

УДК 625.855.3

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

**В.И. БРАТЧУН**, доктор техн. наук, профессор, **В.Л. БЕСПАЛОВ**, канд. техн. наук, доцент  
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

С использованием системного и регрессионного анализа сформулированы теоретические положения, которые следует реализовать при проектировании составов комплексно-модифицированных асфальтобетонов повышенной долговечности. Получение долговечных асфальтобетонов достигается при оптимальном количественном соотношении микро-, мезо- и макроструктуры композиционного материала. Наиболее радикальным способом модификации каркасного асфальтобетона является физико-химическое воздействие на органическое вяжущее термоэластопластом (бутадиенметилстирольный каучук) в комбинации с технической серой или терполимером (этиленглицидилакрилат) совместно с полифосфорной кислотой ПФК-105 при одновременной поверхностной активации минеральных материалов растворами полимеров.

**Ключевые слова:** комплексно-модифицированный асфальтобетон, органическое вяжущее, уплотняемость, термостабильность, сдвигоустойчивость, усталостная долговечность.



*Братчун  
Валерий Иванович*

Современные представления об условиях работы асфальтобетонов в покрытиях нежёстких дорожных одежд, о составе и структуре нефтяных дорожных битумов, закономерностях структурообразования в: концентрированных растворах полимеров; наполненных полимерных системах; битумополимерных и полимербитумных вяжущих; асфальтовяжущих веществах и асфальтобетонах, и использование системного анализа [1-4] позволили: разработать конструктивно-функциональную схему асфальтобетона как открытой системы (табл. 1, рис. 1); обосновать способы направленного регулирования, например, микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона; 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 – этиленглицидилакрилат – шлам нейтрализации травильных растворов, активированный полимерсодержащим отходом производства эпоксидных смол»; «холодные асфальтошлакобетонные смеси, приготовленные на анионной битумной эмульсии и активированные известью негашёной молотой» с использованием регрессионного анализа параметров многокомпонентных систем с экспериментально-статистическим описанием областей допустимых факторов.

Функционально-физический анализ дорожного асфальтобетона в виде ориентированного графа (вершины – элементы асфальтобетона и объекты окружающей среды, ребра – функции



*Беспалов  
Виталий  
Леонидович*

Таблица 1. Конструктивно-функциональная схема асфальтобетона

Элемент		Функции	
Обозначение	Наименование	Обозначение	Описание
1	2	3	4
E <sub>1</sub>	Щебень	Φ <sub>1</sub>	Выполняет в асфальтобетоне роль высокопрочного структурообразующего компонента, заполняющего наибольший объем бетона
E <sub>2</sub>	Песок	Φ <sub>2</sub>	Заполняет основной объем пустот щебёночного каркаса. Повышает удобоукладываемость асфальтобетонной смеси (способствует переводу трения скольжения в трение качения). Снижает напряжение в монолите при укатке смеси
E <sub>3</sub>	Минеральный порошок	Φ <sub>3</sub>	Структурирует нефтяной дорожный битум. Увеличивает поверхность контактирования между зёрнами 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 <sub>4</sub>	Нефтяной дорожный битум	Φ <sub>4</sub>	Формирует непрерывную матрицу в асфальтобетоне. Выполняет роль вяжущего вещества. Придаёт гидрофобность бетону. Обеспечивает химическую стойкость асфальтобетона
E <sub>1</sub> ·E <sub>2</sub>	Смесь щебня и песка	Φ <sub>1</sub> ·Φ <sub>2</sub>	Обеспечивает заполнение объёма монолита. Воспринимает механические и тепловые напряжения в покрытии с последующей передачей их основанию или нижележащему конструктивному слою.
E <sub>3</sub> ·E <sub>4</sub>	Смесь минерального порошка и нефтяного дорожного битума	Φ <sub>3</sub> ·Φ <sub>4</sub>	Формирует структурированную непрерывную матрицу в асфальтобетоне. Повышает плотность, водостойчивость, морозостойкость и прочность асфальтобетона в области высоких положительных температур
E <sub>1</sub> ·E <sub>2</sub> ·E <sub>3</sub> ·E <sub>4</sub>	Асфальтобетон – композиционный материал, полученный уплотнением ( $K_u \geq 0,99$ ) при оптимальной температуре рационально подобранной смеси из щебня, песка, минерального порошка и нефтяного дорожного битума перемешанной до однородного состояния (содержание ключевого компонента Квар. < 7 %)	Φ <sub>1</sub> ·Φ <sub>2</sub> ·Φ <sub>3</sub> ·Φ <sub>4</sub>	Обеспечивает сдвигоустойчивость, трещиностойкость, усталостную долговечность, морозостойкость, водостойкость, атмосферостойкость, стабильность верхнего слоя дорожной одежды

