

На правах рукописи



Стукалов Александр Анатольевич

**СТАРЕНИЕ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ,
АСФАЛЬТОБЕТОНОВ И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ИХ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Макеевка – 2016

Работа выполнена на кафедре автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Братчун Валерий Иванович,
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов.

Официальные оппоненты: **Калгин Юрий Иванович**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»,
профессор кафедры строительства и эксплуатации автомобильных дорог;

Нагорная Нина Павловна
кандидат технических наук, доцент,
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского», доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров.

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им.В.Г. Шухова».**

Защита состоится 28 апреля 2016 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 01.006.02 при ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» по адресу: 86123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, зал заседаний учёного совета. Тел. факс: +38(0623) 22-77-19, e-mail: d01.006.02@donnasa.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» по адресу: 86123, г. Макеевка, ул. Державина, 2 (<http://donnasa.ru>).

Автореферат разослан «___» марта 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 01.006.02



Назим Ярослав Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ежегодно в мире производится более миллиарда тонн дорожных асфальтобетонных смесей для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд. Существенным недостатком асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов является склонность их к старению – необратимому изменению состава, структуры и свойств. Старение начинается в процессе производства асфальтобетонной смеси и продолжается при термостатировании в термосбункерах, транспортировании к месту укладки смеси в конструктивные слои дорожных одежд и в условиях эксплуатации.

Необратимые изменения свойств асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в процессе старения обусловлены как внешними факторами (кислород воздуха, техногенные загрязнения (оксиды серы, азота и др.), температура, ультрафиолетовое и радиационное излучение, вода), так и внутренним факторами (структурно-реологический тип и консистенция битума, химико-минералогический состав минеральных компонентов асфальтобетона, тип гранулометрии, степень уплотнения асфальтобетона, структуры и текстуры бетона).

Это приводит к тому, что нормативные эксплуатационные характеристики асфальтобетонных покрытий после 6-8 лет эксплуатации не обеспечиваются.

Степень разработанности темы исследования. В работах Базжина Л.И., Бахраха Г.С., Братчуна В.И., Бутовой В.В., Гельфанд С.И., Гуляка Д.В., Золотарева В.А., Илиополова С.К., Калгина Ю.И., Коваля А.А., Колбановской А.С., Михайлова В.В., Почапского Н.Ф., Рыбьева И.А., Угловой Е.В., Шестеркина В.Д., Durrieu F., Farcas F., Lesueur D., Morgan P., Petersen J. исследованы процессы старения бетонных смесей и бетонов на органических вяжущих или на конкретном технологическом этапе, или в процессе эксплуатации. В то же время отсутствуют системные исследования, а также обобщающий материал, характеризующий необратимые изменения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонных покрытий нежестких дорожных одежд от начала производства смеси и до разрушения асфальтобетона в конструкции дорожной одежды в результате, прежде всего, термоокислительного старения.

Целью исследования является установление закономерностей термоокислительного старения битумов и асфальтобетонных смесей на этапах технологической переработки, а также асфальтобетонов при эксплуатации и разработка рекомендаций по прогнозированию и способам повышения долговечности асфальтобетонных покрытий.

Задачи исследования:

– сформулировать теоретические положения по прогнозированию и разработке составов асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, стойких к термоокислительному старению в процессе технологической переработки и эксплуатации в покрытиях нежестких дорожных одежд;

– исследовать закономерности термоокислительного старения нефтя-

ных дорожных битумов по изменению массы, пенетрации, температуры размягчения и группового химического состава;

- изучить реологическое поведение нефтяных дорожных битумов в процессе термического и термоокислительного старения; исследовать влияние толщины битумной пленки на глубину и энергию активации этих процессов;

- исследовать старение органического вяжущего в бинарной системе «битум – минеральный порошок»;

- изучить старение асфальтобетонных смесей в процессе термостатирования в термосбункере и транспортирования для укладки в конструктивные слои нежесткой дорожной одежды;

- исследовать влияние температурно-временных режимов производства на технологическое старение асфальтобетонных смесей, а также внешних и внутренних факторов на интенсивность старения асфальтобетонов в климатической камере ИП-1;

- разработать способы замедления процессов термоокислительного старения и методику прогнозирования долговечности асфальтобетонных покрытий с опытно-промышленным внедрением на предприятии дорожной отрасли.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- отдельно изучены закономерности термических и термоокислительных воздействий на процесс старения нефтяных дорожных битумов по изменению массы, пенетрации, температуры размягчения, группового химического состава и эффективной вязкости; установлено, что при 180°C изменение группового химического состава (ГХС) на 90% определяется термоокислительным старением и лишь на 10% анаэробными процессами под влиянием температуры;

- получили дальнейшее развитие исследования закономерностей старения органического вяжущего в бинарной системе «битум – минеральный порошок»; установлено, что термоокислительное старение (ТОС) в тонких слоях органического вяжущего на поверхности минеральных материалов идет быстрее, об этом свидетельствует снижение энергии активации с уменьшением толщины слоя (энергия активации термоокислительного старения в слое битума $\delta = 0,05$ мм $E_m = 40,4$ кДж/моль, а в слое $\delta = 2,5$ мм $E_m = 80,6$ кДж/моль);

- с использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлена определяющая роль температуры производства на интенсивность технологического старения асфальтобетонной смеси, вклад которой в 1,76 раза больше времени производства смеси; критической температурой производства горячей асфальтобетонной смеси является температура 170°C, превышение которой интенсифицирует процесс технологического старения в интервале температур 170-180°C в два раза;

- для асфальтобетонов, которые прошли этапы технологического старения, установлено снижение усталостной долговечности на 12% по сравнению с асфальтобетонами, которые не термостатировались в термосбункерах и не транспортировались к месту укладки в слои дорожной одежды;

- установлено, что предложенные способы комплексной модификации

микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона приводят к снижению интенсивности технологического и эксплуатационного старения в 10 раз и на 25...50%, соответственно по сравнению с традиционными горячими асфальтобетонами.

Практическое значение полученных результатов:

- для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетона по изменению группового состава битума в процессе термоокислительного старения»;

- результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс при подготовке специалистов по направлению 08.03.01 «Строительство» по профилю «Автомобильные дороги» в дисциплинах «Дорожно-строительное материаловедение» и «Физико-химическая механика строительных материалов»;

- для ПАО «Облдорремстрой» определена предполагаемая экономическая эффективность от внедрения 1 т асфальтополимерсеробетонной смеси повышенной термоокислительной стойкости, которая составит 693,3 руб.

Методы исследования. Процессы старения битумов, асфальтовяжущих, асфальтобетонных смесей, асфальтобетонов и асфальтополимербетонов изучены как стандартными, так и специальными методами и приборами: дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия, реология, адсорбционная хроматография. Для обработки и анализа результатов экспериментальных данных использованы методы математической статистики.

На защиту выносятся:

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов термоокислительного старения нефтяных дорожных битумов, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов на этапах технологической переработки и в условиях эксплуатации;

- способы замедления термоокислительного старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов комплексной модификацией структуры и структурообразующих элементов введением в нефтяной дорожный битум полимерных добавок и поверхностной активацией минеральных компонентов;

- рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетона по изменению группового состава битума в процессе термоокислительного старения.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: результатами экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов, приборов и оборудования в лабораторных и в производственных условиях; адекватностью экспериментально-статистической математической модели влиянию температурно-временных воздействий на технологическое старение асфальтобетонных смесей; соответствием результатов эксперимента теоретическим предпосылкам.

Апробация результатов диссертации. Основные положения диссертационной работы доложены на: Международной научно-технической кон-

ференции «Проектирование, строительство и эксплуатация нежестких дорожных одежд», которая посвящена 80-летию ХНАДУ и дорожно-строительного факультета (Харьков, ХНАДУ, 2010 г.); Международной научно-технической конференции студентов (Москва, МГСУ, 15-17 марта 2011 г.); Всеукраинской интернет конференции молодых ученых и студентов «Проблемы современного строительства» (Полтава, ПолтНТУ, 21-22 ноября 2012 г.); V Международной научно-технической конференции «Дорога к обществу, основанная на знаниях» (Москва, МГСУ, 26-28 июня 2013 г.); Международной научно-технической конференции «Современные технологии строительства и эксплуатации автомобильных дорог» (Харьков, ХНАДУ, 2013 г.); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (Макеевка, ДонНАСА, 30 сентября – 4 октября 2013 г.); XI, XII, XIII Международных научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов (Макеевка, ДонНАСА, апрель 2012, 2013, 2014 гг.).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 22 научных работах, в том числе в 13 работах, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях: 12 работ опубликованы в изданиях, входящих в перечень специализированных научных журналов, утвержденных МОН Украины; 1 – в издании, входящем в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, утвержденных ВАК РФ.

