

Термограмма процесса смачивания кремнезема модифицированным битумом имеет высокое тепловыделение и сложный характер, что свидетельствует о протекании (в дополнение к смачиванию) химического процесса. Чтобы разобраться в этих эффектах, исследовано поведение самого Элвало и модифицированного им битума при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . В первом случае тепловыделение не наблюдается. Тепловой эффект для модифицированного битума составляет  $5,14 \text{ Дж/г}$ .

Теплота смачивания кремнезема, модифицированного битумом, приведенная в таблице, определена по разности удельных тепловых эффектов.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые важные для технологии производства асфальтобетонных смесей выводы:

1. Элвалой является весьма эффективным полимерным модификатором битума, улучшающим процесс его структурирования минеральным порошком уже на начальных стадиях процесса. При этом формируется, предположительно, три типа структур с достаточно высоким значением  $T_g$ , меняющимся в широком интервале температур.

2. Процессы на поверхности раздела фаз «минеральный порошок – битумное вяжущее» можно активировать механообработкой при измельчении порошка.

3. Для интенсификации процесса смачивания порошка органическим вяжущим высокие температуры обязательны.

4. Для приготовления асфальтовяжущих могут использоваться высокопористые органические и минеральные порошки при условии, что они микропористы.

5. При смачивании минеральных порошков битумами, модифицированными реакционноспособными модификаторами, возможно протекание химических реакций как в объеме битума, так и на поверхности раздела фаз «МП – ОВ».

Таким образом, обобщенные результаты исследований процессов, проходящих на границе раздела фаз «МП – ОВ» и в тонких пленках ОВ, создают предпосылки для направленного регулирования и повышения эксплуатационных характеристик асфальтобетонов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны : [учебное пособие для строительных и автомобильно-дорожных вузов] / И. А. Рыбьев. – Москва : Высшая школа, 1969. – 398 с. – Текст : непосредственный.
2. Братчун, В. И. Модификация дорожного битума реакционноспособным термополимером с использованием катализатора / В. И. Братчун, Е. Э. Самойлова, М. К. Пактер. – Текст : непосредственный // Современные проблемы строительства. Донецкий ПромстройНИИпроект. – 2005. – С. 213–218.
3. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Ленинград : Химия : Ленинградское отд-ние, 1990. – 254 с. – Текст : непосредственный.
4. Самойлова, Е. Э. Анализ процесса смачивания в системе «минеральные материалы – органическое вяжущее» / Е. Э. Самойлова, Р. В. Фролов, К. В. Терехов. – Текст : непосредственный // Научно-практический журнал «Строитель Донбасса». – 2021. – 4 (17). – С. 11–16.
5. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – Москва : Химия, 1976. – 231 с. – Текст : непосредственный.

Получена 19.01.2023

Принята 27.01.2023

О. Е. САМОЙЛОВА, В. М. ЛОШАКОВА  
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ПРИ ОТРИМАННІ АСФАЛЬТО- ТА  
АСФАЛЬТОПОЛІМЕРНИХ В'ЯЖУЧИХ  
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

**Анотація.** У цій роботі узагальнено результати досліджень процесів, що проходять на межі розділу фаз мінеральний порошок (МП) – органічне в'язуче (ОВ) та в тонких плівках ОВ, виконаних методами диференціальної сканувальної та ізотермічної калориметрії. Асфальтов'язучі є композицією на основі органічного в'язучого і дрібнодисперсного мінерального порошку [1]. Як ВВ був використаний бітум (в асфальтов'язучому) і бітумполімерне в'язуче (в асфальтополімерв'язучому). Модифікуючим полімером при отриманні бітумполімерного в'язучого (БПВ) був реакційноздатний терполімер Елвалою АМ фірми Du Pont, США (етиленгліцидилакрилат). При приготуванні асфальтов'язучих відбувається змочування МП органічним в'язучим, розтікання його по поверхні та формування тонких поверхневих плівок ВВ. Хороше змочування – необхідна умова міцної адгезійної сполуки в системі «мінеральний матеріал – органічне в'язуче», і отже забезпечуємо задані механічні властивості матеріалу [1]. Безумовно, що властивості ВВ у поверхневих плівках відрізнялися від властивостей ВВ у масі. Процеси на поверхні розділу фаз супроводжувалися тепловими ефектами, що дозволило їх досліджувати калориметричними методами.

**Ключові слова:** бітум, модифікатор, терполімер, Елвалою АМ, бітумполімерне в'язуче (БПВ), органічне в'язуче (ОВ), мінеральний порошок (МП), змочування, диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК).

HELEN SAMOJLOVA, VALENTINA LOSHAKOVA  
PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THE PRODUCTION OF ASPHALT  
AND ASPHALT POLYMER BINDERS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

**Abstract.** This paper summarizes the results of studies of the processes occurring at the interface between mineral powder (MP) and organic binder (OB) and in thin films of OB, carried out by the methods of differential scanning and isothermal calorimetry. Asphalt binders are a composition based on an organic binder and a fine mineral powder [1]. Bitumen (in asphalt binder) and bituminous polymer binder (in asphalt polymer binder) were used as OB. The modifying polymer in the production of polymer bitumen binder (PBB) was the reactive terpolymer Elvaloy AM from DuPont, USA (ethylene glycidyl acrylate). During the preparation of asphalt binders, the MP is wetted with an organic binder, it spreads over the surface, and thin surface films of organic matter are formed. Good wetting is a necessary condition for a strong adhesive bond in the «mineral material – organic binder» system and, therefore, is the prerequisite for the specified mechanical properties of the material [1]. Undoubtedly, the properties of OB in surface films differed from the properties of OB in bulk. The processes at the phase interface were accompanied by thermal effects, which made it possible to study them by calorimetric methods.

**Keywords:** bitumen, modifier, terpolymer, Elvaloy AM, polymer bitumen binder (PBB), organic binder (OB), mineral powder (MP), wetting, differential scanning calorimetry (DSC)..

**Самойлова Елена Эдуардовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии; кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов; управление техносферной безопасностью.

**Лошакова Валентина Михайловна** – ассистент кафедры физики и прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

**Самойлова Елена Эдуардовна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізики та прикладної хімії; кафедри техносферної безпеки ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

**Лошакова Валентина Михайлівна** – ассистент кафедри фізики та прикладної хімії ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

**Samojlova Helen** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Physics and Applied Chemistry Department, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physico-chemical studies of polymer composite materials; technosphere safety management.

**Loshakova Valentina** – Assistant, Physics and Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical studies of polymer composite materials.