

УДК 625.855.3

**В. И. БРАТЧУН<sup>а</sup>, А. В. ЗАГОРОДНЯЯ<sup>б</sup>, В. Л. БЕСПАЛОВ<sup>а</sup>, Е. А. РОМАСЮК<sup>а</sup>**<sup>а</sup> ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», <sup>б</sup> ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет»

## **О КОМПЛЕКСНОЙ МОДИФИКАЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ АСФАЛЬТОБЕТОНА ДИВИНИЛ-СТИРОЛЬНЫМ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ**

**Аннотация.** В работе проведен сравнительный анализ параметров растворимости групповых компонентов битума и полимеров-модификаторов – СКМС-30, ДСТ-30-01. С применением экспериментально-статистического метода планирования эксперимента получены математические модели физико-механических свойств битумополимерсерных вяжущих, позволяющие оптимизировать составы и прогнозировать свойства асфальтобетона. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены дисперсные структуры в битумополимерсерном вяжущем. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что слой структурированного бутадиен-метилстирольного каучука и дивинил-стирольного сополимера на поверхности минерального порошка улучшает смачивание его вяжущим и обеспечивает более сильное межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз. Установлено, что диапазон температур уплотнения асфальтополимерсеробетонных смесей составляет 70...130 °С; средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой составляет 0,81 Дж·м<sup>3</sup>/кг.

**Ключевые слова:** битумополимерсерное вяжущее, дивинил-стирольный сополимер, бутадиен-метилстирольный каучук, планирование эксперимента, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК спектроскопия, температурный интервал уплотняемости.

### **АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ**

Многочисленные исследования зарубежных и отечественных ученых показали, что модификация битума полимерными добавками приводит к получению полимерно-битумного вяжущего (ПБВ), с высокими показателями прочности, эластичности, теплоустойчивости и трещиностойкости [1–4]. Свойства модифицированных битумов являются не просто суммой свойств его компонентов. Модифицированный битум представляет собой коллоидную систему внутри уже существующей коллоидной системы, в которой состояние распределения оказывает большое влияние на вяжущее.

### **ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Установление оптимальных концентраций компонентов в системах «битум – дивинил-стирольный сополимер – техническая сера – минеральный порошок (МП)», активированный ДСТ-30-01» и «битум – бутадиен-метилстирольный каучук – техническая сера»; изучение процессов структурообразования в битумополимерсерных вяжущих и определение оптимальных температурных режимов укладки и уплотнения комплексно-модифицированных асфальтобетонных смесей.

### **ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

В работе использовались следующие материалы:

- нефтяной дорожный битум БНД 60/90, соответствующий требованиям ГОСТ 22245-90 (статус на 2019 год);
- каучук синтетический бутадиенметилстирольный СКМС-30 АРКМ-15 с массовой долей связанного альфаметилстирола – 24 % по ГОСТ 11138-78;

© В. И. Братчун, А. В. Загородняя, В. Л. Беспалов, Е. А. Ромасюк, 2020

– блоксополимер на основе стирола и бутадиена марки ДСТ-30-01, содержание связанного стирола – 31 % масс. по ТУ 38.103267-99;

– гранулированная кристаллическая сера: истинная плотность – 2 070 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность – 1 050 кг/м<sup>3</sup>, массовая доля серы – 100 %, массовая доля золы менее 0,0014 %, массовая доля органических веществ, менее 0,005 %, форма частицы – выпуклый полудиск диаметром  $d = 4,5...4,7$  мм, высотой  $h = 1,5...1,7$  мм, соответствующая требованиям ГОСТ 13227.1-93.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимым условием эффективного влияния полимеров на свойства нефтяного дорожного битума является их совместимость, заключающаяся в способности диспергировать в органическом вяжущем до надмолекулярного уровня. Для оценки сродства битума и полимеров целесообразно использовать полуэмперические параметры, которые тесно связаны с основными термодинамическими критериями и дают хотя и приближенно, но и однозначное сопоставимое представление о совместимости дивинил-стирольного сополимера и бутадиен-метилстирольного каучука с низкомолекулярными компонентами битума.

Сопоставление рассчитанных параметров растворимости ( $\delta$ ) бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30), дивинил-стирольного сополимера (ДСТ-30-01) и алкановых фракций битума свидетельствует о том, что они имеют близкие значения  $\delta$  (1).

$$\delta_{\text{СКМС-30}} \approx \delta_p \approx \delta_{\text{ДСТ-0-01}}, \quad (1)$$

где  $\delta_{\text{СКМС-30}}$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_{\text{ДСТ-30-01}}$  – параметры растворимости бутадиен-метилстирольного каучука, алкановых компонентов битума и дивинил-стирольного сополимера,  
 $\delta_{\text{СКМС-30}} 16,8 \approx \delta_p (15,25-16,13) \approx \delta_{\text{ДСТ-30-01}} 17,8 \text{ МДж}^{0,5}/\text{м}^{1,5}$  (табл. 1).

В таблице 1 приведены параметры растворимости для групповых компонентов битума и полимеров-модификаторов.

**Таблица 1** – Сопоставление параметра растворимости компонентов

Наименование	Средняя молекулярная масса	Неопределенность, (1), %	Параметр растворимости полимера $\delta$ , МДж <sup>0,5</sup> /м <sup>1,5</sup>
Групповые компоненты битума			
масла	500	2,13	17,8
смолы	800	3,06	18,2
асфальтены	1 148	3,06	18,9
Полимеры			
ДСТ-30-01 (СБС)	90 000–110 000 (350) (2)	7,43	17,8
СКМС-30 (БСК)	200 000–300 000 (2)	3,0	16,8

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

(2) молекулярная масса повторяющегося звена.

Неопределенность СКМС-30 меньше чем у ДСТ-30-01, что объясняется их строением и определяет их меньшую химическую активность, т. е. с меньшей скоростью протекает реакция с кислородом воздуха из-за меньшей неопределенности СКМС-30 и меньшей растворимости в нем кислорода. Процесс окисления сопровождается заметным структурированием, что объясняется окислением боковых винильных групп в структуре каучуков [5].

Как следует из таблицы 2, оба полимера совместимы с мальтенами битума. Следовательно, битумополимерсерное вяжущее в области технологических температур 165...170 °С должно быть термостабильным и седиментационно-устойчивым.