Общий объем публикаций – 9,13 п.л., из которых 4,31 п.л. принадлежат лично автору.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти основных разделов, выводов, списка использованных источников и приложений. Общий объем работы составляет 179 страниц, в том числе 147 страниц основного текста, 7 полных страниц с рисунками и таблицами, 18 страниц списка использованных источников, 7 страниц приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, приведены основные научные результаты, показано их практическое значение и область реализации.

В первом разделе рассмотрено современное состояние вопроса о технологическом старении асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в условиях эксплуатации, а именно: влияние параметров технологической переработки асфальтобетонных смесей и факторы, которые определяют необратимые изменения их свойств (уплотняемость, потеря органического вяжущего, изменение интервала пластичности, адгезия органических вяжущих и др.); факторы старения и стадии необратимых изменений состава, структуры, текстуры асфальтобетонов в процессе эксплуатации; физико-химические процессы, которые происходят при необратимых изменениях состава, структуры и свойств органических вяжущих, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов; способы обеспечения стабильности технологи-

ческих свойств асфальтобетонных смесей и долговечности асфальтобетонов при эксплуатации в процессе термоокислительного старения.

В работах Базжина Л.И., Бахраха Г.С., Бутовой В.В., Гельфанд С.И., Гуляка Д.В., Золотарева В.А., Илиополова С.К., Калгина Ю.И., Коваля А.А., Колбановской А.С., Михайлова В.В., Почапского Н.Ф., Рыбьева И.А., Угловой Е.В., Шестеркина В.Д., Durrieu F., Farcas F., Lesueur D., Morgan P., Petersen J. установлено, что доминирующей причиной старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов является термоокисление по схеме цепного механизма окисления Баха-Энглера, Семенова М.М. Под действием кислорода воздуха и температуры в соединениях нефтяного дорожного битума образуются пероксиды, гидропероксиды, дальнейшее превращение которых ведет к синтезу высокомолекулярных веществ – асфальтенов. По представлениям А.С. Колбановской и В.В. Михайлова процессы необратимых изменений в органических вяжущих проходят в три стадии: образование коагуляционной сетки из асфальтенов; развитие жесткой пространственной структурной сетки; разрушение пространственной сетки из асфальтенов вследствие напряжений от усадки и механических нагрузок.

Приведены критерии, характеризующие критические необратимые изменения свойств асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов: коэффициент воздуходоступности (Бахрах Г.С.) $K_w = \frac{W}{\delta}$ (где W – водонасыщение образца, % по объему, δ – средневывчисленная толщина пленки органического вяжущего на поверхности минеральных материалов, мкм), K_w не должен превышать 2; уравнение битумного баланса (Шестеркин В.Д.) $ОВ(\tau_1) = ОВ - (ОВ_{Ад} + ОВ_В + ОВ_{П})$, где $ОВ(\tau_1)$ – масса органического вяжущего (ОВ) в асфальтобетоне, которая определяется в момент времени τ , $ОВ$ – масса нефтяного дорожного битума в смеси при выходе из асфальтосмесителя, $ОВ_{Ад}$ – масса ОВ, сорбированного поверхностью минерального материала (ММ) и продифундировавшего в капиллярно-пористое пространство ММ, $ОВ_В$ – масса ОВ, перешедшего в конденсированное состояние в результате полиоксиконденсации; потеря $ОВ \geq 22\%$ ведет к критическим изменениям свойств асфальтобетона; коэффициент стойкости в среде в виде соотношения времени разрушения в агрессивной среде (t_c) и времени разрушения на воздухе ($t_в$) (Золотарев В.А., Ефремов С.В.): $K_{a.c.} = t_c/t_в$, не менее 0,8 и др.

Во втором разделе сформулированы теоретические положения прогнозирования и получения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, стойких к термоокислительному старению.

При прогнозировании долговечности асфальтобетона по изменению группового химического состава при термоокислительном старении необходимо использовать изменения ГХС до критических значений показателей качества битума, а именно $П_{25} \leq 20$ дмм, $T_p \geq 60^\circ\text{C}$ и $Д_{25} \leq 10$ см под действием кислорода воздуха и температурно-временных факторов технологической переработки асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в процессе эксплуатации.

При разработке методики прогнозирования стойкости органического вяжущего к термоокислительному старению необходимо учитывать особенности поведения нефтяного дорожного битума (битумополимерного вяжущего) при его технологической подготовке. С учетом изменения свойств битума в битумоварочном котле при температурах производства смеси приведена степенная зависимость, которая позволяет определить необходимую исходную пенетрацию битума.

Для стабильности асфальтобетонных смесей при температурах производства целесообразно в ОВ вводить антиоксиданты (вторичные ароматические амины, фенолы, бифенолы, фенолсульфиды). Радикалы, возникающие в результате термоокислительных реакций, могут легче реагировать с молекулой ингибитора АН, чем с молекулой исходного вещества $R-H$, потому что связь $A-H$ слабее, чем связь $R-H$. При этом образуется малоактивный радикал, который не сможет реагировать с RH . Этот радикал с кислородом образует пероксидный радикал ингибитора, также малоактивный. При этом реакционная цепь окисления исходного вещества RH обрывается.

Сформулированы теоретические положения по разработке наиболее эффективных способов получения составов асфальтополимербетонных смесей и асфальтополимербетонов, стойких к термоокислению: комплексной модификацией микроструктуры асфальтобетона, а именно, нефтяного дорожного битума бутадиевметилстирольным каучуком СКМС-30 совместно с технической серой, а минерального порошка – поверхностной активацией СКМС-30 из раствора в углеводородах и комплексной модификацией нефтяного дорожного битума этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой в сочетании с поверхностной активацией щебня, искусственного песка и минерального порошка этиленглицидилакрилатом.

В третьем разделе приведены характеристики объектов и методов исследования. Для подтверждения теоретических положений и выполнения программы экспериментальных исследований, которые позволяют обобщить и перенести полученные экспериментальные данные на объекты, широко используемые для производства асфальтополимербетонных смесей и комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, приняты: дорожные битумы БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, отвечающие требованиям ДСТУ 4044-2001 (ГОСТ 22245-90); как модификаторы компонентов асфальтовяжущего вещества и битума использованы бутадиевметилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (ДСТУ 41138-78) и техническая сера (ДСТ 127.1-93). Для комплексной модификации микро-, мезо- и макроструктуры использован этиленглицидилакрилат, отвечающий требованиям сертификата качества концерна производителя «DUPON» (США) совместно с полифосфорной кислотой ПФК-105 следующего состава (%): H_3PO_4 – 51, $H_4P_2O_7$ – 42, $H_5P_3O_{10}$ – 6, $H_6P_4O_{13}$ – 1.

Приняты следующие минеральные порошки (МП): известняковый, содержание $CaCO_3$ – 99%; удельная поверхность $410 \text{ м}^2/\text{кг}$; истинная плот-

ность – 2710 кг/м³; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1885 кг/м³; пористость – 30,5%, битумоемкость – 50%; доломитовый, содержащий СаО – 37%, MgO – 22,6%; удельная поверхность 455 м²/кг; истинная плотность – 2840 кг/м³; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1620 кг/м³; пористость – 43%, битумоемкость – 67,8%; кварцевый, содержащий SiO₂ – 99,25%, Al₂O₃ – 0,43%, FeO – 0,32%; истинная плотность – 2750 кг/м³; средняя плотность под нагрузкой 40 МПа – 1760 кг/м³; пористость – 36%, битумоемкость – 47,6%.

В качестве антиоксиданта использован «НАФТАМ-2» (ГОСТ 39-79): температура плавления – 104,5°C; массовая доля 2-нафтола – меньше 0,45%; массовая доля золы – не более 0,3%; массовая доля летучих веществ – не более 0,2%; массовая доля железа и его соединений – не более – 0,008%.

Щебень и песок получены дроблением и рассевом гранита Караньского карьера (Донецкая область) со следующими показателями качества: дробимость – 6,2% (марка щебня по прочности – 1400); истираемость щебня в полочном барабане – 2,3% (И-I); 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 мелкозернистого асфальтобетона (тип Б), представленный полными остатками на соответствующих ситах (мм), следующий: 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%.