элементов (табл. 1, рис. 1) показывает, что свойства асфальтобетона определяются, в первую очередь, качеством матрицы, представленной органическим вяжущим (ОВ) и минеральным порошком (МП).

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 асфальтовяжущее вещество, а объем остаточных пор в бетоне должен быть минимальным.

Для получения сдвигоустойчивого бетона следует проектировать II тип макроструктуры асфальтобетона

(поровая), который позволяет эффективно использовать как свойства плёнок органического вяжущего, разделяющих полидисперсные минеральные частицы, так и пространственного каркаса, образованного зёрнами щебня и способствующего повышению сдвигоустойчивости за счёт увеличения плоскостей скольжения и их шероховатости (достигаются максимальные значения модуля деформации, предела прочности, внутреннего трения и зацепления, исследования В. А. Золотарева) [5].

При качественных компонентах и оптимальной структуре бетона наиболее целесообразным способом управления структурообразованием асфальтобетона является физико-химическая модификация «объёмного» и «структурированного» органического вяжущего полимерными добавками (битума

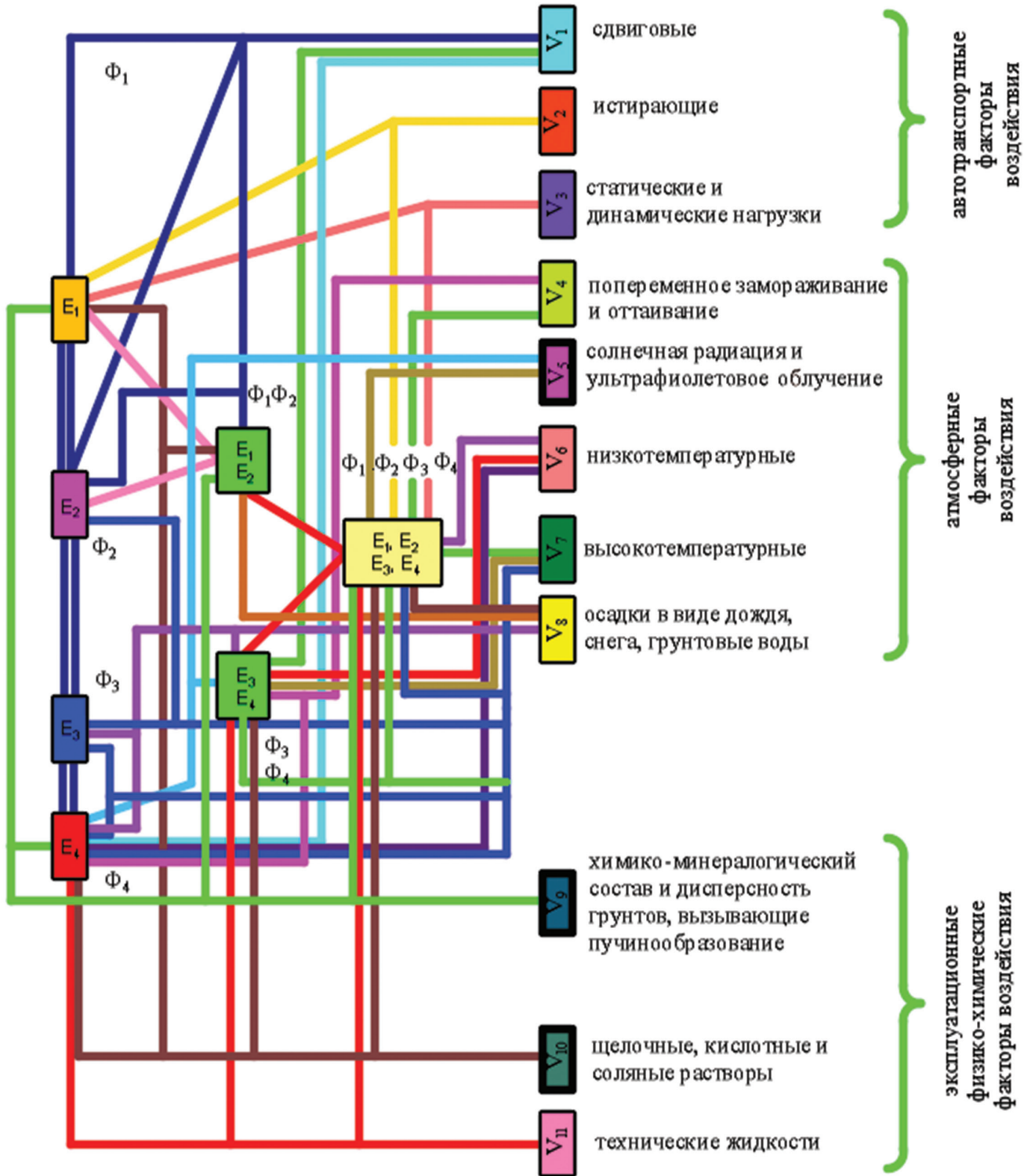


Рис. 1. Конструктивно-функциональная схема асфальтобетона:  $E_1, E_2, E_3, E_4$  – элементы асфальтобетона – щебень, песок, минеральный порошок и нефтяной дорожный битум соответственно; объекты воздействия на асфальтобетон в покрытии внешней среды;  $V_1$  – сдвиговые,  $V_2$  – истирающие,  $V_3$  – статические и динамические нагрузки,  $V_4$  – попеременное