

Министерство образования и науки Украины
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. А. ЗОЛОТАРЕВ

**ДОРОЖНЫЕ БИТУМНЫЕ
ВЯЖУЩИЕ И АСФАЛЬТОБЕТОНЫ**

Часть I

Дорожные битумные вяжущие

Учебник

Харьков
ХНАДУ

2014

УДК 625.85

ББК 35.514

3 80

Рецензенты:

А. Г. Вандаловский, д. т. н., профессор,
зав. кафедры строительных материалов
(Харьковский государственный технический университет
строительства и архитектуры);

В. А. Псюрник, к.т.н., профессор, декан дорожно-строительного факультета
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет).

Автор

Золотарев В.А., д.т.н., профессор

3 80

Золотарев В.А. Дорожные битумные вяжущие и асфальтобетоны: в 2 ч.
Ч.1: Дорожные битумные вяжущие: учебник / В. А. Золотарев. – Х.: ХНАДУ,
2014. – 180 с., ил., табл.

ISBN-978-966-303-566-6

ISBN-978-966-303-567-3

Изложены современные представления о составе, структуре, технологии производства, физико-механических, реологических и технологических свойствах и системах оценки качества окисленных и остаточных дорожных битумов, битумов, модифицированных полимерами, битумных эмульсий.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Автомобильные дороги и аэродромы», аспирантов по специальности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия», для работников дорожной отрасли.

Викладено сучасні уявлення про склад, структуру, технології виготовлення, фізико-механічні, реологічні та технологічні властивості та системи оцінювання якості окиснених та залишкових дорожніх бітумів, бітумів, модифікованих полімерами, бітумних емульсій.

Підручник призначений для студентів, що навчаються за спеціальністю «Автомобільні дороги та аеродроми», аспірантів, що навчаються за спеціальністю 05.23.05 – «Будівельні матеріали та вироби», для працівників дорожньої галузі.

УДК 625.85

ББК 35.514

ISBN-978-966-303-566-6

ISBN-978-966-303-567-3

© Золотарев В.А., 2014

© ХНАДУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Существует изречение: «Римское могущество простирается настолько, насколько простираются его дороги». Уровень развития государства и общества определяется надежностью и протяженностью его дорог: от сельской избы до президентского дворца. Так было всегда.

Дорога и транспортное средство – это единство противоположностей, конкуренция которых порождает прогресс. Так на рубеже XIX и XX веков конкурировали шоссе и автомобиль. Массовый автомобиль Дж. Форда стал источником создания транспортной сети дорог в США, а Мерседес Бенц – в Европе.

Лучшими в мире дорогами стали дороги, верхние слои которых сделаны из асфальтобетона. Асфальтобетоном покрыты около 80 % автомобильных дорог мира, 80–85 % грузов в Европе перевозятся автомобильным транспортом.

«Клеем» для асфальтобетона служат битумные вяжущие, чистые битумы, модифицированные, переведенные в эмульсию, улучшенные самыми различными добавками. Сейчас в мире производится около 80 млн тонн нефтяного дорожного битума и выпускается около 1,6 млрд тонн асфальтобетонных смесей. На ближайшие десятилетия этому нет альтернативы. Несмотря на утверждения об истощении нефтяных запасов, дорожные битумы будут еще долго оставаться приоритетными в дорожном строительстве. Сырьем для них послужат миллиардные запасы природных битумов, природных асфальтов и битуминозных пород. Именно благодаря природным асфальтам появился первый асфальтобетон, с ними же связано и его будущее.

Первое исследование, посвященное природным асфальтам, было завершено диссертацией Эйрини Эйринис, защищенной в 1721 году. В 1878 году в Санкт-Петербурге опубликована настольная книга для инженеров «Асфальт и битумы. Техническое их применение», написанная инженером И. Спорным. Автор этой книги пишет о том, что многие строительные материалы могут быть заменены другими, «для одного только асфальта не нашлось никакой замены, и забытый в течение 40 веков, он является опять с новой силой на

сцену мира для прочных и красивых сооружений и содействия возвышению строительного искусства», к которому, несомненно, принадлежат и автомобильные дороги.

Развитию этого искусства служили многие ученые и практики. Уже в 1914 году профессор Сахаров П. В. создал теорию асфальтовяжущего вещества и предложил метод расчета асфальтобетона с заданными свойствами, который не потерял своего значения до настоящего времени. Продолжателем его дела были профессора И. А. Рыбьев, М. И. Волков, Л. Б. Гезенцвей, Н. В. Горелышев.

Непрерывное повышение качества дорожных битумов обеспечивалось благодаря исследованиям А. И. Лысихиной, А. С. Колба-новской, И. М. Руденской. Рациональное использование асфальтобетона в дорожной конструкции связано с именами Н. Н. Иванова, А. К. Бируля, И. Л. Корсунского и А. М. Кривисского.

Советская история битумных материалов развивалась благодаря научным школам Харьковского, Московского, Киевского автомобильно-дорожных институтов, СоюздорНИИ. На постсоветском пространстве наряду с ранее действующими школами зарождаются и успешно развиваются новые творческие коллективы.

Важнейшей составляющей успеха в развитии дорожного строительства являются профессиональные кадры. Их подготовка ведется в автомобильно-дорожных высших учебных заведениях, педагоги и ученые которых создают книги и учебники. Первый специализированный учебник в этом направлении «Дорожно-строительные материалы» был издан в 1939 году. Его авторами были М. И. Волков, К. И. Штауб, В. О. Гельмер. На протяжении почти 60-ти лет он переиздавался шесть раз. Неизменно его авторский коллектив складывался из преподавателей и ученых Харьковского автомобильно-дорожного института. Учебник описывал практически все строительные материалы. Но с течением времени материалы становятся все более сложными, требующими более глубоких знаний по каждому из них.

Эти потребности могут быть удовлетворены специальными учебниками, по крайней мере, по группам материалов, связанных единством назначения и видом используемых в них вяжущих. По этим признакам дорожные материалы образуют два основных вида: на минеральных и органических вяжущих.