В диссертационной работе, кроме стандартных, использован ряд специальных методов исследования: определение группового химического состава битумов выполнено по методу СоюздорНИИ; изучение уплотняемости асфальтополимербетонных смесей выполнено на приборе, разработанном в Харьковском национальном автомобильно-дорожном университете; динамическая циклическая усталость изучена на оборудовании Горловского автомобильно-дорожного института; процессы на поверхности раздела фаз «этиленглицидилакрилат – известняковый минеральный порошок» изучены с использованием сканирующей калориметрии (ДСК-912 в составе термоаналитического комплекса Du Pont 9900); инфракрасные спектры получены на двухлучевом спектрофотометре «Sperord»; эффективную вязкость определяли на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1».

В четвертом разделе приведены результаты экспериментальных исследований старения нефтяных дорожных битумов, асфальтовяжущих веществ, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов.

В диссертационной работе суммарный процесс старения нефтяного дорожного битума рассматривался как результат двух параллельных процессов: термостарение (ТС), которое идет под действием повышенной температуры без участия кислорода (при температуре производства асфальтобетон-

ных смесей) и термоокислительного старения (ТОС) под действием повышенных температур и кислорода воздуха. Для разделения вкладов ТС и ТОС выполнено старение битума БНД 40/60 при 180°C в течении 5 и 10 часов в плотно закрытых алюминиевых бьюксах (в слое толщиной $\delta = 35$ мм) и в открытых чашках Петри (в слое толщиной $\delta = 2$ мм).

Влияние температуры и кислорода воздуха оценивали по изменению массы битума, его группового химического состава, пенетрации и температуры размягчения.

В табл. 1. приведены изменение массы образцов битума в процессе термического (закрытый бьюкс) и термоокислительного (открытая чашка Петри) старения.

Таблица 1

Изменение массы образцов битума в процессе термостатирования при 180°C

Способ термостатирования	Время термостатирования	Изменение массы, % к исходной навеске, Δm	Удельное изменение массы, Δm_y , г/см ² поверхности за период термостатирования
1. Закрытый бьюкс ($\delta = 35$ мм) без доступа воздуха	5 ч 10 ч	— —	— —
2. Закрытый бьюкс ($\delta = 35$ мм) с ограниченным доступом воздуха	5 ч 10 ч	+0,016 +0,193	$+4,2 \cdot 10^{-4}$ $+5,1 \cdot 10^{-3}$
3. Открытая чашка Петри ($\delta = 2$ мм)	5 ч 10 ч	-1,25 -1,57	$-2,56 \cdot 10^{-3}$ $-3,21 \cdot 10^{-3}$

*) (+) – увеличение массы; (–) – уменьшение массы.

Как следует из данных табл. 1, в закрытом бьюксе при ограниченном доступе воздуха доминируют процессы присоединения кислорода. Этот процесс имеет явно выраженный индукционный период (4-5 ч и более). При свободном доступе кислорода воздуха преобладают деструктивные процессы.

Определена средняя скорость ($\bar{\vartheta}$) ($\bar{\vartheta} = \frac{\Delta m_n}{t}, \frac{г}{см^2 \cdot ч}$) процесса присоединения кислорода ($\bar{\vartheta}_+$) и уменьшения массы битума при термоокислительном старении ($\bar{\vartheta}_-$) (табл. 2).

Таблица 2

Средняя скорость процессов при термоокислительном старении битума (180°C)

Интервал времени, ч	$\bar{\vartheta}_+$, г/см ² ·ч	$\bar{\vartheta}_-$, г/см ² ·ч	$\bar{\vartheta}_{ТО}$, г/см ² ·ч
0-5	$+0,84 \cdot 10^{-4}$	$-0,59 \cdot 10^{-3}$	$-0,51 \cdot 10^{-3}$
5-10	$+0,94 \cdot 10^{-3}$	$-1,07 \cdot 10^{-3}$	$-0,13 \cdot 10^{-3}$

Вклад окислительных процессов оценивается как $\bar{\vartheta}_{ТО} = \bar{\vartheta}_- + \bar{\vartheta}_+$.

Свободный доступ кислорода воздуха способствует образованию и накоплению свободных радикалов, о чем свидетельствует увеличение концентрации асфальтенов (основных носителей парамагнитных центров в битуме) табл. 3. Повышение концентрации асфальтенов проявляется в снижении пенетрации, повышении температуры размягчения и потере битумом вяжущих свойств.

Таблица 3

Изменение стандартных показателей качества и группового химического состава нефтяного дорожного битума БНД 40/60 в процессе старения при 180°C

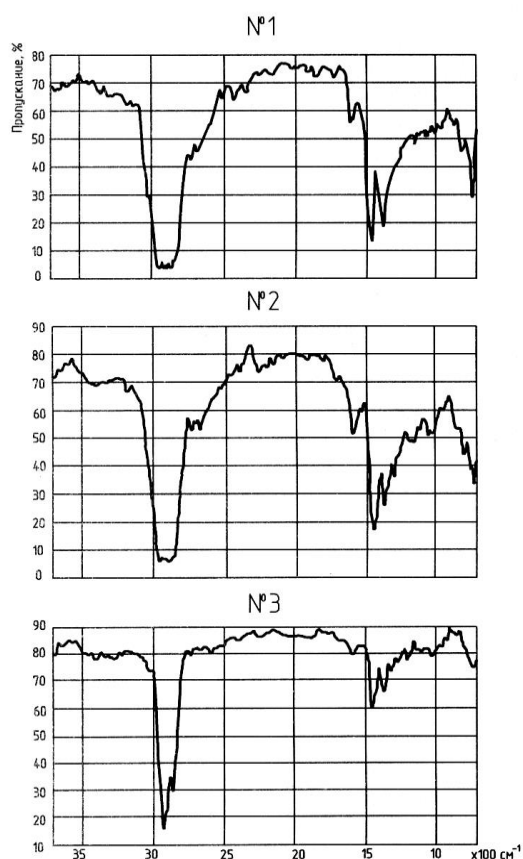
Наименование образца битума	Пене- трация (0,1 мм)		Температура размягчения по КиШ, °С	Температура хрупкости по Фраусу, °С	Растяжимость, см	Групповой химический состав							
	П ₂₅	П ₀				% к массе битума				% к массе масел		% к массе смол	
						масла	смолы	асфальтены	карбены и карбоиды	парафино- нафтеновые	ароматические	петролейно- бензолные	спирто- бензолные
Исходный	46	13	48	-20	65	52,2	28,4	19,2	0,2	76,6	23,4	59,2	40,8
Состаренный в закрытом бюксе													
5 ч	45	11	49,5	-20	59	50,9	29,1	19,8	0,2	64,8	35,2	71,4	28,6
10 ч	39	11	50,5	-19	56	49,3	30,2	20,3	0,2	61,5	38,5	77,5	22,5
Состаренный в открытой чашке Петри													
5 ч	22	6	66	-15	4	43,8	31,3	24,6	0,3	86,6	13,4	54,7	45,3
10 ч	20	4	70	-13	3	39,5	32,2	27,9	0,4	93,2	6,8	49,8	50,2

Установлено, что молекулярная масса и растворяющая способность масел по отношению к смолам и асфальтенам снижается, а молекулярная масса смол за счет спиртобензолных смол повышается.

Выделенные методом адсорбционной хроматографии масла и фракция петролейно-бензолных смол исследованы методом инфракрасной спектроскопии (ИК) в области 3600-700 см⁻¹ методом раздавленной капли (рис. 1).

Разветвленность парафиновых цепей оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения 1380 см⁻¹ (δ_{CH_2}) и 1460 см⁻¹ (δ_{CH_2}), $A_{pn} = D_{1380} / D_{1460}$, концентрацию ароматических структур определяли отношением оптических плотностей полос поглощения 1600 см⁻¹ (ν_{c-c} ароматического кольца) и 1460 см⁻¹, $A_{ap} = D_{1600} / D_{1460}$, а концентрацию кислородсодержащих структур по отношению D полос поглощения 1700 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$) и 1460 см⁻¹, $A_0 = D_{1700} / D_{1460}$.