При минимальной концентрации дивинил-стирольного сополимера, ориентировочно 2...3 % мас., в битумополимерсерном вяжущем формируется пространственная эластичная структурная сетка. Блоки полистирола трехблочных макромолекул марки ДСТ-30-01 расположены по краям и образуют очень прочные связи между разными макромолекулами при температурах ниже 80 °С.

Аналогично в битумополимерсерном вяжущем формируется термофлуктуационная пространственная сетка при минимальной концентрации 2...3 % мас. Бутадиен-метилстирольного каучука.

**Таблица 2** – Термокинетическая стойкость битумополимерных вяжущих

Наименование полимера (массовая концентрация полимера, % к битуму)	Не предельность (1), %	Параметр растворимости полимера $\delta$ , МДж <sup>0,5</sup> /м <sup>1,5</sup>	Изменение показателей ( $\Delta A$ ) (2)	Температура размягчения, °С	Эластичность при 25 °С, %
			Пенетрация П <sub>25</sub> (0,1 мм)		
ДСТ-30-01 (СБС) (3)	7,43	17,8	53,0	40,1	52,0
СКМС-30 (БСК) (3)	3,0	16,8	46,0	35,2	58,0

(1) содержание ненасыщенных связей ( $-CH = CH -$ );

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

(3) стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер;

(4) бутадиен-метилстирольный каучук.

Узлами цепей из макромолекул и надмолекулярных образований СКМС-30 являются – метилстирольные блоки, которые объединяются между собой с понижением температуры до точки перехода полистирола в стеклообразное состояние. Прочность термофлуктуационной пространственной полимерной сетки определяется количеством узлов и энергией взаимодействия в них, а эластичность – кинетической гибкостью цепей между узлами сетки [6].

Совокупность факторов, определяющих физико-механические свойства модифицированного битумополимерсерного вяжущего при взаимодействии с активированной поверхностью является сложным сочетанием. Поэтому использовался трехфакторный композиционный несимметричный план на трех целочисленных уровнях ( $-1; 0; +1$ ) с коэффициентом корреляции между факторами  $r_{ij} < 0,1$ ,  $i, j = 1, 2, 3$  и  $i \neq j$  [7].

В качестве факторов, действующих на оптимизируемую систему, приняты: концентрация полимера активатора (ДСТ-30-01) на поверхности минерального порошка  $X_1 = 0,4...1,0$  %; массовая концентрация в битуме технической серы  $X_2 = 20...30$  % и ДСТ-30-01  $X_3 = 1,0...3,0$  %.

Важнейшими свойствами асфальтобетона, предопределяющими долговечность этого материала, является устойчивость его структуры к длительному увлажнению и к трещинообразованию. Поэтому в качестве параметров оптимизации приняты: предел прочности по образующей при 0 °С  $Y_1$  ( $R_{\text{обр}}$ , не менее 1,5 МПа), который характеризует поведение асфальтобетонного покрытия под транспортной нагрузкой в зимнее время, а также косвенно характеризует поведение асфальтобетона при низких температурах и сопротивляемость материала к образованию низкотемпературных трещин; коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении  $Y_2$  ( $K_{\text{вд}}$ , не менее 0,88); предел прочности на сжатие при 20 °С  $Y_3$  ( $R_{\text{сж}}$ , не менее 2,8 МПа).

Регрессионный анализ выполнен в программе PlanExp B-D13 v.1.0. с построением графиков функции отклика.  $R_{\text{обр}}$  (2),  $K_{\text{вд}}$  (3) и  $R_{20}$  (4) аппроксимированы полиномами второй степени.

$$Y_1 = 2,34 + 0,176X_3 - 0,322X_1^2 - 2,266X_3^2 - 0,181X_1 \cdot X_3; \quad (2)$$

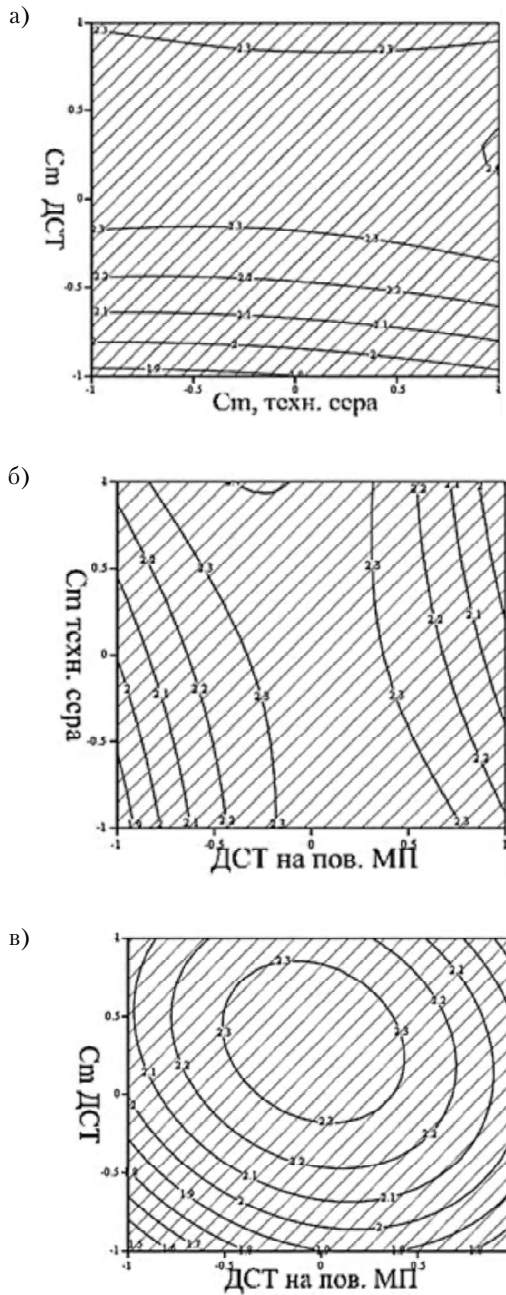
$$Y_2 = 0,945 + 0,025X_3 - 0,047X_1^2; \quad (3)$$

$$Y_3 = 3,783 + 0,239X_2 + 0,511X_3 - 0,648X_1^2 + 0,15X_2^2 - 0,154X_3^2 - 0,201X_1 \cdot X_2 + 0,229X_2 \cdot X_3. \quad (4)$$