Предлагаемый читателю учебник посвящен дорожным битумам и асфальтобетонам. Он состоит из двух частей: первая – «Дорожные

битумные вяжущие»; вторая – «Дорожные асфальтобетоны». В первой части изложены современные сведения о происхождении битумных вяжущих, их видах и классах, составах и структурах, стандартных, технических, технологических и реологических свойствах; технологиях производства; способах управления их качеством; системах оценки качества в разных странах. Во второй части рассматриваются технические свойства разнообразных асфальтобетонов; технологические основы их образования; процессы взаимодействия на границе раздела фаз между твердой минеральной подложкой и битумным вяжущим; закономерности формирования их механических свойств; технологии получения асфальтобетонных смесей; система реологических показателей, определяющих поведение асфальтобетонов под нагрузкой в широком временном и температурном диапазоне; зависимость жизненного цикла асфальтобетона от его структурных особенностей и факторов внешней среды. Изложены особенности свойств и технологий современных разновидностей асфальтобетонов горячих, литых, холодных (на основе жидких битумов и эмульсий), теплых, (в европейской трактовке), дренажирующих, щебеночно-мастичных, цветных.

Многие разделы учебника базируются на разработках кафедры технологии дорожно-строительных материалов ХНАДУ. За 82 года ее существования по этой тематике защищено 4 докторских и 73 кандидатских диссертаций. Первыми кандидатами наук кафедры в 1940 году стали Г. К. Сюньи и В. О. Гельмер. За ними последовала плеяда замечательных исследователей – И. М. Борщ, В. М. Смирнов, Н. Ф. Почапский, И. В. Королев, В. Т. Кузьмичев, Н. В. Горнаев.

С уважением к их работе и с благодарностью ко всем работающим в области асфальтовых технологий на кафедре во все времена и с гордостью за принадлежность к научной школе М.И. Волкова я пишу этот учебник.

Я глубоко признателен моим ученикам к.т.н. Я. И. Пырогу и к.т.н. А. В. Галкину за огромную помощь в оформлении этого учебника.

Надеюсь, что первый учебник по битумам и асфальтобетонам будет полезным для студентов, магистрантов, аспирантов, обучающихся по специальности «Автомобильные дороги и аэродромы» и смежным специальностям по направлению «Строительство».

Раздел 1 | ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК – ОТ ПРИРОДНОГО БИТУМА К ИСКУССТВЕННОМУ АСФАЛЬТОБЕТОНУ

Битум – третий природный строительный материал после древесины и камня, которые использовал человек в процессе своего цивилизационного развития. Долгое время его применяли в самых разнообразных целях, пока он не обрел свое основное предназначение в качестве строительного и, главным образом, дорожно-строительного материала. В настоящее время битумные материалы являются приоритетным дорожным органическим вяжущим, применяемым во всем мире для получения асфальтобетонных смесей, и устройства из них преимущественно верхних слоев дорожных одежд.

Первое обозначение битума происходит от слова «jatu» (санскрит), что означало смолу, выделяющуюся из некоторых деревьев, которое со временем трансформировалось в «Gvitymen» (смолистый, липкий), а в латинском языке, оно упростилось до «bitumen» и со временем перешло во все европейские словари.

Аналогом термина «битум» стало слово «асфальт» от ассирийского «sphalto» (то, что падает), которое видоизменилось в понятие «то, что мешает падать, что крепит». Впервые понятие «асфальт» употребил греческий историк Геродот (490–425 г.г. до н.э.). Со временем оба понятия битум и асфальт стали синонимами, о чем свидетельствует древнегреческое название нынешнего Мертвого моря – «Асфальтовое озеро».

Главной отличительной особенностью природных битумов является их меняющаяся консистенция. В зависимости от возраста месторождения и условий затвердевания нефти природные битумы находятся в жидком, вязком и твердом состояниях. В соответствии с этим исторически сформировались разнообразные направления его применения.

В древности наибольшие месторождения битумов были обнаружены между реками Тигр и Евфрат. С этим регионом связаны и первые сведения о битуме. Битум как гидроизоляционный материал впервые упоминается в Ветхом завете (Библии) в связи с всемирным потопом, когда Бог сказал Нюю: «Сделай себе ковчег из

дерева гофер^{*}, отделения сделай в ковчеге и осмоли его асфальтом внутри и снаружи», и в связи со спасением от смерти младенца Моисея, которого мать спрятала в корзине из тростника, осмоленной асфальтом, в зарослях на берегу р. Нил и, которого, после обнаружения приютила и воспитала дочь египетского фараона. Став взрослым, Моисей вывел евреев из египетского плена и привел в землю обетованную, на которой сейчас располагается государство Израиль. Подобная легенда, восходящая к 2300 г. до н.э., описывает спасение молодого аккадского короля Саргона во время наводнения в бассейне р. Ефрат.

Природные битумы в различных их проявлениях человечество начало осваивать еще за 40 веков до нашей эры. Наибольшие залежи различных разновидностей природных битумов находились на территории нынешних Ирака, Ирана, Сирии, Ливана, Палестины, Египта, Кашмира, Кавказа. Битум и асфальт в этих регионах использовали как связующее в бутовой и каменной (в том числе и кирпичной) кладке; для устройства полов и пешеходных дорожек; гидроизоляции бассейнов; ирригационных каналов и водопроводных сооружений; устройства кровель; гидроизоляции древесины; штукатурки; битумной пропиткой тростниковых матов для армирования кладки.

Первый опыт использования битумов для дорожного строительства в древности связан с устройством обрядовых дорог, когда накладываемые друг на друга плиты склеивали битумной мастикой (смесью битума с мелким минеральным порошком или асфальтом). В верхнем слое такой конструкции устраивали продольный направляющий паз, чтоб процессия двигалась по прямой линии. Навуходоносор II – Нововавилонский царь в 625–606 гг. до н.э. построил культовую дорогу из асфальтовых плит и просил за это у богов бессмертия. Он же соорудил одно из семи чудес света – «висячие сады Семирамиды», для гидроизоляции которых был использован асфальт.