а)



б)

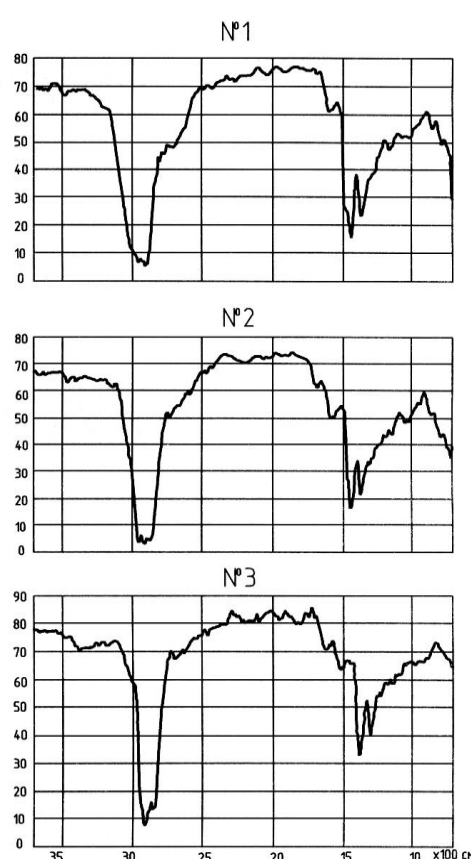


Рис. 1. ИК – спектры хроматографических фракций, выделенных из исходного битума (а) и битума, состаренного при 180°C в течении 10 ч в открытой чашке Петри (б): № 1 и № 2 – первая и последняя фракции масел; № 3 – спирто-бензольные смолы.

Установлено, что при ТС накапливаются структуры с повышенной молекулярной массой, а при ТОС они частично деструктируют. Характерно, что в процессе ТС превалирует расход ароматических структур, а разветвленность парафинов не изменяется. Характер изменения разветвленности и содержания ароматики при ТОС свидетельствуют о том, что эти структуры одновременно и расходуются и генерируются. ТОС приводит к значительно большему повышению содержания смол и асфальтенов, чем ТС. При этом концентрация спирто-бензольных смол растет, а петролейно-бензольных снижается.

В табл. 4 сравниваются эффекты ТОС в слоях битума разной толщины, которые свидетельствуют о том, что процессы термоокислительной деструкции при 180°C происходят более интенсивно. Низкое значение Δt_y и невысокое значение эффективной энергии активации (E_m) этих процессов подтверждают наличие диффузионного контроля ТОС.

С уменьшением толщины слоя битума энергия активации E_m снижается: при $\delta = 2,5$ мм, $E_m = 80,6$ кДж/моль; $\delta = 0,5$ мм, $E_m = 56,8$ кДж/моль; $\delta = 0,05$ мм, $E_m = 40,4$ кДж/моль. Термоокислительное старение в тонких слоях при производстве асфальтобетонных смесей идет быстрее. Характер изменения E_m при

переходе к тонким слоям битума также свидетельствует об усилении диффузионного контроля ТОС. Это может быть обусловлено ограничением доступа кислорода в реакционный объем. Скорость окисления в условиях избытка окисляемого вещества постоянна.

Таблица 4

Изменение массы образцов битума БНД 60/90 (Δm_y , $\Delta m_{отн.}$) при термоокислительном старении на воздухе в стационарном слое

Образцы состаренного битума	Δm_y , г/см ² , при температуре		$\Delta m_{отн.} = \frac{\Delta T_y^{180}}{\Delta T_y^{163}}$	E_m , кДж/моль
	163°C	180°C		
Слой $\delta=2,5$ мм				
– 5 ч	$-7,44 \cdot 10^{-4}$	$-1,72 \cdot 10^{-3}$	2,3	80,6
– 10 ч	$-14,76 \cdot 10^{-4}$	$-3,04 \cdot 10^{-3}$	2,1	71,8
– 20 ч	$-23,40 \cdot 10^{-4}$	$-5,05 \cdot 10^{-3}$	2,2	76,3
Слой $\delta=0,5$ мм				
– 5 ч	$-7,09 \cdot 10^{-4}$	$-1,24 \cdot 10^{-3}$	1,8	56,8
Слой $\delta=0,05$ мм				
– 5 ч	$-2,14 \cdot 10^{-4}$	$-3,25 \cdot 10^{-4}$	1,5	40,4

Примечание: В табл. 4 приняты следующие обозначения: 1 – δ – толщина пленки битума, 2 – ТОС характеризуется удельным уменьшением массы образца, Δm_y .

Исследовано реологическое поведение состаренного битума БНД 40/60 при температуре 180°C в течении 5 и 10 ч в слое толщиной $\delta = 2,5$ мм в открытой чашке Петри при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0,556 \dots 4560 \text{ с}^{-1}$ при $T = 80^\circ\text{C}$. Эффективная вязкость в широком диапазоне $\dot{\gamma}$ описана степенной зависимостью-уравнением Освальда-Де-Вале:

$$\lg \eta = \lg \eta_1 - m \lg \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где: η_1 – вязкость битума при $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$, m – коэффициент, который характеризует темп разрушения структуры органического вяжущего.

Предложены уравнения регрессии для реологических показателей состаренных битумов. Так, для битума, состаренного в чашке Петри 5 ч (ТОС), установлена регрессионная зависимость между предельным напряжением сдвига τ_T и вязкостью неразрушенной структуры η_0 :

$$\tau_T = 110 - 0,38(562 - \eta_0) \quad (2)$$

Установление корреляционной связи между τ_T и η_0 позволило идентифицировать структуры состаренных битумов, которые образуются при ТС и ТОС. Термическое старение упрочняет коагуляционный каркас неразрушенной структуры битума, а термоокислительное 180°C / 5 ч – его частично разрушает и приближает битум к концентрированным растворам полимеров. ТОС происходит только в поверхностном слое. При этом не только растет концентрация асфальтенов, но и происходит их частичное растворение в мальтенах с образованием полимерподобной системы, вязкоупругое поведение которой существенно отличается от реологического поведения коагуляционных структур.

Предложена зависимость, устанавливающая связь вязкости исходного

($\eta_{и}$) и состаренного ($\eta_{ст}$) битумов с их молекулярными массами $M_{и}$ и $M_{ст}$ соответственно:

$$\lg\left(\frac{\eta_{ст}}{\eta_{и}}\right) = 3,4 \cdot \lg\left(\frac{M_{ст}}{M_{и}}\right) \quad (3)$$

Для описания старения нефтяных дорожных битумов введены индексы старения, характеризующие изменение пластических свойств, вязкости неразрушенной структуры, эффективной вязкости, аномалии вязкости.

Изучено старение нефтяного дорожного битума в бинарной системе «битум БНД 40/60 (100 м.ч.) – минеральный порошок (60 м.ч.)» в климатической камере ИП-1 при температуре 100°C и ультрафиолетовом облучении при толщине слоя асфальтовяжущего вещества 1 мм в течении 200 ч.

Для контроля превращений битума использован метод ИК-спектроскопии. Исследованы следующие системы: исходный битум БНД 40/60; бинарная система «битум – МП» (хранилась 200 ч в закрытой таре); бинарная система «битум – МП» после 200 ч старения в чашке Петри; асфальтовяжущее вещество с введением антиоксиданта нафтам (2N – фенил-2-нафтиламин $C_{16}H_{13}N$) после 200 ч старения в климатической камере ИП-1.

Сравнение спектров исходного битума и бинарных смесей «битум – МП» позволило обнаружить разницу в соотношении интенсивности полос поглощения ν (2840см^{-1}) и ν (2910см^{-1}) $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3-$ групп. Эти полосы – результат поглощения симметричных ($\nu_{ас}$) валентных колебаний (C–H) связей в этих группах: $\nu_{ас}(\text{CH}_2)=2940-2915\text{ см}^{-1}$; $\nu_{ас}(\text{CH}_3) = 2975-2950\text{ см}^{-1}$; $\nu_{с}(\text{CH}_2) = 2870-2950\text{ см}^{-1}$; $\nu_{с}(\text{CH}_3) = 2885-2860\text{ см}^{-1}$.

Максимумы полос поглощения отвечают $\nu_{с}$ (2840см^{-1}) и $\nu_{ас}$ (2910см^{-1}), а изменение отношения их интенсивностей может свидетельствовать об ограничениях одного из валентных колебаний вследствие изменения структуры молекул (создания пространственных конденсированных структур типа асфальтенов или формирования адсорбционно-сольватных слоев вяжущих на поверхности МП).

Действительно, отношение оптических плотностей полос поглощения при 2910 см^{-1} и 2840 см^{-1} $D_{отн} = \frac{D(2910\text{см}^{-1})}{D(2840\text{см}^{-1})}$ изменяется для: битума исходного $D_{отн} = 1,56$; для бинарной смеси «битум-МП» исходной $D_{отн} = 1,60$; для бинарной смеси состаренной $D_{отн} = 2,04$; для бинарной ингибированной состаренной смеси $D_{отн} = 2,19$.