замораживание-оттаивание,  $V_5$  – солнечная радиация и ультрафиолетовое облучение,  $V_6, V_7$  – низкотемпературные и высокотемпературные воздействия, соответственно,  $V_8$  – осадки в виде дождя, снега и грунтовых вод,  $V_9$  – химико-минералогический состав и дисперсность грунтов, вызывающие пучинообразование,  $V_{10}$  – щелочные, кислотные и соляные растворы,  $V_{11}$  – технические жидкости;  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3$  и  $\Phi_4$  – функции (реакции) элементов на действие окружающей среды

термоэластопластами и реакционноспособными терполимерами) и комплексными добавками (полимер + активный дисперсный наполнитель, полимер-катализатор отверждения терполимера), а также повышение энергии взаимодействия на поверхности раздела фаз (ПРФ) «органическое вяжущее – минеральный порошок», активированный олигомером, который содержит функциональные группы (карбамино-формальдегидная смола (КФ-МТ), полимер-содержащие отходы производства эпоксидных смол (ПОЭС) и др., или растворами полимеров, например, СКМС-30, Элвалой АМ и др. [6-9].

Необходимым условием эффективного влияния полимера на свойства органических вяжущих является 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 показателя эластичности.

Макромолекулы полимера в среде органического вяжущего должны обладать склонностью к ассоциации. Такими могут быть высокомолекулярные соединения, содержащие в своём 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 °С, а эластичность при минимальной температуре данного дорожно-климатического района.