Примерами древнего зодчества с использованием природного битума могут служить: бассейн Мохенджа Даро в Кашемире (2600 г. до н.э.), в котором между двумя рядами обожженного кирпича уложен слой асфальта толщиной около 25 мм; туннель под р. Евфрат, каменная кладка которого уложена на асфальтовый раствор (2000 лет до н.э.) (рис. 1.1).

^{*} *Гофер* – смолистое дерево, предположительно кипарис.

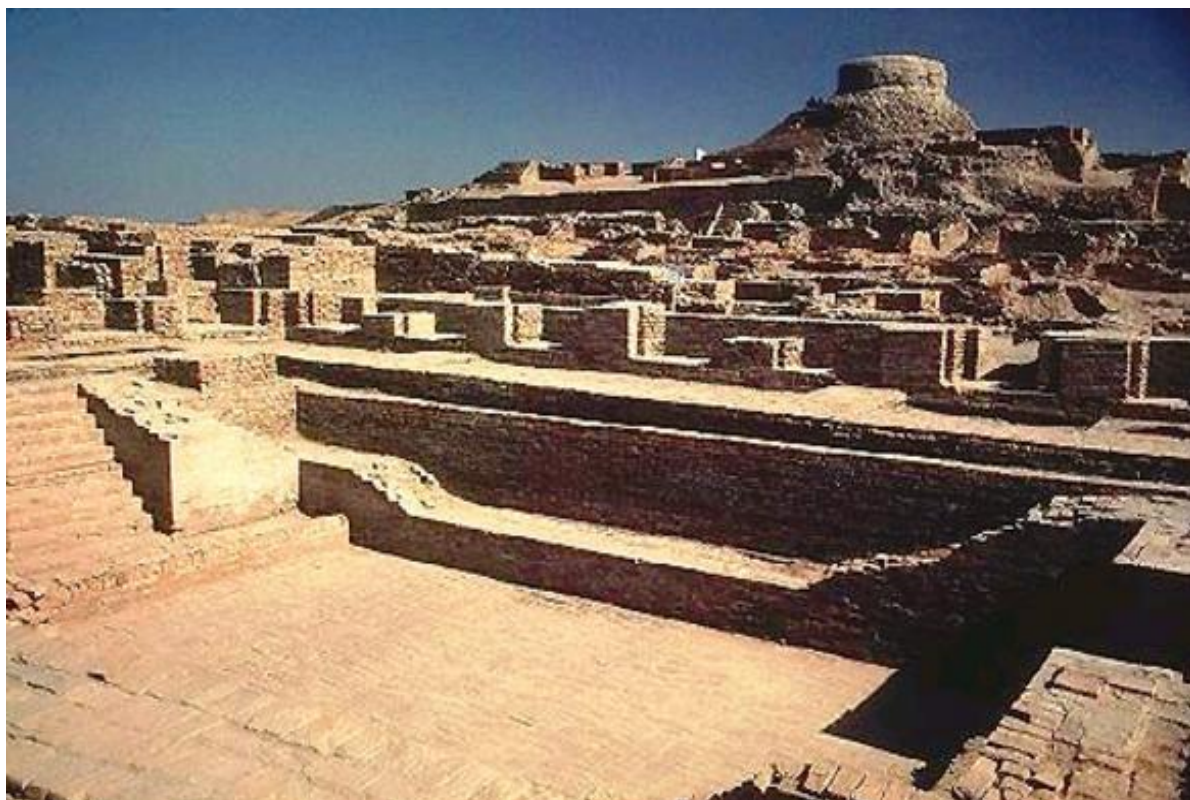


Рис. 1.1. Бассейн Мохенджа Даро в Кашемире

Битумную «смолу» в различных вариациях использовали в медицинских целях против проказы, подагры, отравления, для успокоения зубной боли, кашля. Эти традиции сохранились до средних веков, когда в периоды эпидемий улицы и дома окуривали дымом горящих битумных смол.

В Египте битум широко применяли для мумификации, благодаря чему до наших дней сохранились мумии египетских фараонов и вельмож. Больше того, горный битум «мумие» еще совсем недавно, в 70-х годах прошлого столетия, считали хорошим лекарством от многих болезней.

В военном деле смесь битума с серой использовали для обмазки строп, для бомбежки битумно-серными шарами кораблей и городов и поджога (вражеских) кораблей (греческий огонь изобретен в Византии в 673 г.). Жители осажденных городов со стен крепостей лили расплавленный битум на головы штурмующих их врагов, римляне казнили первых христиан страшным способом – обмазывали их жидким битумом и сжигали (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Использование греческого огня. Миниатюра Мадридского списка «Хроники» Иоанна Скилицы

Асфальт, битуминозные породы и мастики широко применяли для создания скульптур, орнамента, бытовой утвари. Множество образцов таких творений хранятся в залах древнего искусства во многих музеях мира. Только в Лувре хранится коллекция, насчитывающая около 250 таких предметов (рис. 1.3–1.4).



Рис. 1.3. Ковш из асфальта с барельефом животных (II тысячелетие до н. э. Хранится в Лувре)



Рис. 1.4. Чаша на треноге (II тысячелетие до н. э. Хранится в Лувре)

Благодаря свойствам асфальта, в частности его способности окисляться под действием света и затем бледнеть, французским физиком Ж. Ньепсом и изобретателем Ж. Дагером был создан первый практический способ фотографирования – дагерротипия.

В 1595 г. англичанин У. Рэли на острове Тринидад открыл огромное битумное озеро (Пич-Лейк). У. Рэли сразу же использовал битум для обработки деревянной обшивки кораблей. В своем отчете об экспедиции У. Рэли писал: «В этом месте такое изобилие асфальта, что все корабли в мире можно им загрузить». В настоящее время тринидатский асфальт добавляют в искусственный битум с целью повышения его погодоустойчивости (рис. 1.5).