Эти наблюдения находятся в согласии с изменением интенсивности тех характеристичных полос поглощения битума при старении бинарной смеси, которые характеризуют переход от масел к смолам и далее к асфальтенам, что сопровождается ростом D (720 см^{-1}), D (1600см^{-1}) и D (1700см^{-1}), и характеризуют изменение концентрации парафино-нафтенных, ароматических углеводородов и карбонильных групп, соответственно, в маслах, смолах и асфальтенах битума.

Методом термогравиметрии в диапазоне 0-800°C зафиксированы следующие физико-химические процессы, характеризующие термоокисли-

тельную деструкцию органических вяжущих, а именно: термоокислительная деструкция смол нефтяных дорожных битумов; взаимодействие продуктов термодеструкции между собой, а также с асфальтенами битума с образованием вторичных соединений конденсированной ароматики; термоокислительная деструкция вторичных продуктов.

Рассмотрение термограмм асфальтовяжущих веществ, содержащих известняковый минеральный порошок и антиоксидант – нафтам ($C_{16}H_{13}N$), полученные в режиме линейного подъема температуры методом дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствует о температурных переходах, которые можно интерпретировать как размораживание молекулярной подвижности отдельных элементов структуры нефтяного дорожного битума, а также частичной термодеструкции компонентов мальтеновой составляющей нефтяных дорожных битумов.

Характерно, что температуры этих переходов в асфальтовяжущих веществах, приготовленных при $160^{\circ}C$ для бинарных систем, содержащих $C_{16}H_{13}N$, смещаются в область более высоких температур в среднем на $1^{\circ}C$, что свидетельствует о наличии эффекта ингибирования ТОС.

Для определения влияния температурно-временных факторов на технологическое старение в лабораторных условиях выполнено экспериментально-статистическое моделирование.

Факторами приняты: X_1 – температура производства асфальтобетонной смеси ($165 \pm 15^{\circ}C$); X_2 – продолжительность производства асфальтобетонной смеси в лабораторных условиях (9 ± 2 мин). Параметры оптимизации: предел прочности при сжатии при $0^{\circ}C$ (Y_1), R_0 , не более 8 МПа; предел прочности на раскол при $0^{\circ}C$ (Y_2), R_p , не более 6 МПа, коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении (Y_3), $K_{вд}$, не менее 0,85.

Регрессионный анализ выполнен с использованием программы Actat 2,0. Получены уравнения регрессии в виде полиномов, например, для предела прочности при сжатии при $0^{\circ}C$, уравнение регрессии имеет вид полинома первой степени:

$$Y_1(x_1, x_2) = 7,9 + 0,44x_1 + 0,25x_2 - 0,04x_1x_2 \quad (4)$$

Как следует из анализа уравнения регрессии (4), более весомым фактором изменения предела прочности асфальтобетона является температура производства смеси, влияние которой в 1,76 раза выше времени производства асфальтобетонной смеси.

Установлена критическая температура нагрева компонентов асфальтобетонных смесей ($170^{\circ}C$), выше которой интенсифицируются процессы необратимых изменений в составе и структуре битума, и как следствие, свойства асфальтобетона. Характерно, что предел прочности на растяжение при изгибе асфальтобетона при переходе к температуре производства $180^{\circ}C$ на 18% возрастает по сравнению с температурой приготовления асфальтобетонной смеси $150^{\circ}C$ и составляет при $20^{\circ}C$, $R_{изг}^{20} = 1,3$ МПа.

В то же время динамическая усталостная долговечность асфальтобетона, приготовленного при $180^{\circ}C$ снижается на 20% и 18% по отношению к асфальтобетонам, приготовленным при $150^{\circ}C$ и $165^{\circ}C$ соответственно (рис. 2).

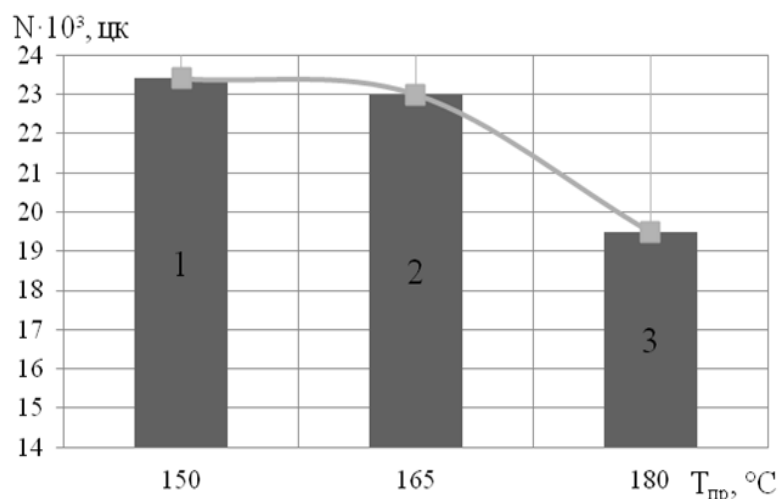


Рис. 2. Зависимость количества циклов N до усталостного разрушения горячего мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) от температуры производства асфальтобетонной смеси $T_{пр}$: 1 – 150°C, 2 – 165°C, 3 – 180°C соответственно.

Аналогичные закономерности получены для асфальтовяжущего вещества на известняковом минеральном порошке и битуме БНД 40/60 ($P_{25} = 52,0,1$ мм). Зависимость логарифма предела прочности при сжатии при 0°C от температуры производства $T_{пр} = 140-180^\circ\text{C}$ $\lg R_0 = f(T_{пр})$ представлена двумя прямыми с точкой перегиба 170°C и характеризуется интенсивностью старения на участке $T_{пр} = 140-170^\circ\text{C}$

$$K_{ст(1)} = \frac{\lg R_{0(170)} - \lg R_{0(140)}}{\lg R_{0(140)}} = 0,04 \quad (5)$$

и на участке $T_{пр} = 170-180^\circ\text{C}$ – $K_{ст(2)} = 0,09$.

Таким образом, критической температурой производства асфальтобетонных смесей следует считать температуру 170°C.

Для изучения влияния технологического старения на уплотняемость асфальтобетонных смесей использовалась мелкозернистая смесь типа Б, приготовленная на нефтяном дорожном битуме БНД 60/90 и неактивированном доломитовом минеральном порошке. Температура производства асфальтобетонной смеси составляла 150, 165 и 180°C соответственно. В качестве главного критерия для оценки уплотняемости асфальтобетонной смеси, подвергшейся технологическому старению в процессе производства, использовалась работа A , затраченная на уплотнение.

Установлено, что чем выше температура производства и уплотнения асфальтобетонной смеси, тем ниже значение работы, затраченной на уплотнение. Для асфальтобетонных смесей, температура производства которых составляет 150, 165 и 180°C, работа, затраченная на их уплотнение при температуре 100°C равна 810, 775 и 675 Дж соответственно, а при температуре уплотнения 160°C – 375, 342 и 296 Дж соответственно. Тенденция к снижению показателя работы, затрачиваемой на уплотнение, с ростом температуры производства асфальтобетонной смеси при прочих равных условиях не гарантирует получе-

ние более долговечного асфальтобетонного покрытия и свидетельствует о не чувствительности данного параметра к технологическому старению.

Интенсивность старения асфальтобетонных смесей при термостатировании в термосбункере и при транспортировании к месту устройства конструктивных слоев дорожных одежд изучали на образцах асфальтобетонных смесей, отобранных на асфальтобетонном заводе предприятия ООО «Данком» (г. Донецк). Объектом исследования являлась асфальтобетонная смесь типа В, приготовленная на нефтяном дорожном битуме БНД 40/60 с адгезионной добавкой «АДБИТ-Р» в количестве 0,4% от массы битума. Содержание битума в смеси 5,5% сверх 100% минеральных материалов. Температура производства асфальтобетонной смеси 165°C. Время термостатирования в термосбункере 2 часа 45 минут; время транспортирования к месту устройства конструктивных слоев нежесткой дорожной одежды 1 час 30 минут.

Установлено, что температура асфальтобетонной смеси в термосбункере при 8-10°C окружающей среды в течение 2 часов 45 минут термостатирования равна температуре производства. Расслаивание асфальтобетонной смеси и миграция битума по высоте бункера вместительностью 50 т не зарегистрированы.

Смесь при транспортировании не накрывалась. Температура смеси перед укладкой в покрытие дорожной одежды составляла 131°C.