Структура битумополимерных вяжущих (БПВ) должна характеризоваться оптимальным сочетанием изменённой полимером дисперсионной среды органического вяжущего и структурно-механическими характеристиками дисперсий дисперсионной 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 объёме 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 приведёт к увеличению общей степени структурированности системы, так как часть раствора полимера перейдёт 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 трёхмерная сопряжённая 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 слоёв на поверхности раздела фаз.

Согласно предложенной концептуальной модели (рис. 2) поверхностная активация растворами олигомеров или полимеров поверхности минерального порошка (МП) приведёт к лучшему совмещению активированного МП с модифицированным органическим вяжущим (при правильном подборе активатора и модификатора), например, с битумополимерным, что обеспечит полное смачивание её модифицированным органическим вяжущим.

В результате межмолекулярных взаимодействий и диффузионных процессов на границе раздела фаз «активированный МП – модифицированное вяжущее» образуется структурно-упрочнённый слой,

обеспечивающий высокую адгезионную прочность на ПРФ асфальтобетона.

Модификацию битума бутадиенмethylстирольным 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) [2]. Узлами цепей из макромолекул и надмолекулярных образований СКМС-30 являются  $\alpha$ -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.

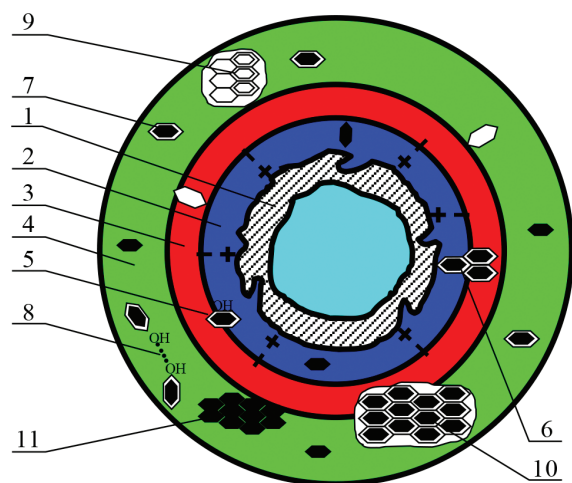
По мере увеличения концентрации элементарной серы (температура объединения битума и серы 150–155 °С) должно произойти увеличение общей структурированности системы в результате того, что незначительная часть серы должна принять участие в вулканизации бутадиенмethylстирольного каучука (образуются преимущественно моносulfидные и поперечные полиsulfидные связи).

До 10 % мас. серы вступит в химическое взаимодействие с углеводородами битума. Произойдет –S– дегидрирование и образование асфальтено-

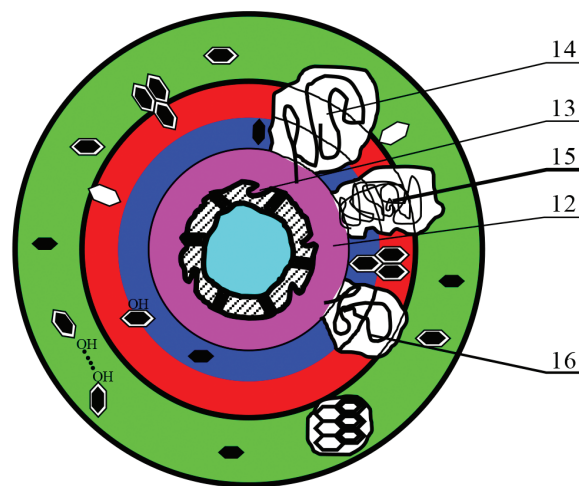
подобных веществ. Часть серы растворится (20–26 % мас.). Остальная сера должна диспергироваться в битуме до коллоидного состояния. Это приведет к усилению коагуляционного структурообразования в битумополимерсерном вяжущем за счет взаимодействия частиц серы через прослойки полимера. В битумополимерсерном 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 (рис. 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 эпокси групп с полифосфорной кислотой должны образовываться как сдвоенные цепи (1), так и узлы (2) [7].