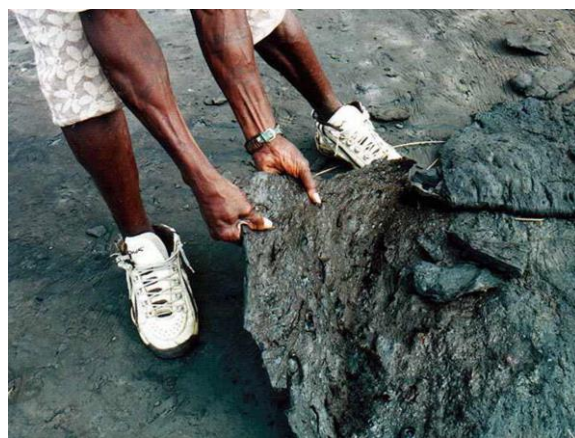


Рис. 1.5. Природный битум озера Тринидад

Использованию природного битума в дорожных целях послужило открытие в 1712 году месторождения Val de Travers в Швейцарии греком Эйрини д'Эйринисом, который по патенту прусского короля Фридриха I искал уголь, железо, свинец, олово, золото, серебро и соли (как и У. Рэли на острове Тринадад), но нашел только асфальт. В 1721 г. Эйрини д'Эйринис защитил первую в истории человечества диссертацию по битумам «Природное асфальтовое вяжущее» (рис. 1.6). Он же в 1735 г. открыл подобное швейцарскому Сейсельское месторождение природного битума в долине р. Рона во Франции. Открытие этих месторождений стало предтечей литого асфальтобетона. Природный асфальт в 1743 г. был использован для гидроизоляции водных бассейнов королевского дворца в Версале.

В Венесуэле в 1799 г. было открыто наибольшее в мире битумно-асфальтовое озеро Бермудес площадью 4 млн м². За первые

44 года разработки этого месторождения, начиная с 1885 г. американская компания добыла и использовала для строительства дорог в крупнейших городах США 1,25 млн тонн асфальта.

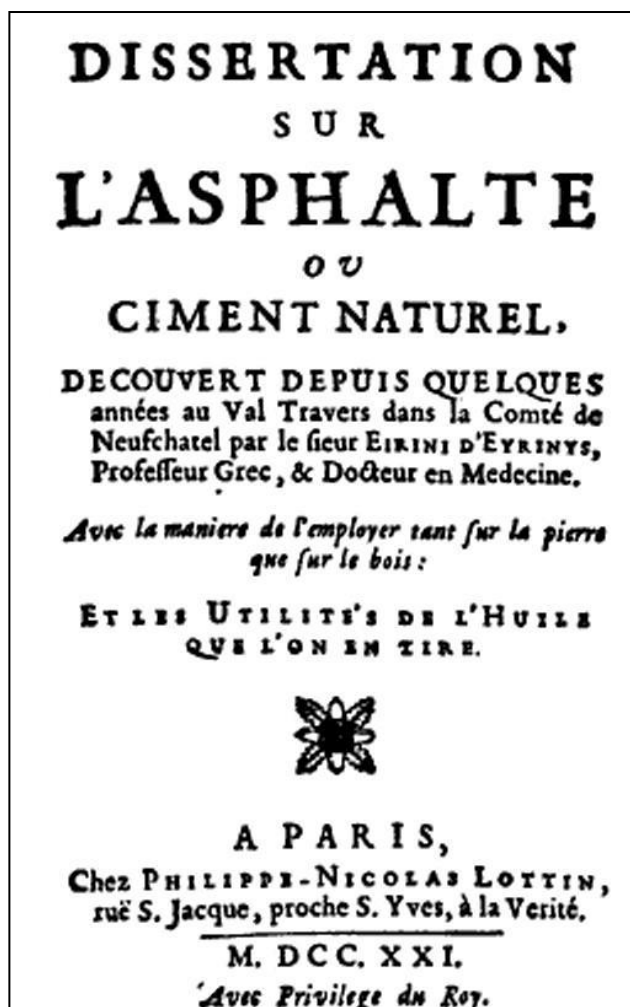


Рис. 1.6. Титульный лист диссертации.
Эйрини д'Эйриния

Попытка осознанного применения Сейсельского природного битума основывалась на результатах лабораторного изучения его свойств и воссоздании технологий древнего Междуречья, начатого графом Сосени в 1802 г. В 1824 г. во Франции было начато производство асфальтового камня для мощения мостовых. В 1837 г. в Париже на Елисейских полях и примыкающей к ним площади, впоследствии названной площадью Согласия (на которой во время Французской революции стояла гильотина) из такого камня было устроено покрытие.

Первый тротуар из асфальтовой мастики был уложен летом 1835 г. на Королевском мосту в Париже. В 1836 г. подобный тротуар уложили в Лондоне, а в 1838 г. в США.

При этом повсюду использовали импортный Сейсельский асфальт.

Технология приготовления дорожной асфальтовой смеси сводилась к дроблению битуминозного известняка, содержащего 13 % битума, смешению его с песком, разогреву, укладке слоем в несколько сантиметров и уплотнению трамбованием (рис. 1.7, 1.8). Этот метод получил широкое распространение. К 1870 г. в Париже было устроено около 1000 км тротуаров. Эта же технология была применена в Лондоне в 1869 г., в США – в 1870 г. Наиболее используемым в этот период был швейцарский асфальт месторождения Val de Travers.



Рис. 1.7. Разогрев горячего литого асфальта и его укладка (1860 г.)