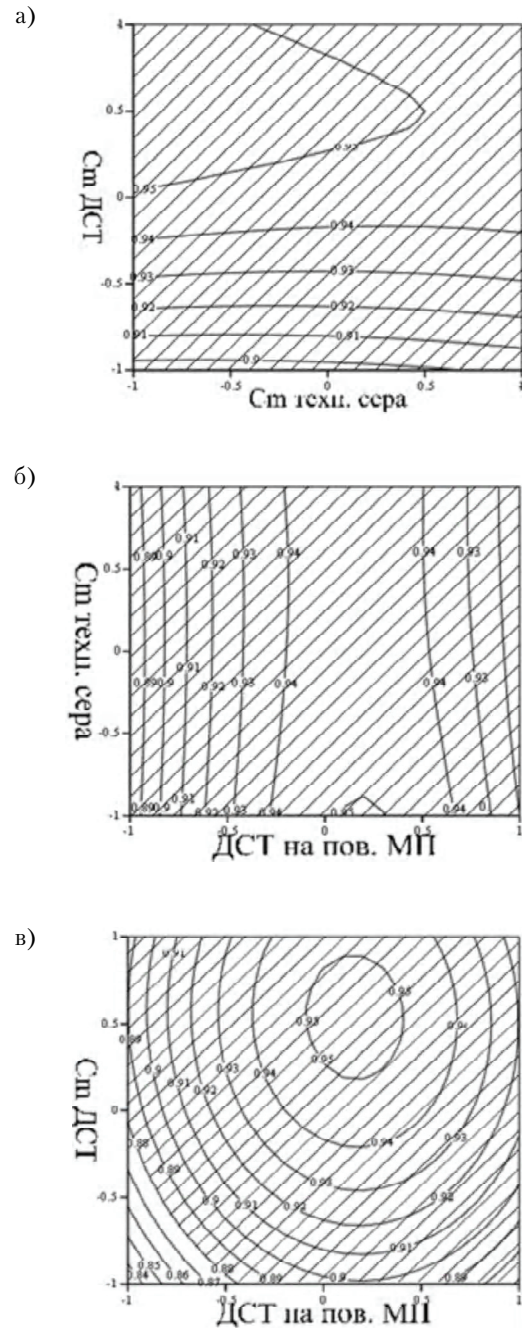
Полученные уравнения регрессии (2–4) проверены на адекватность и удовлетворяют критерию Фишера. Определены доверительные интервалы значений для функций отклика. Выделена область оптимальных значений факторов системы «битум – ДСТ-30-01 – техническая сера – МП, активированный ДСТ-30-01», обеспечивающих заданные параметры оптимизации модифицированного асфальтовяжущего вещества (рисунки 1–3, Opt). Характерно, что при всех значениях факторов варьирования предел прочности по образующей ( $Y_1$ ) обеспечивается.

Для оптимизации системы «битум – бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 – техническая сера» использован двухфакторный композиционный несимметричный план на трех целочисленных уровнях ( $-1; 0; +1$ ) с коэффициентом корреляции между факторами  $r_{ij} < 0,1$ ,  $i, j = 1, 2$  и  $i \neq j$  [11].

В качестве факторов, действующих на оптимизированную систему, приняты: массовая концентрация в битуме СКМС-30  $X_1 = 1...5$  % мас. и технической серы  $X_2 = 20...60$  % мас.

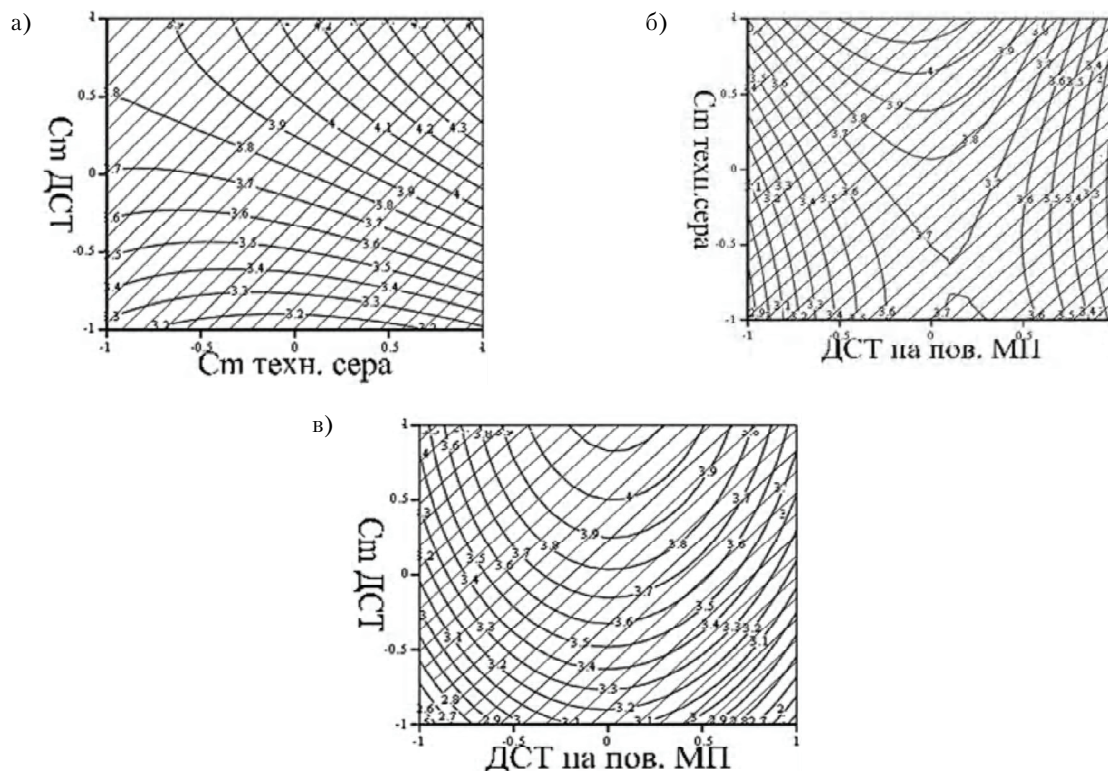


**Рисунок 1** – Геометрическая интерпретация уравнения (2), характеризующего изменение предела прочности по образующей при 0 °С ( $R_{обр.}$ ) от действующих факторов: а) концентрация ДСТ и технической серы; б) концентрация технической серы и ДСТ на поверхности МП; в) концентрация ДСТ в битуме и на поверхности МП.



**Рисунок 2** – Геометрическая интерпретация уравнения (3), характеризующего изменение коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении ( $K_{вд}$ ) от действующих факторов: а) концентрация ДСТ и технической серы; б) концентрация технической серы и ДСТ на поверхности МП; в) концентрация ДСТ в битуме и на поверхности МП.