Значение предела прочности при расколе при 0°C и на растяжение при изгибе при 20°C асфальтобетонных образцов после термостатирования и после транспортирования возрастают, что свидетельствует о старении асфальтобетонных смесей на всех технологических этапах.

Характерно, что динамическая усталостная долговечность асфальтобетона в процессе технологического старения снижается (табл. 5).

Таблица 5

Результаты испытания асфальтобетонных образцов, приготовленных из асфальтобетонной смеси, которая прошла следующие технологические этапы

Технологические этапы	$R_{сж}$, при 0°C, МПа	$R_{сж}$, при 20°C, МПа	$R_{раск}$, при 0°C, МПа	$R_{изг}$, при 20°C, МПа	Усталостная долговечность, $N \cdot 10^3$, цк
Исходная смесь (А)	8,24	5,85	4,31	1,31	31
После термостатирования в термосбункере (Б)	8,93	6,16	4,37	1,64	30
После транспортирования к месту укладки в слой дорожной одежды (В)	9,45	6,27	4,53	1,92	27,7

Предложены способы получения термостабильных асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, а именно: модификацией микроструктуры асфальтобетона, в частности битума комплексной добавкой, состоящей из бутадиенметилстирольного каучука 2-3% и технической серы 20-40% с одновременной активацией поверхности минерального порошка 0,5-1,0% СКМС-30, а также комплексной модификацией микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона:

нефтяного дорожного битума этиленглицидилакрилатом 2% масс. в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2% масс.) и поверхностной активацией песка, щебня и минерального порошка этиленглицидилакрилатом (0,7% от массы минеральных материалов).

Как свидетельствуют данные, приведенные на рис. 3, асфальтополимербетонные смеси, комплексно-модифицированные этиленглицидилакрилатом, имеют на порядок ниже интенсивность технологического старения, чем традиционные горячие асфальтобетоны.

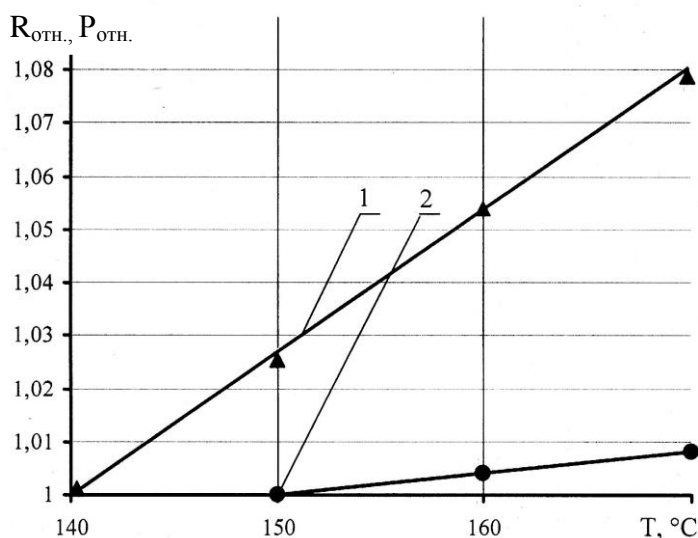


Рис. 3. Зависимость относительного предела прочности при сжатии $R_{отн}$ при 0°C ($R_{0(T)} / R_{0(140)}$) асфальтояющего вещества, в котором нефтяной дорожный битум $\Pi_{25} = 75$ град. структурирован 14% известнякового минерального порошка); 2 – относительная стойкость по Маршаллу $P_{отн} = (P_{60(170)} / P_{60(150)})$ комплексно-модифицированного этиленглицидилакрилатом асфальтополимербетона.

Коэффициент теплового старения комплексно-модифицированного этиленглицидилакрилатом мелкозернистого асфальтобетона и асфальтополимерсеробетона после 1200 часов прогрева в климатической камере ИП-1 при температуре 75°C и ультрафиолетовом облучении составляют 1,15 и 1,25 соответственно, а немодифицированного горячего асфальтобетона $K_{ст} = 1,5$.

Пятый раздел посвящен практической реализации исследований. Для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетона по изменению группового состава битума в процессе термоокислительного старения» и определена предполагаемая экономическая эффективность от внедрения асфальтополимерсеробетонной смеси повышенной термоокислительной стойкости. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс при подготовке специалистов по направлению 08.03.01 «Строительство» по профилю «Автомобильные дороги» в курсах «Дорожно-строительное материаловедение» и «Физико-химическая механика строительных материалов».

ВЫВОДЫ

1. Сформулированы теоретические положения о многостадийном процессе старения тонкопленочного дорожного битума на поверхности полидисперсных минеральных материалов, который происходит на этапах: производства асфальтобетонной смеси; термостатирования в термосбункерах; транспортирования смеси к месту укладки в слои нежесткой дорожной одежды; в процессе эксплуатации асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог. Показано, что в процессе термоокисления в тонкой пленке органического вяжущего, как на этапах технологической переработки, так и в процессе эксплуатации под действием кислорода воздуха и температуры по механизму цепных реакций в соединениях нефтяного дорожного битума образуются свободные радикалы, дальнейшее превращение которых ведет к накоплению асфальтенов, формированию жесткой пространственной структуры и ее разрушению вследствие напряжений от усадки и механических нагрузок.

2. По изменению массы дорожного битума, пенетрации, температуры размягчения, группового химического состава, средней скорости процессов присоединения кислорода воздуха в процессе термостарения (в закрытом бьюксе в слое битума толщиной $\delta = 35$ мм) и термоокислительного старения (в открытых чашках Петри в слое битума толщиной $\delta = 2$ мм) при температуре 180°C в течение 5 и 10 часов установлено, что доминирующей причиной старения нефтяного дорожного битума является термоокисление, которое приводит к накоплению асфальтенов, что проявляется в снижении пенетрации, повышении температуры размягчения и потере битумом вяжущих свойств. Установлено, что термоокислительное старение приводит к большему росту концентрации смол и асфальтенов, чем термостарение.

3. С уменьшением толщины слоя битума энергия активации процессов термоокислительного старения снижается (при $\delta = 2,5$ мм $E_m = 80,6$ кДж / моль; $\delta = 0,5$ мм $E_m = 56,8$ кДж / моль; $\delta = 0,05$ мм $E_m = 40,4$ кДж / моль). Термоокислительное старение в тонких слоях при производстве асфальтобетонных смесей идет быстрее. Характер изменения E_m при переходе к тонким слоям битума свидетельствует о наличии диффузионного контроля процесса термоокислительного старения.

4. Предложены уравнения регрессии для реологических показателей состаренных битумов, например, регрессионная зависимость между предельным напряжением сдвига и вязкостью неразрушенной структуры, что позволило идентифицировать структуры состаренных битумов, образующихся при термическом старении и термоокислительном старении (термическое старение упрочняет коагуляционный каркас неразрушенной структуры битума, а термоокислительное (180°C / 5 часов) – его разрушает и приближает битум по структуре к концентрированным растворам полимеров). Термоокислительное старение происходит только в поверхностном слое. При этом не только растет концентрация асфальтенов, но и их частичное растворение в мальтенах с образованием полимерного раствора. Для описания старения нефтяных дорожных битумов введены индексы старения, характеризующие изменения: пластических

свойств; вязкости неразрушенной структуры; эффективной вязкости; аномалии вязкости.

5. С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлено влияние температуры производства на интенсивность технологического старения асфальтобетонной смеси, которое в 1,76 раза выше времени производства смеси. Определена критическая температура производства асфальтобетонных смесей ($T = 170^{\circ}\text{C}$) на окисленных битумах. С учетом изменений механических характеристик асфальтобетонов, прошедших этапы технологического старения (производство, транспортирование), установлено снижение усталостной долговечности на 12% по сравнению с асфальтобетонами, которые не подвергались термостатированию и транспортированию к месту укладки в слои нежесткой дорожной одежды.

6. Установлено, что интенсивность технологического старения асфальтобетонных смесей определяется оксиполиконденсацией веществ битума, капиллярной фильтрацией составляющих битума с молекулярной массой менее 400 в пористое пространство минерального материала, фракционированием органического вяжущего в порах с диаметром менее 600 нм. Введение в состав асфальтобетонных смесей антиоксиданта N – фенил 2 – нафтиламина ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$) не приводит к существенному замедлению технологического старения асфальтобетонных смесей. Однако наличие эффекта ингибирования термоокислительного старения свидетельствует, что это направление заслуживает дальнейшего исследования.