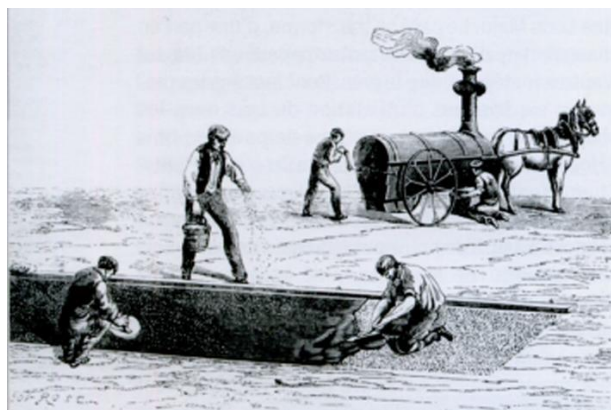


Рис. 1.8. Укладка тротуара из литого асфальта (Франция, 1865 г.)

В 1838 г. военный инженер путей сообщения М.С. Волков в г. Лионе (Франция) ознакомился с французским опытом использования асфальта для покрытия моста через р. Рона, после чего опубликовал в «Журнале путей сообщения» отчет «О приготовлении и употреблении асфальта». Позднее он способствовал устройству тротуара перед Исаакиевским Собором в Санкт-Петербурге по французской технологии из французского Сейшельского асфальта.

Первые сведения о российском асфальте (1724 г.) приведены новгородцем И.Т. Посошковым в его «Книге о скудости и богатстве и другие сочинения» — «... лекарственную материю сыскал я, нарицаемую гумм съфалтум и не вем, колико ее за морем, а у нас хотя пуд сто мочно добыть». Он рассматривал его как лекарственное средство. Открытые к 70-м годам XVIII столетия в России асфальтовые месторождения были расположены, главным образом, в Поволжском регионе.

Наибольшим и промышленно значимым было Сызранское месторождение. В своем отчете о результатах экспедиции по разведке месторождения в 1837 г. капитан А. Гернгрос писал: «Цвет смол с поверхности бурый, в изломе черный, блеск стеклянный, они весьма легки и хрупки. На огне топятя и расплываются подобно вару (вареная смола), издавая запах черного сургуча, трудно загорается и скоро гаснет». Сызранский асфальт долго не использовали. Только благодаря исследованиям А. И. Иордана, Д. И. Воейкова и А. А. Летнего, из смолистого известняка, по разработанной А. А. Летним технологии его переработки в 1874 году был построен первый в Поволжье асфальтовый завод. Его продукция получила широкое распространение в России и Европе. К 1891 г. на заводе

произведено около 9 тыс. тонн «асфальтовой мастики». В 1876 г. покрытие из Сызранского асфальта было уложено в г. Москве на улице Тверской. К 1890 г. в Москве было уложено около 32 тыс. тонн Сызранского асфальта.

В 1839 г. в г. Керчи инженером-полковником К. Брюло был построен первый в России асфальтовый завод по производству асфальтовых плит, подобных тем, что были уложены в 1837 г. на Елисейских полях и площади Согласия в Париже. В качестве вяжущего использовали тяжелый остаток перегонки керченской нефти «мальта». «Мальту» перемешивали с дробленной до определенных размеров фракцией асфальтовой породы и гравием. Завод проработал 12 лет, из изготовленных на нем весом около 30 кг плит были устроены тротуары и покрытия в г. Керчи и г. Одессе. Завод был разрушен в 1851 г. во время Крымской войны.

Параллельно с этим зарождалась технология устройства черного дорожного шоссе с использованием каменноугольного дегтя, в большом количестве получаемого после перегонки каменного угля и запрещенного к применению из-за своей токсичности только во второй половине XX столетия. Жидкий деготь в холодном состоянии разливали по белому шоссе. В основу этой технологии было положено случайное наблюдение, когда в 1874 г. на одном из металлургических заводов Франции заметили, что участок дороги, на который по оплошности разлили деготь, стал водонепроницаемым, твердым и менее изнашиваемым, чем обычное белое шоссе. Во втором случае виновника опрокидывания бочки с дегтем заставили очистить залитый участок, что ему не удалось. По существу эти случаи дали начало устройству черных шоссе методом пропитки, которые начали сознательно применять с 1879 г.

Зарождение технологии нефтепереработки во многом связано с желанием получить из нефти жидкость для светильных ламп – керосин. Примечательно, что в 1848 г. в США (Техас) из нефти отбирали только керосин, а остаток, содержащий бензин и битумные фракции, сливали в реку.

В 1745–1746 годах русский рудоискатель Ф. Прядунов организовал кустарный нефтяной промысел на реке Ухте в бассейне реки Печора (Архангельская губерния). Он собирал нефть, которую императорским указом предписывалось использовать на тульских заводах. Эпохальность этого открытия можно оценить только сейчас, когда Ухтинские нефти признаны в России лучшим сырьем для получения дорожных битумов.

В 1823 г. крепостные братья Дубинины создали установку для перегонки нефти, которая позволяла получить керосин (рис. 1.9). К 1869 г. в г. Баку было уже 23 нефтеперегонных установки для получения светильного керосина, который по Каспийскому морю везли в Россию и страны Ближнего Востока. Многие заводы были расположены на окраине старого г. Баку. Сейчас они оказались, по существу, в Центре города, что приводит к градостроительным и экологическим проблемам.

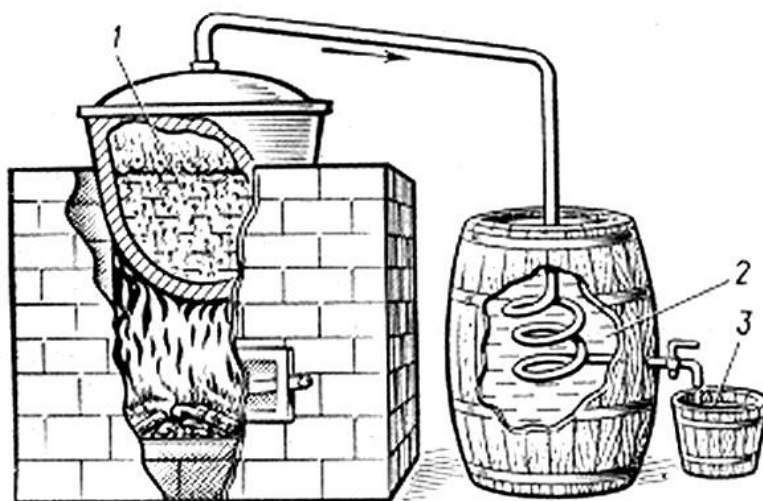


Рис. 1.9. Нефтеперегонная установка братьев Дубининых, 1823 г.:
1 – нефть; 2 – вода; 3 – керосин.