Введение в битум комплексной добавки приводит к резкому упрочнению системы, что может сказаться на деформативности покрытия. Поэтому в качестве параметров оптимизации асфальтополимерсеробетона, приготовленного на известняковом минеральном порошке, который активирован 0,5 % мас. СКМС-30 приняты: предел прочности при сжатии при 0 °С  $R_0$  ( $Y_1$ ) – не более 12 МПа, который косвенно характеризует трещиностойкость асфальтобетона при низкой температуре; предел прочности при сжатии при 75 °С  $R_{75}$  ( $Y_2$ ) – не менее 1,2 МПа, а также коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении  $K_{вд}$  ( $Y_3$ ) – не менее 0,8.



**Рисунок 3** – Геометрическая интерпретация уравнения (4), характеризующего изменение предела прочности при сжатии, при 20 °С ( $R_{20}$ ) от действующих факторов: а) концентрация ДСТ и технической серы; б) концентрация технической серы и ДСТ на поверхности МП; в) концентрация ДСТ в битуме и на поверхности МП.

Регрессионный анализ выполнен на ЭВМ IBM PC 486 по программе, написанной на языке MathCAD, с использованием SURFER for Windows.  $R_0$  (5) и  $R_{75}$  (6) аппроксимированы полиномами второй степени, а  $K_{вд.}$  (7) первой:

$$Y_1(X_1, X_2) = 9,033 + 0,633 \cdot X_1 + 0,825 \cdot X_2 - 0,658 \cdot X_2^2; \quad (5)$$

$$Y_2(X_1, X_2) = 1,367 + 0,177 \cdot X_1 + 0,242 \cdot X_2 - 0,225 \cdot X_2^2; \quad (6)$$

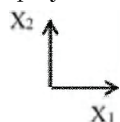
$$Y_3(X_1, X_2) = 0,912 - 0,09 \cdot X_2. \quad (7)$$

Информационная способность моделей 5, 6, 7 и рис. 4 проверена с помощью критерия Фишера. Определены доверительные интервалы значений для функций отклика. Выделена область оптимальных значений факторов системы «битум – бутадиев-метилстирольный каучук – техническая сера», обеспечивающая заданные параметры оптимизации асфальто вяжущего вещества (рисунок 4 Опт).

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

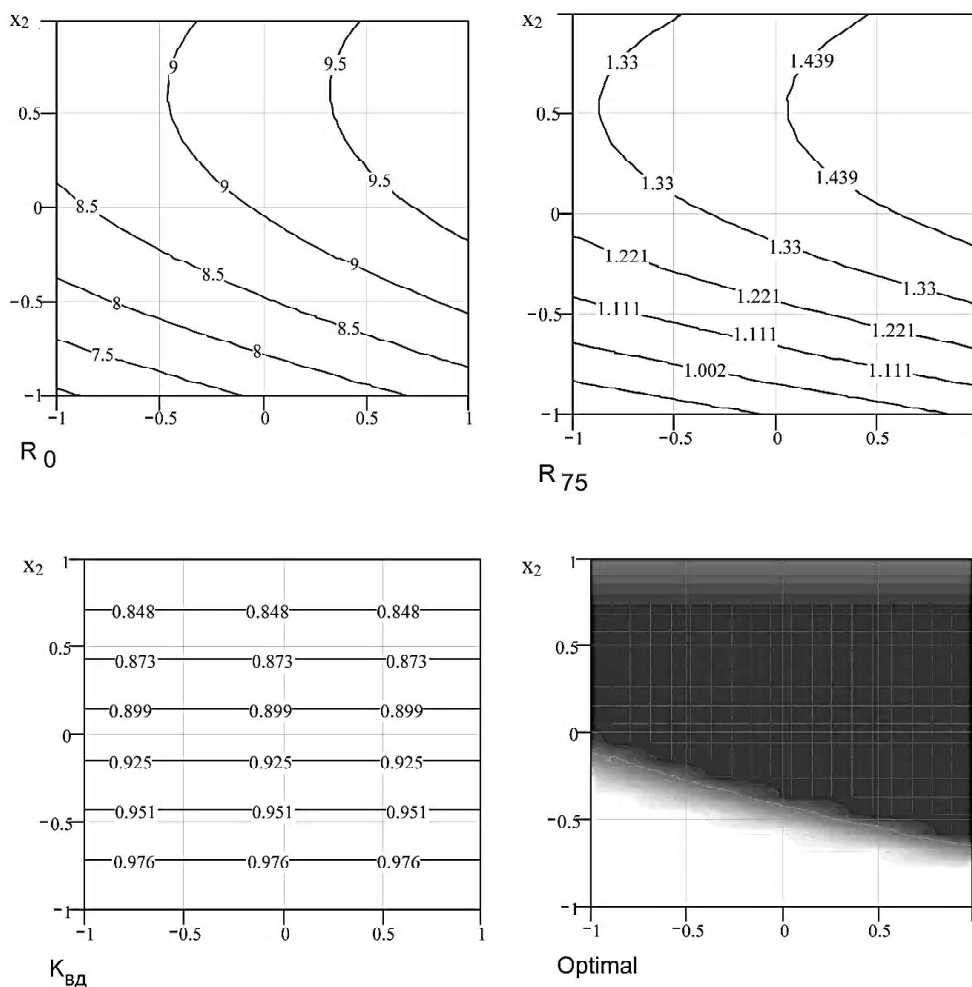
Концентрация ДСТ-30-01 и СКМС-30 в битуме для систем «битум – дивинил-стирольный сополимер – техническая сера – МП, активированный ДСТ-30-01» и «битум – бутадиев-метилстирольный каучук – техническая сера» следует назначать 2...3 % мас., а технической серы 25...30 % мас (рис. 1–4). Более высокие концентрации ДСТ-30-01, СКМС-30 и технической серы ведут к росту когезии битумополимерсерного вяжущего, что в условиях длительного водонасыщения приведет к отрыву пленки модифицированного битума от поверхности минеральных материалов и снижению водостойкости модифицированного асфальтополимерсеробетона.