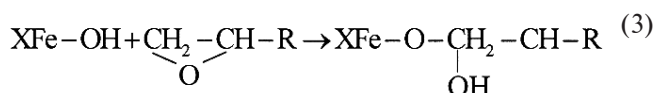
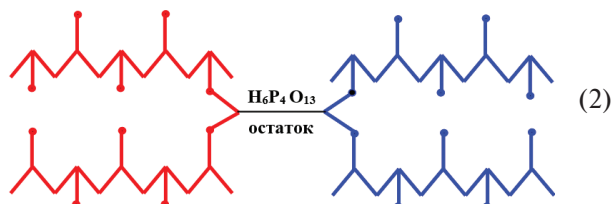
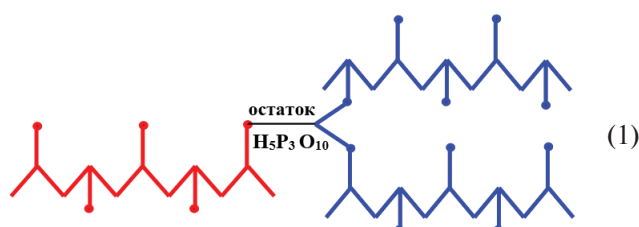
а) битум – неактивированный минеральный порошок



б) битумополимерное вяжущее – активированный олигомером (полимером) минеральный порошок

Рис. 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 объёмный слой 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

При механоактивации шламов нейтрализации растворов травления сталепроволочно-канатных заводов полимерсодержащими отходами производства эпоксидных смол следует ожидать формирования на поверхности раздела фаз структурно-упрочнённого 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 (3).



где X – поверхность шлама;  
R – остаток ЭД-16.

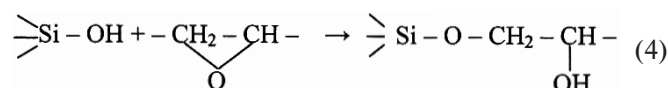
Структурно-упрочнённый слой из надмолекулярных образований ПОЭС на поверхности шлама нейтрализации будет способствовать адгезии битумополимерного вяжущего к поверхности минерального порошка через увеличение контактов сегментов надмолекулярных образований этиленглицидилакрилата с активными центрами олеофильной поверхности, аутогезии макромолекул Элвалоа АМ и ПОЭС.

Это должно привести к формированию прочной и эластичной матрицы асфальтополимербетона с высокой адгезией и когезией, которая обеспечит долговечность асфальтобетона с комплексно-модифицированной структурой.

При совместном дроблении гранита и этиленглицидилакрилата в первом произойдёт разрыв связей Si – O. Новая поверхность приобретёт участки с положительными и отрицательными зарядами. В этиленглицидилакрилате из-за неравномерного распределения 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 этилен-

глицидилакрилата к поверхности диспергируемых минеральных материалов.

В частности, при механоактивации раствором этиленглицидилакрилата кварцевых песков и гранитного щебня, основным компонентом которых является SiO<sub>2</sub> (с тетраэдрами SiO<sub>2</sub> обычно связаны поверхностные гидроксильные группы), эпоксидные группы «Элвалоа АМ» будут взаимодействовать с поверхностью кислых горных пород по схеме:



Таким образом, должна возникнуть прочная и эластичная матрица асфальтополимербетона 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 слоёв модифицированного вяжущего на поверхности минеральных материалов.

Повышенная уплотняемость асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной структурой должна привести к повышению количества замкнутых пор в единице объёма, а, следовательно, к уменьшению агрессивного воздействия воды и растворов противогололёдных веществ. Кроме того, модифицированные асфальтобетоны должны отличаться меньшей водопроницаемостью за счёт более развитых плёнок вяжущего, их более высокой когезии и адгезии к активированной поверхности минеральных материалов. Естественно 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 большую часть масел и смол и тем самым замедлить интенсивность испарения и избирательной диффузии низкомолекулярных углеводородов внутрь минеральных зёрен. Кроме того, должна увеличиться энергия активации реакций поликонденсации групп веществ, составляющих битум. Все это приведёт к замедлению старения покрытий автомобильных дорог, построенных из асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой.