До 1848 г. добыча нефти в России велась кустарным образом. Нефть добывали из различных нефтяных источников и нефтяных колодцев. Начало промышленной добычи нефти было положено в 1848 г., когда в г. Баку на Апшеронском полуострове на месторождениях Балаханы и Биби-Эйбат была пробурена первая нефтяная скважина, благодаря чему значительно вырос объем добываемой нефти. Так только одна скважина в Балаханах позволяла добывать в сутки 10 тонн нефти.

В США первая нефтяная скважина была пробурена в 1858 г. Э. Дрейком, а первый нефтеперерабатывающий завод был построен в 1860 г. в Пенсильвании.

Уже в 1878 году семья шведских промышленников, из которой вышел основатель самой престижной в мире премии его имени – Альберт Нобель, основала первую в России нефтяную компанию «Общество нефтяного производства братьев Нобель». В 1881 году был запущен первый нефтеперерабатывающий завод (НПЗ).

Однако решающий прогресс в использовании битумных вяжущих в дорожном деле связан с появлением и бурным развитием автомобильного транспорта. В 1885 г. Г. Даймлер изобрел жидкотопливный двигатель внутреннего сгорания. В том же году К. Бенц собрал первый трехколесный автомобиль, а в 1888 г. Г. Даймлер с партнерами представил на выставке в Париже автомобиль с двухцилиндровым двигателем. Впоследствии фирмы К. Бенца и Г. Даймлера объединились, их основной продукцией стал автомобиль марки «Мерседес-Бенц».

В 1895 г. по маршруту Париж-Бордо-Париж (дистанция 1200 км) были проведены первые автомобильные гонки (рис. 1.10). Организаторы предполагали, что на преодоление этой дистанции участникам потребуется около 100 часов. На самом деле победитель прошел ее за 49 часов и показал небывалую, по тем временам, среднюю скорость 24,2 км/час. В этой же гонке впервые появился автомобиль с пневмошинами, которым управлял основатель знаменитой в будущем компании А. Мишлен.

Использование автомобилей приводило к облакам пыли, что граничило с экологической катастрофой. Потребовались беспыльные шоссе. Решение проблемы предложил швейцарец доктор Э. Гуглилминетти (рис. 1.11).

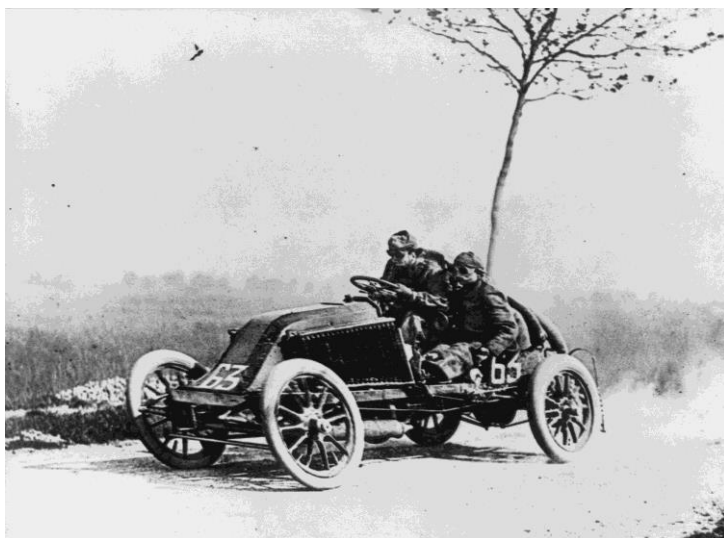


Рис. 1.10. Автомобиль на гоночной трассе (1895 г.)

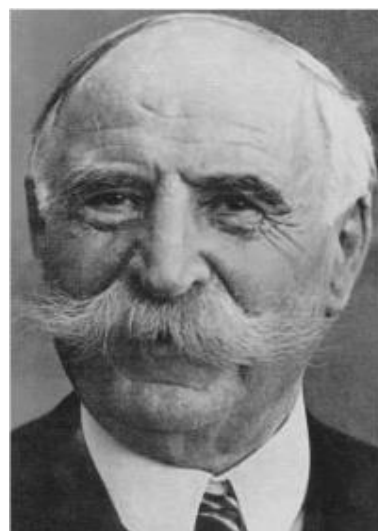


Рис. 1.11. Доктор Э. Гуглилминетти

В 1901 г. он создал «Лигу борьбы против пыли». Эта Лига поначалу выступала против использования автомобилей. Это повторило ситуацию, когда в 30-х годах XIX века перевозчики пассажиров и грузов конной тягой, даже с успехом на первом этапе, боролись с использованием паровых повозок.

Доктор Э. Гуглилминетти быстро понял, что такая борьба с транспортным прогрессом бесперспективна, и перешел к усовершенствованию шоссе гудронированием, т.е. пропиткой. Впервые это было осуществлено в крупных масштабах на Лазурном берегу в г. Ницца (Франция), а затем и в г. Париже. К 1904 г. дегтем было пропитано около $36 \times 10^5 \text{ м}^2$ дорог. Доктор Э. Гуглилминетти получил кличку Доктор-деготь. «Лига борьбы против пыли» была по существу первым экологозащитным объединением. Но она, искореняя пыль и используя отходы каменноугольной переработки, не зная того, применяла экологически опасный и токсичный деготь. Тем не менее, можно гордиться тем, что именно дорожники положили начало «зеленому» движению. Главное, стало ясно, что для получения прочного шоссе, которое не пылило бы, необходимо использовать органические вяжущие материалы. Э. Гуглилминетти был одним из организаторов первого Всемирного дорожного конгресса и «Международной постоянной Ассоциации дорожных конгрессов (PIARC-AIPCR)». За достижения в дорожном деле он получил 37 почетных званий в разных странах мира.