Формулы перехода от натуральных значений факторов к кодированным:



$$X_1 = x_1 \cdot 2 + 3, \quad (8)$$

$$X_2 = x_2 + 30. \quad (9)$$



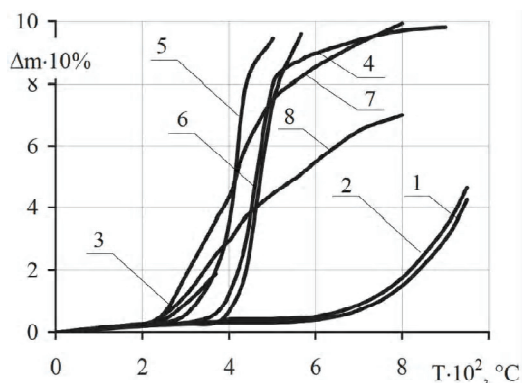
**Рисунок 4** – Зависимость предела прочности при сжатии, МПа, при 0 °С  $R_0$ , при 75 °С,  $R_{75}$ , коэффициента водостойкости при длительном водонасыщении  $K_{вд}$  и области оптимальных составов битумополимерсерного вяжущего от массовой концентрации в битуме СКМС-30  $X_1$  и технической серы  $X_2$ .

Концентрация ДСТ-30-01 на поверхности минерального порошка в системе «битум – дивинилстирольный сополимер – техническая сера – МП, активированный ДСТ-30-01» должна быть 0,65...0,75 % (рис. 1–3). При этом активацию минерального порошка целесообразно вести при введении ДСТ-30-01 из раствора в углеводородных растворителях. В этом случае наиболее благоприятным является момент возникновения новых поверхностей, поскольку можно использовать особое энергетическое состояние, присущее лишь свежесформированным поверхностям. Возникновение свободных радикалов вследствие разрыва химических связей, а также изменение структуры поверхностных слоев минеральных частиц, образующихся в процессе диспергирования, являются важными актами, сопровождающимися механохимическими процессами. Свободные радикалы обладают исключительно высокой активностью, позволяющей им легко вступать в химическое взаимодействие с обычными молекулами.

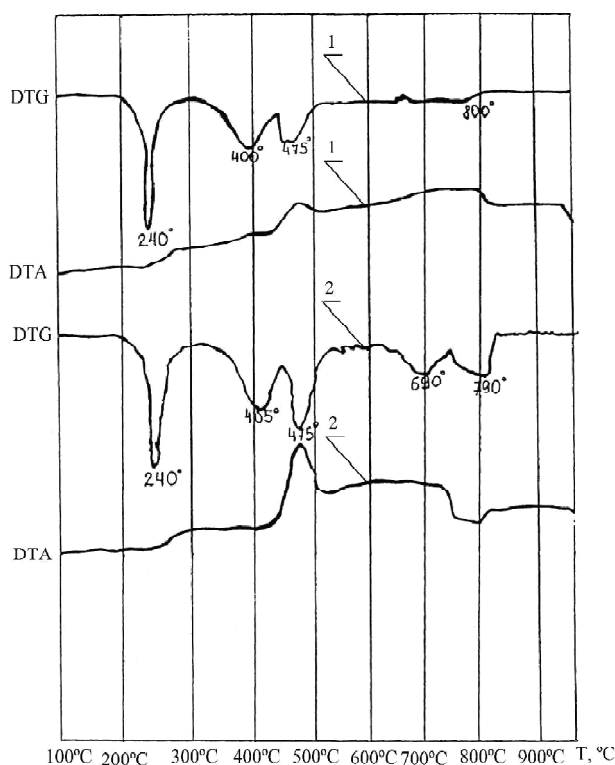
Таким образом, возможно взаимодействие активных участков новых поверхностей минеральных частиц и ДСТ-30-01 по радикал-радикальному механизму. При этом растет количество контактов сегментов надмолекулярных образований блок-сополимера ДСТ-30-01 с активными центрами олеофильной поверхности (гидрофобной), вследствие чего формируется структурно-упрочненный слой полимера на поверхности минерального порошка.

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

Данные, приведенные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что при температурах объединения их с нефтяным дорожным битумом они термически стабильны. Минимальная температура потери массы



**Рисунок 5** – Зависимость потери массы вещества  $\Delta m$  от температуры  $T$ , °C: 1 – известняковый минеральный порошок неактивированный; 2 – известняковый минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30; 3 – сера; 4 – битум; 5 – бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30; 6 – битум, модифицированный СКМС-30; 7 – битум, модифицированный СКМС-30 и технической серой; 8 – битум с СКМС-30, технической серой и известняковым минеральным порошком, который активирован 0,5 % мас. СКМС-30.



**Рисунок 6** – ДТА и DTG систем: 1 – битум – бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 – сера; 2 – битум – бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 – сера – активированный минеральный порошок.

составляет 240 °C. Максимальная скорость потери массы органических продуктов происходит в интервале температур 300...400 °C. Характерно, что введение в битумополимерную композицию активированного минерального порошка заметно снижает интенсивность деструкции битумополимерсерного вяжущего (система под индексом 8 на рисунке 5).

Процессы деструкции и конденсации компонентов битума, начиная с температуры свыше 200 °C, как в системе «битум – СКМС-30 – сера», так и в композиции «битум – СКМС-30 – сера – активированный наполнитель», происходят в одних и тех же температурных интервалах. Следовательно, можно предположить, что химическое взаимодействие на поверхности раздела фаз «битумополимерсерное вяжущее – активированный СКМС-30 минеральный порошок» отсутствует.

Аналогично процессы деструкции в системе «битум-ДСТ-30-01-сера» происходят в тех же температурных пределах, как и для системы «битум – СКМС-30 – сера».

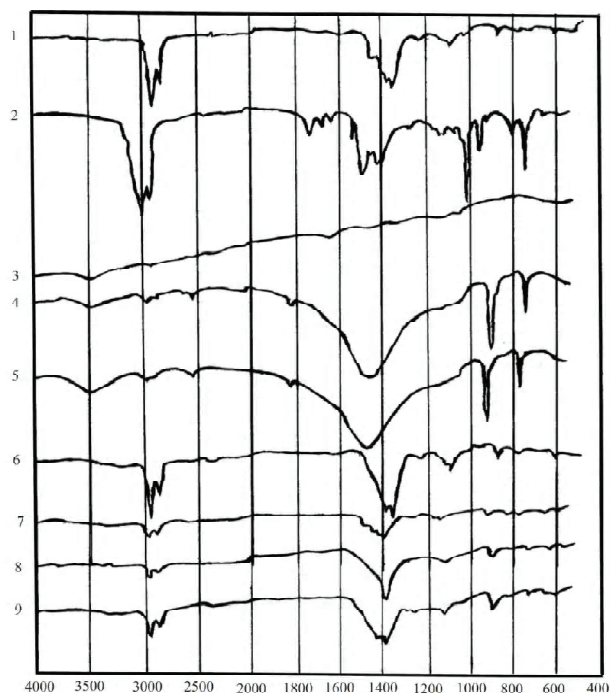
Дивинил-стирольный сополимер устойчив к воздействию теплового потока в условиях динамического нагрева до 260 °C. Развитие процесса термоокислительной деструкции происходит в интервале 260...320 °C, а при температуре 320...410 °C протекают процессы термической деполимеризации макромолекул ДСТ-30-01. Поскольку при нагреве до 410 °C ДСТ-30-01 теряет около 90 % своей массы, термической деполимеризации подвергаются не только полистирольные блоки, но и полибутадиеновые фрагменты его цепей. Оставшаяся часть исходной навески образца, представляющая собой сшитый полимерный продукт, подвергается окислению при температурах более 410 °C.