Можно полагать, что асфальтополимербетоны с комплексно-модифицированной структурой будут более устойчивы в условиях попеременного водонасыщения-высушивания и замораживания-оттаивания, что связано не только с особенностями поровой структуры бетонов, но и со специфической напряжённой состоянием модифицированного асфальтобетона, вызываемого водонасыщением и высушиванием. Специфика напряжённого 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.

Бетон из асфальтополимербетонных смесей с комплексно-модифицированной структурой должен иметь повышенные деформативную и динамическую устойчивость в области низких эксплуатационных температур, прочность и сдвигоустойчивость — при положительных.

При формировании структуры холодных асфальтошлакобетонов, приготовленных на отсеве дробления мартеновского шлака, целесообразно использование прямых анионных битумных эмульсий, так как потенциалопределяющим ионом частиц мартеновского шлака является катион  $Ca^{2+}$ , к тому же поверхность шлака целесообразно модифицировать известью негашёной молотой (CaO) для ускорения распада битумной эмульсии [9].

Водный раствор  $Ca(OH)_2$  позволит создать в холодном асфальтошлакобетоне щелочную среду с высоким pH, что позволит интенсифицировать диспергирование шлака за счёт разрыва ковалентных связей Si—O—Si и Al—O—Si. Так, например, разрыв ковалентных связей кремнезёма следует ожидать по схеме:



В результате реакции (6)



при пресыщении среды затвердения сформируется в условиях эксплуатации конденсационно-кристаллизационная структура. Коагуляционная микроструктура (через прослойки плёночного битума) обеспечит релаксацию внутренних напряжений, возникающих

при транспортных нагрузках и низкотемпературных воздействиях, а конденсационно-кристаллизационная (контакты прямого срастания гидравлически активных минералов шлака) обеспечит прочность дорожного покрытия в области высоких положительных температур.

### Библиографический список

1. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны [Текст] / И. А. Рыбьев. — М.: Высшая шк., 1969. — 368 с.
2. Гохман, Л. И. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС [Текст] / Л. И. Гохман. — М.: ЗАО «Эконом-Информ», 2004. — 510 с.
3. Дорожный асфальтобетон [Текст] / Л. Б. Гезенцев, Н. В. Горельшев, А. М. Богуславский, И. В. Королев. — М.: Транспорт, 1985. — 350 с.
4. Золотарев, В. А. Дорожные асфальтобетоны. Избранные труды, том 3 [Текст] / В. А. Золотарев. — С. Пб.: Славутич, 2015. — 184 с.
5. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов [Текст] / В. А. Золотарев. — Харьков: Вища шк., 1977. — 116 с.
6. 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 Донбасской национальной академии строительства и архитектуры: сб. науч. трудов. — Макеевка: ДонНАСА, 2012. — Вып. 1 (93). — С. 25–40.
7. Асфальтополимербетонные смеси, модифицированные этиленглицидилакрилатом [Текст] / В. И. Братчун, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер, А. А. Стукалов и др. // Международный научно-технический журнал «Наука и техника в дорожной отрасли». — М.: «Дороги», 2015 (71), № 1. — С. 33–36.
8. О технологических и физико-механических свойствах асфальтобетона с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой [Текст] / В. Л. Беспалов, В. И. Братчун, Ахмед Талиб Мутташар Мутташар, М. К. Пактер и др. // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры: сб. науч. трудов. — Макеевка: ДонНАСА, 2014. — Вып. 1 (105). — С. 24–32.
9. Асфальтошлакобетоны на анионных битумных эмульсиях [Текст] / В. И. Братчун, Ю. В. Грицук, В. Л. Беспалов, М. К. Пактер и др. // «Наука и техника в дорожной отрасли»: Международный научно-технический журнал. — Российская Федерация: Москва, ЗАО «Издательство «Дороги», 2014 (70), № 4. — С. 22–25.