В середине XIX века в России и Англии были разработаны основы технологии получения битумов испарением легких фракций из гудрона (мазута), что стало предтечей технологии получения битумов вакуумной дистилляцией – остаточных битумов, ныне повсеместно применяемых в дорожном строительстве Западной Европы. Патент на подобную технологию был получен англичанином Эдвардом де Смитом в 1881 г. В России разработчиком подобной технологии был В.И. Рогозин. В 1878 г. В.И. Рогозиным была осуществлена продувка тяжелых нефтяных остатков воздухом, что положило начало технологии производства битумов способом окисления – практически единственного способа производства дорожных битумов в странах СНГ. Тем не менее, патент на переработку остатков нефти продувкой воздухом в 1884 г. был получен англичанином Ф. Байерлеем.

В результате развития нефтеперерабатывающей промышленности и потребностей дорожной инфраструктуры в середине – конце XIX века появляются искусственные нефтяные вяжущие. Первым из них оказался мазут – отход вакуумной дистилляции нефти с целью получения из нее топлива. Именно мазут и тяжелые масла бакинских нефтей стали более безопасным заменителем дегтя. В 1902 г. в Европе широко применяли мазут, полученный на нефтеперегонных заводах г. Баку (Азербайджан) (рис. 1.12, 1.13).

Автомобилестроение активно развивалось, увеличивались интенсивность движения и нагрузки на ось. Дорожные одежды, устроенные пропиткой или смешением на дороге, не обладали требуемой несущей способностью. Это привело к необходимости разработки настоящих асфальтобетонных технологий. В 1900 г. на двух авеню в центре Парижа по слою основания уложили смесь, состоящую из каменных материалов с максимальной крупностью 2,6 см, песка, мелкого порошка и пластифицированного продуктами дистилляции нефти тринидатского асфальта. Поверх этого слоя укладывали слой из смеси речного песка, мелкого порошка из природного асфальта и разжижителя. Смесь приготавливали на специальной установке при температуре 140–195 °С, транспортировали к месту укладки и уплотняли ручным катком. Устройство слоев по такой технологии оправдало себя, и масштабы ее применения быстро расширялись. Появились разнообразные асфальтобетонные смеси, шли поиски лучших составов.



Рис. 1.12. Первые нефтяные вышки Нобелей в Баку

В 1901 году Ф. Уорреном была запатентована асфальтобетонная смесь, состоящая из специально подобранных каменных материалов, в которые входили и пылеватые частицы (минеральный порошок) и искусственный битум.



Рис. 1.13. Перевозка нефти на верблюдах. Баку, 1900 г.

Для получения надежных покрытий необходимы были прочные и плотные асфальтобетоны. Разработанные в начале XIX века асфальтобетонные технологии по своим признакам были, по существу, литыми асфальтобетонами, поскольку уплотняющих средств фактически не было. Научный подход в проектировании составов асфальтобетона был предложен П. В. Сахаровым. Он основывался на том, что прочность асфальтобетона обеспечивается прочностью асфальтовяжущего вещества (смеси битума с мелким минеральным порошком – аналогом природного асфальта). Предложенный им в 1912 г. метод расчета состава асфальтобетона предполагал последовательный подбор асфальтовяжущего вещества с нужным соотношением битума и минерального порошка и добавление к нему каменных материалов определенной крупности.

Новые технологии асфальтобетона потребовали создания уплотняющих средств. Первые катки с металлическими вальцами на паровой тяге появляются в Европе в 1859 году (каток Лемуана). Поначалу их использовали для укатки щебеночных покрытий, затем, с начала 1900-х годов, гладкобарабанные катки стали применять для укатки асфальтовых покрытий. Использование механических катков означало эру перехода к уплотняемым асфальтобетонным смесям (рис. 1.14). Первый щебенистый асфальтобетон был укатан в Европе в 1913 г. Начиная с 1902 г., производство нефтяных битумов неуклонно расширялось, и в 1911 г. объем их производства превысил объемы добычи природных битумов, а в 2012 году он составил около 77 млн тонн.

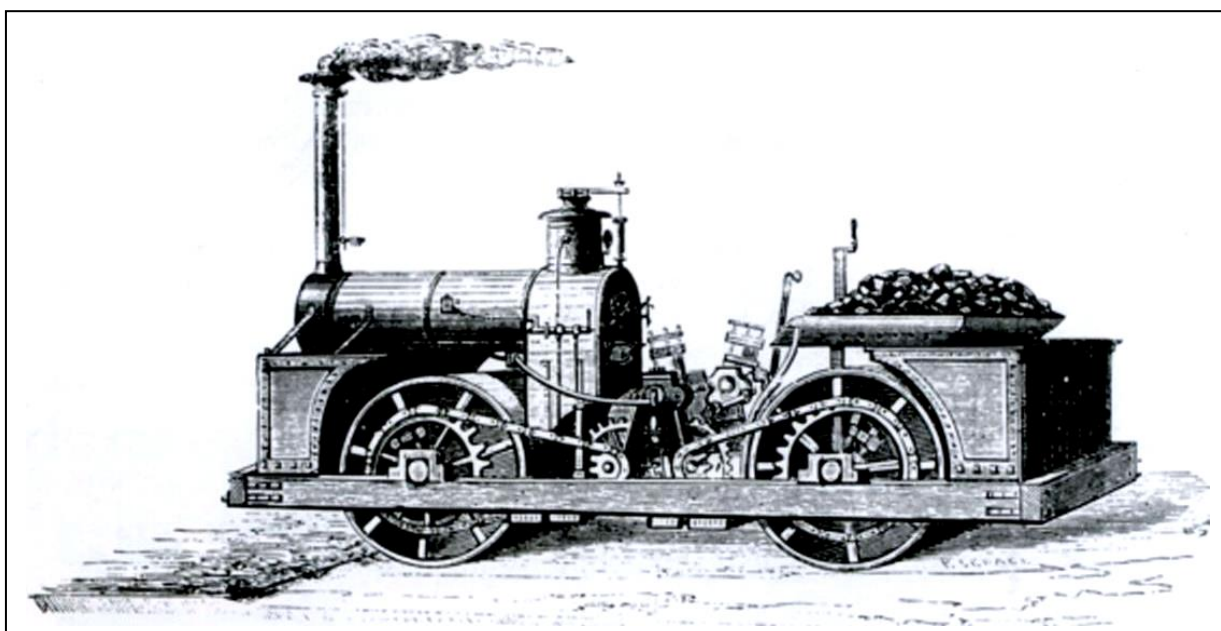


Рис. 1.14. Один из первых катков. Париж, 1865 г.