Рассмотрение ИК-спектров (рисунок 6) неактивированного и активированного известнякового минерального порошка показывает, что в системе где известняковый минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30, не проявляются полосы поглощения бутадиен-метилстирольного каучука. Они перекрываются широкой и интенсивной полосой поглощения карбонатных пород (максимум в области 1 450 см<sup>-1</sup>).

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

Аналогично в системе, где известняковый минеральный порошок, активированный 0,7 % мас. ДСТ-30-01, полосы поглощения дивинил-стирольного сополимера перекрываются интенсивной полосой поглощения карбонатных пород. Следовательно, происходит процесс физической сорбции ДСТ-30-01 на поверхности известнякового минерального порошка.

Дивинильная составляющая в термоэластопласте более реакционноспособная, чем стирольная.



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

технической серы не приводит к изменению химического состава битума и образованию новых соединений: наблюдается незначительное изменение интенсивности в диапазонах волновых чисел с 1 000...1 200  $\text{см}^{-1}$ . Дальнейшее нагревание выше 160  $^{\circ}\text{C}$  вызывает превращение легкоподвижной жидкости в малоподвижную массу, вязкость которой достигает максимума при 187  $^{\circ}\text{C}$ , а затем снижается. При температуре выше 300  $^{\circ}\text{C}$  жидкая сера снова становится легкоподвижной. Эти аномальные изменения обусловлены тем, что разорвавшиеся кольца  $S_8$  превращаются в цепочечные структуры, смыкающиеся концевыми атомами серы, причем нагревание приводит к постепенному уменьшению длины цепей [11]. Следовательно, введение в битумополимерное вяжущее технической серы приводит к существенному снижению интенсивности полос поглощения битума ( $\text{CH}_2$  – группы боковых цепей,  $\text{CH}_3$  – группы, нафтены,  $\text{C}=\text{O}$  группы и др.). Это подтверждает теоретические предпосылки настоящего исследования, а именно, часть серы принимает участие в вулканизации бутадиен-метилстирольного каучука, часть серы вступает в химическое взаимодействие с углеводородами битума с образованием меркаптанов, сульфидов и полисульфидов. Большая часть серы диспергируется в битумополимерном вяжущем до коллоидного уровня, и именно на этой поверхности большая часть битумополимерсерного вяжущего переходит в структурированное состояние.

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

На первых стадиях окисления уменьшается интенсивность полос, отнесенных к колебанию группы  $\text{CH}=\text{CH}$ , а полосы, связанные с деформационными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  связей в бензольном кольце, практически остаются неизменными. Термическое окисление ДСТ-30-01 кислородом воздуха приводит к появлению карбоксильной ( $-\text{OH}$ ) и альдегидной ( $\text{C}=\text{O}$ ) групп, разрыву  $\text{CH}=\text{CH}$  связей [8–10].

Из полученных ИК-спектров исследуемых образцов следует, что в пленке СКМС-30, как и для ДСТ-30-01, область 3 000...2 800  $\text{см}^{-1}$  сливается в сплошную полосу, что обусловлено валентными колебаниями связи  $\text{C}-\text{H}$  (рисунок 7).

Аналогично ИК-спектру системы «битум, модифицированный 2 % мас. бутадиен-метилстирольного каучука» практически полностью соответствует ИК-спектр битума, на котором присутствуют характерные для битумов интенсивные полосы в области 2 852 и 2 921  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}$  в группах  $\text{CH}_2$ , свидетельствующие о значительном количестве ароматических углеводородов в составе битума) и полосы поглощения в области 1 458  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta(\text{CH}_2)$ ) и 1 376  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\delta(\text{CH}_3)$ ). Указанные полосы всегда присутствуют в спектрах предельных углеводородов, парафинов, масел (рисунок 7) [12]. Основные полосы поглощения СКМС-30 ( $\text{CH}_3$  – группы боковых цепей,  $\text{CH}_2$  – группы,  $\text{C}=\text{CH}$  – группы и др.) практически не заметны.

При температуре менее 145  $^{\circ}\text{C}$  присутствие



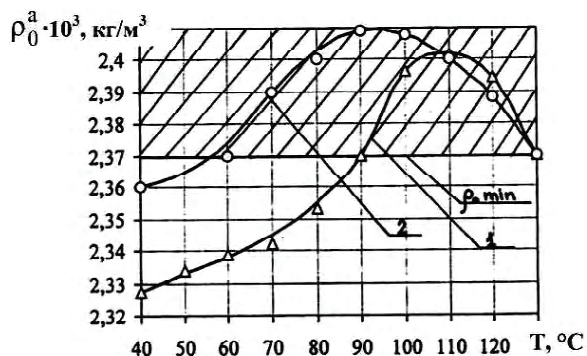
Аналогично происходит процесс в системе «битум – ДСТ-30-01 – техническая сера – известняковый минеральный порошок, активированный 0,7 % мас. ДСТ-30-01». В результате чего на поверхности минерального порошка сформируется структурно-упрочненный слой полимера, который повышает адгезию битумополимерсерного вяжущего к поверхности минерального порошка. Это приведет к усилению коагуляционного структурообразования в микроструктуре асфальтобетона.