7. С учетом основных внутренних факторов, определяющих старение асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов с целью повышения энергии активации процессов испарения, оксиполиконденсации и диффузии в пористое пространство минеральных материалов компонентов нефтяных дорожных битумов, разработаны способы замедления старения асфальтобетонных смесей, а именно: комплексной модификацией микроструктуры асфальтобетона введением в нефтяной дорожный битум комплексной добавки (бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30 2-3% мас. совместно с технической серой 20-40% мас.) с одновременной поверхностной активацией минерального порошка 0,5-1,0% мас. СКМС-30 из раствора в углеводородах); комплексной модификацией микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона введением в нефтяной дорожный битум этиленглицидилакрилата (2% мас.) в сочетании с полифосфорной кислотой ПФК-105 (0,2% мас.) с поверхностной активацией минеральных материалов этиленглицидилакрилатом (0,7% мас.). Асфальтобетоны с комплексномодифицированной структурой в 10 раз более термостойкие в условиях технологической переработки и на 25-50% в условиях эксплуатации, чем не модифицированные горячие асфальтобетоны.

8. Для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетона по изменению группового состава битума в процессе термоокислительного старения» и определена предполагаемая экономическая эффективность от внедрения 1 т асфальтополимерсеробетонной смеси повышенной термоокислительной стойкости, которая составит 693,3 руб.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс при подготовке специалистов по направлению 08.03.01 «Строительство» по профилю «Автомобильные дороги» в дисциплинах «Строительное материаловедение» и «Физико-химическая механика строительных материалов».

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

– публикации в специализированных научных изданиях, рекомендованных МОН Украины:

1. Пактер, М.К. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. II. Смолы полукоксования [Текст] / М.К. Пактер, В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, И.Ф. Рыбалко, В.П. Демешкин, **А.А. Стукалов** // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2011. – Вип. 1 (87). – С. 26-39. (*Рассмотрена стабилизация битумов на основе твердых горючих ископаемых*).

2. **Стукалов, А.А.** О закономерностях и критериях, характеризующих процессы старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов [Текст] / А.А. Стукалов // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2012. – Вип. 1 (93). – С. 144-151.

3. Братчун, В.И. Технологическое старение дорожного нефтяного битума как двухфакторный процесс [Текст] / В.И. Братчун, М.К. Пактер, **А.А. Стукалов**, В.Л. Беспалов, О.Н. Нарыжная // Ресурсоекономні матеріали конструкції, будівлі та споруди: зб. наук. праць. – Рівне: НУВГП, 2012. – Вип. 23. – С. 31-41. (*Получены экспериментальные данные по изменению группового химического состава, массы, пенетрации, температуры размягчения и хрупкости нефтяного дорожного битума при его технологическом старении*).

4. Братчун, В.И. Особенности реологического поведения состаренных битумов [Текст] / В.И. Братчун, М.К. Пактер, **А.А. Стукалов**, В.Л. Беспалов, О.Н. Нарыжная // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2013. – Вип. 1 (99). – С. 92-100. (*Изучена ефективна вязкость нефтяного дорожного битума при технологическом старении без доступа (термостатирование) и с доступом воздуха (термоокислительное старение)*).

5. **Стукалов, А.А.** Вязкость состаренных битумов [Текст] / А.А. Стукалов // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. зб. наук. праць. – Вип. 25. – Рівне: НУВГП, 2013. – С. 150-155.

6. Беспалов, В.Л. Технологічні і фізико-механічні властивості асфальтобетонів модифікованих етиленгліцидилакрилатом [Текст] / В.Л. Беспалов, В.І. Братчун, М.К. Пактер, **О.А. Стукалов**, Є.О. Ромасюк // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, Зовнішрекламсервіс, 2014. – Вип. 53. – С. 49-54. (*Експериментально досліджено уплотнение модифицированных асфальтобетонных смесей*).

7. Братчун, В.И. Закономерности технологического и эксплуатационного старения дорожных органометаллов [Текст] / В.И. Братчун, М.К. Пактер, В.Л. Беспалов, **А.А. Стукалов** // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2014. – Вип. 1(105). – С. 46-58. *(Получены экспериментальные данные, позволяющие охарактеризовать основные закономерности технологического и эксплуатационного старения бетонов на органических вяжущих).*

8. Пактер, М.К. Закономерности технологического старения нефтяных дорожных битумов и асфальтобетонных смесей [Текст] / М.К. Пактер, В.И. Братчун, **А.А. Стукалов**, В.Л. Беспалов, А.Г. Доля // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2014. – Т.10, №4.– С. 225-235. *(На основании полученных экспериментальных данных сформулированы основные закономерности технологического старения нефтяных дорожных битумов и асфальтобетонных смесей)*

9. **Стукалов, А.А.** Особенности технологического старения асфальтобетонных смесей [Текст] / А.А. Стукалов // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2014. – Вип. 4(108). – С. 14-17.

10. Братчун, В.И. Прогнозирование изменения группового состава при технологическом старении дорожного битума [Текст] / В.И. Братчун, М.К. Пактер, **А.А. Стукалов**, В.Л. Беспалов, Д.В. Гуляк // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2015. – Вип. 1(111). – С. 14-20. *(Получены экспериментальные данные по изменению группового химического состава нефтяного дорожного битума в результате термоокислительного старения).*

11. Пактер, М.К. Термоокислительные превращения дорожного битума в слоях различной толщины [Текст] / М.К. Пактер, **А.А. Стукалов** // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури: зб. наук. праць. – Макіївка: ДонНАБА, 2015. – Вип. 1(111). – С. 79-85. *(Изучено влияние толщины слоя битума на термоокислительные превращения в стационарных слоях различной толщины).*

12. Ромасюк, Е.А. Усталостная долговечность модифицированных асфальтобетонных при динамическом нагружении [Текст] / Е.А. Ромасюк, В.И. Братчун, М.К. Пактер, **А.А. Стукалов** // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2015. – Т 11, №1. – С. 15-25. *(Изучено влияние температуры и агрессивных сред на усталостную долговечность модифицированных асфальтобетонных).*

– **публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

13. Братчун, В.И. Асфальтополимербетонные смеси, модифицированные этиленглицидилакрилатом [Текст] / В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, М.К. Пактер, **А.А. Стукалов**, Е.А. Ромасюк // Международный научно-технический журнал «Наука и Техника в дорожной отрасли». – М.:«Дороги», 2015 (71). – №1. –

С. 33-36. (Получены экспериментальные данные по технологическому старению асфальтополимербетонных смесей, модифицированных этиленглицидил-акрилатом).

– публикации в других изданиях:

14. Пактер, М.К. Температурные зависимости процессов деградации вязких нефтяных дорожных битумов при их технологическом старении [Текст] / М.К. Пактер, В.И. Братчун, **А.А. Стукалов**, О.Н. Нарыжная // Современные проблемы строительства. Ежегодный науч. - техн. сб. – Донецк: Промстройинипроект, № 15, 2012. – С. 74-80. (*Установлено влияние температуры и кислорода воздуха, а также толщины пленки на скорость термоокислительного старения нефтяного дорожного битума по изменению температуры размягчения, пенетрации и группового состава*).

– публикации по материалам конференций:

15. Пактер, М.К. Старение вяжущего в бинарной системе «битум – минеральный порошок» [Текст] / М.К. Пактер, В.И. Братчун, О.Н. Нарыжная, В.Л. Беспалов, Д.В. Гуляк, **А.А. Стукалов** // Проекування, будівництво і експлуатація нежорстких дорожніх одягів: по матеріалам Міжнародної науково-технічної конференції. – Харків: ХНАДУ, 2010. – С. 224-232. (*Изучено старение вяжущего в бинарной системе «битум – минеральный порошок» в камере искусственной погоды ИП-1*).

16. **Стукалов, А.А.** Технологическое старение битума [Текст] / А.А. Стукалов, М.К. Пактер // Материалы международной научно-технической конференции студентов. Московский государственный строительный университет. – Москва: МГСУ, 15-17 марта 2011. – С. 305-307.

17. **Стукалов, А.А.** Эффективная вязкость, как один из критериев оценки старения дорожных битумов [Текст] / А.А. Стукалов // Матеріали Всеукраїнської Інтернет-конференції молодих учених і студентів «Проблеми сучасного будівництва», 21-22 листопада – Полтава: ПолтНТУ, 2012. – С. 232-235.

18. **Стукалов, А.А.** Реологические индексы как показатели технологического старения дорожного битума [Текст] / А.А. Стукалов // Сучасні технології будівництва та експлуатації автомобільних доріг. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Харків: ХНАДУ, 2013. – С. 287-291.