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

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

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

Завершающей стадией структурообразования асфальтобетона на этапе технологической переработки её является процесс уплотнения. Уплотняемость асфальтобетонных смесей обусловлена структурой смеси, качеством исходных материалов, особенностями взаимодействия между битумом и минеральными материалами, которые прежде всего определяются температурой [13]. В общем случае повышение температуры приводит к снижению работы уплотнения. В то же время недостаточная когезия пленочного органического вяжущего при высокой температуре может снизить уплотняемость асфальтобетонной смеси. Поэтому уплотнение асфальтобетонной смеси осуществляют в оптимальном интервале температур. Необходимо стремиться к тому, чтобы когезионная прочность слоя сорбированного вяжущего была достаточно велика, а вязкость свободного модифицированного битума – минимальна. Для каждого типа смеси существуют температуры, при которых требуемого уплотнения достичь невозможно, даже при большом числе циклических нагружений уплотняющего катка.



**Рисунок 8** – Зависимость средней плотности  $\rho_0^a$  мелкозернистого асфальтобетона (тип Б) от температуры Т, отличающегося составом асфальтовяжущего вещества: 1 – вяжущее – битум нефтяной дорожный  $P_{25} = 59...0,1$  мм, минеральный порошок известняковый неактивирован; 2 – вяжущее – битум нефтяной дорожный  $P_{25} = 59-0,1$  мм, модифицированный 2 % мас. СКМС-30 и 30 % мас. технической серы, минеральный порошок активирован 0,5 % мас. СКМС-30.

Данные по изучению уплотняемости асфальтобетонных смесей рис. 8 показывают, что по мере увеличения температуры смесей их уплотняемость растет. Это обусловлено снижением вязкости органических вяжущих, которые играют роль смазки. При приложении нагрузки происходит сближение минеральных частиц, что приводит к уменьшению занимаемого объема без деформаций частиц. Диапазон температур уплотнения, который для бетонных смесей на модифицированном асфальтополимерсерном вяжущем составляет 60...130 и 90...130 °С для горячей асфальтобетонной смеси, соответствует наиболее компактному размещению частиц минерального остова. Причем последующее перемещение минеральных частиц практически отсутствует в связи с тем, что минеральные частицы в деформируемом монолите переходят в состояния с более прочной связью через тонкие битумные пленки между ними.

Увеличение температуры смесей свыше 110...120 °С приводит к снижению когезионной прочности органических вяжущих. В этом случае минеральные частицы под действием уплотняющей нагрузки сбли-

жаются до предельно возможного расстояния, а после снятия нагрузки вследствие возникающих упругих деформаций частицы отталкиваются друг от друга и система разуплотняется. На практике это приведет к образованию волосяных трещин после прохода катка.

Следовательно, подготовленная для укладки асфальтополимерсеробетонная смесь должна иметь температуру 110...140 °С. Уплотнение асфальтобетонных смесей с комплексно модифицированной

микроструктурой необходимо вести в интервале температур 60...130 °С. Процесс уплотнения асфальтополимерсеробетонных смесей менее энергоёмкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей (ДСТУ Б. В 2.7-119:2011). Так, средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтополимерсеробетонных смесей составляет 0,79 и 0,81 Дж·м<sup>3</sup>/кг соответственно, а для традиционных асфальтобетонных смесей 1,27 Дж·м<sup>3</sup>/кг.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что нефтяные дорожные битумы, бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 и дивинил-стирольный сополимер ДСТ-30-01 термодинамически совместимы. Об этом свидетельствуют близкие значения параметров растворимости алкановых фракций битума и полимеров

$$\delta_{\text{СКМС-30}} 16,8 \approx \delta_p (15,25-16,13) \approx \delta_{\text{ДСТ-30-01}} 17,8 \text{ МДж}^{0,5}/\text{М}^{1,5}.$$

С использованием экспериментально-статистического метода планирования эксперимента установлены рациональные концентрационные соотношения в системе «комплексно-модифицированное асфальтополимерсерное вяжущее вещество: концентрация бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30 и дивинил-стирольного сополимера ДСТ-30-01 в битуме (2–3 м.ч.) – концентрация технической серы 25...30 %, а на поверхности известнякового минерального порошка 0,7 % мас. ДСТ-30-01 и 0,5 % мас. СКМС-30».

С использованием дериватографического анализа и инфракрасной спектроскопии установлено, что в системах «битумополимерсерное вяжущее – минеральный порошок, активированный 0,5 % мас. СКМС-30» и «битум – ДСТ-30-01 – техническая сера – известняковый минеральный порошок, активированный 0,7 % мас. ДСТ-30-01», более четко проявляются полосы поглощения битума (ароматика, метильные группы), чем в системе «битумополимерсерное вяжущее – неактивированный минеральный порошок». Следовательно, слой структурированного бутадиен-метилстирольного каучука и структурно-упрочненный слой дивинил-стирольного сополимера на поверхности минерального порошка улучшает смачивание его вяжущим и обеспечивает более сильное межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз.

Изучены технологические свойства комплексно-модифицированных асфальтополимерсеробетонных смесей. Процесс уплотнения модифицированных асфальтополимербетонных смесей менее энергоёмкий, чем традиционных горячих асфальтобетонных смесей. В частности, средний расход энергии на приращение единицы плотности асфальтобетонных смесей с комплексно-модифицированной микроструктурой составляет 0,81 Дж·м<sup>3</sup>/кг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве [Текст] : монография / под общ. ред. д. т. н. В. А. Золотарева, д. т. н. В. И. Братчуна ; Всемирная дорожная ассоциация, Технический комитет «Нежесткие дороги» (С8) ; Перевод изд. с фр. д. т. н. В. А. Золотарева, инж. Л. А. Беспаловой. – Харьков : Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
2. Гохман, Л. М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС [Текст] : учеб. пособие / Л. М. Гохман. – М. : ЗАО «ЭКОНИНФОРМ», 2004. – 584 с.
3. О технологических и физико-механических свойствах асфальтобетона с комплексно-модифицированной микро-, мезо- и макроструктурой [Текст] / В. Л. Беспалов, В. И. Братчун, Ахмет Талиб Мутташар Мутташар, М. К. Пактер [и др.] // Актуальные проблемы физико-химического материаловедения : сб. тезисов по материалам международной научно-практической конференции (30 сентября – 4 октября 2013 г., г. Макеевка). – Макеевка : ДонНАСА, 2013. – С. 8.
4. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – 2003. – Вип. 1(38). – С. 3–8.
5. Технология эластомерных материалов [Текст] : учеб. пособие / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : НППА «Истек», 2009. – 500 с.
6. Беспалов, В. Л. Теоретические и экспериментальные принципы получения модифицированных дорожных асфальтобетонов повышенной долговечности [Текст] : дис. ... д-ра. техн. наук : 05.23.05 / Беспалов Виталий Леонидович. – Макеевка : ДонНАСА, 2018. – 329 с.
7. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях [Текст] : учеб. пособие / В. А. Вознесенский. – М. : Финансы и статистика, 1981. – 263 с.
8. Термоокислительная деструкция дивинилстирольного термоэластопласта ДСТ-30 [Текст] / Л. Н. Маклакова, И. З. Ибрагимов, А. Н. Болдин, Ю. М. Филиппов // Межвуз. сб. науч. тр. – Казань, 1985. – С. 37–40.

9. Модификация свойств эластомерных композиций [Текст] : монография / Н. Р. Прокопчук [и др.]. – Минск : БГТУ, 2012. – 218 с.
10. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров [Текст] : учебное пособие / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.
11. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия [Текст] : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин ; 4-е изд., стер. – Москва : Химия, 2000. – 592 с.
12. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул [Текст] : учеб. пособие / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.
13. Золотарев, В. А. Уплотнение асфальтобетонных смесей с повышенным содержанием щебня [Текст] / В. А. Золотарев // Автомобильные дороги. – 1968. – № 7. – С. 13–14.

Получена 02.12.2019

В. І. БРАТЧУН <sup>а</sup>, А. В. ЗАГОРОДНЯ <sup>б</sup>, В. Л. БЕСПАЛОВ <sup>а</sup>, Є. О. РОМАСЮК <sup>а</sup>  
 ПРО КОМПЛЕКСНУ МОДИФІКАЦІЮ МІКРОСТРУКТУРИ  
 АСФАЛЬТОБЕТОНУ ДИВІНІЛ-СТИРОЛЬНИМ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТОМ  
<sup>а</sup> ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», <sup>б</sup> ДООУ ЛНР  
 «Луганський національний аграрний університет»

**Анотація.** У роботі проведено порівняльний аналіз параметрів розчинності групових компонентів бітуму та полімерів-модифікаторів – СКМС-30, ДСТ-30-01. Із застосуванням експериментально-статистичного методу планування експерименту отримані математичні моделі фізико-механічних властивостей бітумополімерсіркових в'язучих, що дозволяють оптимізувати склад та прогнозувати властивості асфальтобетону. За допомогою методу диференціально-сканувальної калориметрії (ДСК) вивчені дисперсні структури в бітумополімерсірковому в'язучому. Результати ІК-спектроскопії свідчать про те, що шар структурованого бутадієн-метилстирольного каучуку і дивініл-стирольного сополімеру на поверхні мінерального порошку покращує змочування його в'язучим та забезпечує більш сильну міжмолекулярну взаємодію на поверхні розділу фаз. Встановлено, що діапазон температур ущільнення асфальтополімерсіркобетонних сумішей становить 70...130 °С; середні витрати енергії на одиницю щільності асфальтобетонних сумішей з комплексно-модифікованою мікроструктурою становить 0,81 Дж·м<sup>3</sup>/кг.

**Ключові слова:** бітумополімерсіркове в'язуче, дивініл-стирольний сополімер, бутадієн-метилстирольний каучук, планування експерименту, диференціально-сканувальна калориметрія, ІК-спектроскопія, температурний інтервал ущільнення.

VALERIY BRATCHUN <sup>а</sup>, ANASTASIA ZAGORODNYAYA <sup>б</sup>, VITALIY BESPALOV <sup>а</sup>,  
 EVGENY ROMASYUK <sup>а</sup>  
 ON COMPLEX MODIFICATION OF ASPHALT CONCRETE MICROSTRUCTURE  
 BY DIVINYLS-STYRENE THERMOELASTOPLASTIC  
<sup>а</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>б</sup> SEI LPR «Lugansk  
 National Agrarian University»

**Abstract.** Comparative analysis of solubility parameters of group components of bitumen and polymers-modifier – СКМС-30, DCT-30-01 was carried out. Using experimental-statistical method of experiment planning mathematical models of physical and mechanical properties of bitumen-polymer binders are obtained, which allow to optimize compositions and predict properties of asphalt concrete. Using differential scanning calorimetry (DSC) method, dispersed structures in bitumopolymerseric binder are studied. IR spectroscopy results suggest that a layer of structured butadiene-methylstyrene rubber and divinyl-styrene copolymer on the mineral powder surface improves wetting with its binder and provides stronger intermolecular interaction at the interface. It has been found that the compaction temperature range of the asphalt polymer perobeton mixtures is 70 to 130 °C; Average energy consumption per increment of density unit of asphalt concrete mixtures with complex-modified microstructure is 0.81 J·m<sup>3</sup>/kg.

**Key words:** bitumen-polymer binder, divinyl-styrene copolymer, butadiene-methyl-styrene rubber, experiment planning, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy, temperature interval sealability.

**Братчун Валерий Иванович** – доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных

слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Загородняя Анастасия Викторовна** – аспирант кафедры архитектуры и автомобильных дорог ГОУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: разработка теоретических положений о закономерностях формирования структуры и физико-механических свойств дорожного асфальтополимерсеробетона.

**Беспалов Виталий Леонидович** – доктор технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Ромасюк Евгений Александрович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

**Братчун Валерий Иванович** – доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов ДОНУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенной сировины в компоненты композиционных материалов.

**Загородняя Анастасия Викторовна** – аспирант кафедры архитектуры и автомобильных дорог ДОНУ ЛНР «Луганский национальный аграрный университет». Научные интересы: разработка теоретических положений о закономерностях формирования структуры и физико-механических свойств дорожного асфальтополимерсеробетона.

**Беспалов Виталий Леонидович** – доктор технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ДОНУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Ромасюк Евгений Александрович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов ДОНУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: получение технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежесткого дорожного одеяла на основе модифицирования органических вяжущих.

**Bratchun Valeriy** – D. Sc. (Eng.), Professor; Head of the Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

**Zagorodnyaya Anastasia** – graduate student, Architecture and Highways Department, SEI LPR «Lugansk National Agrarian University». Scientific interests: development of theoretical provisions on regularities of the formation of structure and physico-mechanical properties concrete road asphalt and polymeric sulfur concretes.

**Bespalov Vitaliy** – D. Sc. (Eng.), Associate Professor; Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: synthesis of organic astringent for a production road-build materials of compositions, used for building of structural layers of non-rigid traveling clothes of highways of the promoted longevity.

**Romasyuk Evgeny** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non/rigid travelling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.