19. Баглай, И.А. Тенденции в изменении прочности асфальтобетона при технологическом старении нефтяного дорожного битума [Текст] / И.А. Баглай, В.И. Братчун, **А.А. Стукалов** // Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях: сб. докладов V Международной научно-практической конференции (Москва 26-28 июня 2013г.). – Москва: МГСУ, 2013. – С. 13-16.

20. Пактер, М.К. Структурные превращения в битуме и асфальтовязущем под влиянием терполимерной добавки [Текст] / М.К. Пактер, В.Л. Беспалов, В.И. Братчун, **А.А. Стукалов**, Е.А. Ромасюк // «Строительство-2013». Строительство. Дороги. Транспорт: материалы Международной научно-практической конференции. – Ростов н/Д: РГСУ, 2013. – С. 207-208.

21. **Стукалов, А.А.** Вязкость состаренных битумов [Текст] / А.А. Стукалов // Товарознавство та ринок споживчих товарів: зб. тез наук. пр. студентів, аспірантів та мол. вчених. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2013. – Вип. 2. – С. 100-101.

22. Братчун, В.И. Закономерности технологического и эксплуатационного старения органобетонов [Текст] / В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, М.К. Пактер, Д.В. Гуляк, **А.А. Стукалов** // Сб. научных трудов ДонНАСА. По материалам международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения». – Макеевка: ДонНАСА, 2013. – С. 9.

АННОТАЦИЯ

Стукалов Александр Анатольевич. Старение асфальтобетонных смесей, асфальтобетонов и способы повышения их термоокислительной стойкости. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия. – Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 2015 г.

Диссертация посвящена теоретическому и экспериментальному установлению закономерностей физико-химических процессов термоокислительного старения нефтяных дорожных битумов, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в слои нежесткой дорожной одежды и в условиях эксплуатации, а также разработке способов снижения интенсивности термоокислительного старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов.

По изменению массы, пенетрации, температуры размягчения, группового химического состава установлено, что доминирующим внешним фактором старения тонкопленочного битума на поверхности минеральных материалов является термоокисление. Это приводит к накоплению асфальтенов с частичным растворением в мальтенах, формированию жесткой пространственной коагуляционной сетки и ее разрушению, приближая битум к концентрированным растворам полимеров.

С уменьшением толщины слоя битума на поверхности минеральных материалов термоокислительное старение интенсифицируется (энергия активации термоокислительных процессов снижается).

Предложены уравнения регрессии для реологических показателей состаренных битумов, что позволило идентифицировать структуры битумов, которые образуются при термическом и термоокислительном старении. С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлено, что влияние температуры в 1,76 раза выше времени производства асфальтобетонных смесей.

Разработаны способы замедления процессов термоокислительного старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, а именно: комплексной модификацией микроструктуры асфальтобетона введением в нефтяной дорожный битум комплексной добавки (бутадиенметилстирольный каучук СКМС-30

2-3% мас. и технической серы 20-40% мас., с одновременной поверхностной активацией минерального порошка 0,5-1,0% мас. СКМС-30 из раствора в углеводородах); комплексной модификацией микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона этиленглицидилакрилатом в комбинации с полифосфорной кислотой ПФК-105. Модифицированные асфальтобетонные смеси в 10 раз более стойки к термоокислительному старению в процессе технологической обработки, а асфальтополимербетоны в 1,25-1,5 раза – в процессе эксплуатации, чем традиционные горячие асфальтобетонные смеси и асфальтобетоны.

Результаты исследований внедрены в учебный процесс в Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Для ПАО «Облдорремстрой» разработаны «Рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетона по изменению группового состава битума в процессе термоокислительного старения». Предполагаемая экономическая эффективность от внедрения 1 т асфальтополимерсеробетонной смеси составляет 693,3 руб.

Ключевые слова: нефтяной дорожный битум, асфальтобетонные смеси и асфальтобетон, технологическое и эксплуатационное старение, термоокислительное старение, способы замедления термоокислительного старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетона.

ANNOTATION

Stukalov Oleksandr. The aging of asphalt mixes, and asphalt concrete ways to improve their thermal oxidative resistance. – The manuscript.

Dissertation for a degree of candidate of Technical Sciences on the specialty 05.23.05 – Building materials and products. – The Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, 2015.

The dissertation is devoted to the study of thermo-oxidative aging of oil road bitumen, asphalt concrete mixtures and asphalt in the process of production, storage, transport and operating conditions, and the development of ways to reduce the intensity of the thermal-oxidative aging of asphalt mixes and asphalt.

The change in weight, penetration, softening temperature, and chemical composition of the group are shown that the main reason for the aging of bitumen on the surface of mineral materials is a thermal oxidation. With decreasing thickness of the layer of bitumen on the surface of the mineral materials is accelerating of oxidative aging. Proposed equations of regressions for rheology indexes of aged bitumen, that allowing to identify the structures of bitumens, which are formed by thermal and thermo-oxidative aging. It was found that the effect of temperature in 1.76 times higher than the time of production of asphalt mixes.

The author has developed the methods of slowing the oxidative aging of asphalt mixes and asphalt: a complex microstructure modification of asphalt concrete by introducing additives butadienmetilstirolnogo rubber complex and technical sulfur; a complex modification of the structure of asphalt concrete and etilenglitsidilakrilatom and tilenglitsidilakrilatom acid.

Keywords: oil road bitumen, asphalt concrete mixtures and asphalt concrete, technological and operational aging, oxidative aging, methods of slowing the oxidative aging of asphalt mixes and asphalt.

АНОТАЦІЯ

Стукалов Олександр Анатолійович. Старіння асфальтобетонних сумішей, асфальтобетонів і способи підвищення їх термоокисної стійкості. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – Будівельні матеріали та вироби. – Донбаська національна академія будівництва і архітектури, Макіївка, 2015 р.

Дисертацію присвячено теоретичному і експериментальному встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів термоокисного старіння нафтових дорожніх бітумів, асфальтобетонних сумішей і асфальтобетонів в процесі виробництва, термостатування в термосбункерах, транспортуванні до місця укладання в шари нежорсткого дорожнього одягу і в умовах експлуатації, а також розробці засобів зниження інтенсивності термоокисного старіння асфальтобетонних сумішей і асфальтобетонів.

По зміні маси, пенетрації, температури розм'якшення, групового хімічного складу встановлено, що домінуючим зовнішнім фактором старіння тонкоплівкового бітуму на поверхні мінеральних матеріалів є термоокислення. Зі зменшенням товщини шару бітуму на поверхні мінеральних матеріалів термоокисне старіння інтенсифікується. Запропоновано рівняння регресії для реологічних показників зістарених бітумів, що дозволило ідентифікувати структури бітумів, які утворюються при термічному і термоокисному старінні. З використанням методу експериментально-статистичного моделювання встановлено, що вплив температури в 1,76 рази вище часу виробництва асфальтобетонних сумішей.

Розроблено способи уповільнення процесів термоокисного старіння асфальтобетонних сумішей і асфальтобетонів, а саме: комплексною модифікацією мікроструктури асфальтобетону введенням в нафтовий дорожній бітум комплексної добавки (бутадієнметилстірольний каучук СКМС-30 2-3% мас. і технічна сірка 20-40% мас., з одночасною поверхневою активацією мінерального порошку 0,5-1,0% мас. СКМС-30 з розчину у вуглеводнях); комплексною модифікацією мікро-, мезо- і макроструктури асфальтобетону етиленгліцидилакрилатом в комбінації з поліфосфорною кислотою ПФК-105. Модифіковані асфальтобетонні суміші в 10 разів більш стійкі до термоокисного старіння в процесі технологічної обробки, а асфальтополімербетони в 1,25-1,5 рази – в процесі експлуатації, ніж традиційні гарячі асфальтобетонні суміші і асфальтобетони.

Результати досліджень впроваджені в навчальний процес у Донбаській національній академії будівництва і архітектури. Для ПАТ «Облдоррембуд» розроблені «Рекомендації з прогнозування довговічності асфальтобетону по зміні групового складу бітуму в процесі термоокисного старіння» і розрахована передбачувана економічна ефективність від впровадження 1 т асфальтополімерсіркобетонної суміші, що складає 693,3 руб.

Ключові слова: нафтовий дорожній бітум, асфальтобетонні суміші та асфальтобетон, технологічне та експлуатаційне старіння, термоокисне старіння, способи уповільнення термоокисного старіння асфальтобетонних сумішей і асфальтобетону.