Таким образом, к началу XX века окончательно сформировались принципы получения искусственных дорожных битумов, расчета состава и технологий производства асфальтобетона. Двадцатый век по праву может называться «золотым» веком асфальтобетонных технологий, во всем их разнообразии, и строительства невиданных до этого автомобильных дорог.

Раздел 2 | ПРИРОДНЫЕ БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Природные битумы – это продукты конденсации нефти во времени после ее образования, сопровождающейся накоплением в ней высокомолекулярных углеводородов с развитой структурой углеводородов и переходом во времени от масел к смолам, а затем и асфальтенам со скоростью, зависящей от условий залегания, температуры, давления. В связи с этим природные битумные вяжущие обладают различной консистенцией (степенью загустения, плотности, твердости).

По глубине проникания иглы и температуре размягчения они делятся на: твердые, вязкие и жидкие. Принадлежность к одному из этих видов определяется соотношением в них групп асфальтенов, смол и масел. К твердым относятся асфальтиты, у которых содержание асфальтенов по массе может достигать 55 %, а смол и масел соответственно – 20 % и 25 %. Отношение между асфальтенами и маслами находится в пределах 2,2 раза. Жидкими природными битумами являются мальты. Они отличаются нестабильностью состава. В среднем в них содержится: асфальтенов 15 %, смол 30 %, масел 55 %, отношение асфальтенов к маслам близко 0,27. Между этими двумя крайними природными вяжущими находятся асфальты.

Одни битумные вяжущие формировались в глубине земной коры, образование вторых связано с выходом нефти на поверхность расщелин горных пород, третьих – с пропиткой преимущественно пористых и практически всегда осадочных горных пород. Это объясняется происхождением нефти из продуктов отмирания животных и растений в течение многих миллионов лет, начиная со времен палеозойской эры. В пользу органического происхождения нефти, а затем и битумов, свидетельствует изотопный состав углеводородов нефти. Содержание стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C в органических объектах характеризуется соотношением ^{12}C и ^{13}C , которое одинаково в нефти и растительном мире. В настоящее время все месторождения природных битумов располагаются либо на поверхности земной коры, либо на небольших глубинах.

В 1837 г. русский инженер А. Р. Гернгрос после обследования асфальта в районе Сызрани Самарской губернии и извлечения из

углубления поверхности твердого асфальта писал: «...накипи асфальта рождают мысль, что он и в настоящее время образуется от соединения каким-либо химическим процессом смолистых частиц и что коренное месторождение его скрыто в "каменном черепе земли"».

Существенным отличием природных битумов от искусственных является то, что, за исключением мальтов, они содержат множество мелких минеральных частиц преимущественно карбонатной природы, которые заполняли углеводородную массу в процессе превращения нефти в битумные вяжущие.

Первая технология использования природных асфальтов в дорожном деле заключалась в измельчении, добавлении к ним различных сыпучих каменных материалов, разогреве, смешении, получении и укладке по сути литой асфальтовой смеси. В настоящее время практикуется извлечение (экстракция) собственно битума из горных пород и использование его в разных целях.

Наиболее сложной является технология получения битума из асфальтовых пород. Она осуществляется вывариванием при кипячении породы в воде или растворением органическими растворителями с последующим отделением друг от друга битумной и минеральной частей и удалением растворителя. Кроме того, асфальтовые породы могут измельчать в минеральный порошок и в таком виде добавлять в горячую асфальтобетонную смесь.

Типичным природным битумом является битум, добываемый в Тринидатских озерах. Этот битум очищают от воды и примесей при температуре около 160 °С. После такой очистки в состав тринидатского битума входят 53–55 % чистого битума и 45–47 % минерального порошка, который, в свою очередь, состоит из зерен мельче 0,03 мм – 80 %; 0,03–0,09 мм – 18 %; крупнее 0,09 мм – 2 %. Очищенный битум характеризуется свойствами, представленными в табл. 2.1.

Из приведенных в таблице данных следует, что температура размягчения извлеченного тринидатского битума равна в среднем 73 °С. Минеральный порошок, содержащийся в нем в количестве 46 %, поднимает его температуру размягчения до 95 °С. Приращение составляет 22 °С. Это вполне согласуется с требованиями по структурированию дорожного остаточного битума минеральным порошком, согласно которому приращение температуры размягчения должно быть в пределах 10–20 °С. Именно высокая консистенция и

устойчивость к старению тринидатского битума, вводимого в количестве 20–30 % в искусственный дорожный битум, передает ему такую же способность.

Таблица 2.1

Свойства тринидатского битума

Вид битума	Свойства	Показатели свойств
Очищенный от примесей	Плотность, г/см ³	1,40–1,42
	Пенетрация при 25 °С, 1/10 мм	1–4
	Температура размягчения, °С	93–98
Экстрагированный (без минеральных включений)	Плотность г/см ³	1,06–1,08
	Пенетрация при 25, 1/10 мм	3–5
	Температура размягчения, °С	68–78
	Содержание асфальтенов, % более	33

Вторым, широко применяемым в дорожном строительстве, является битум из месторождения Gilsonit. Его добывают в шахте в штате Юта (США). Этот битум очень твердый и по внешнему виду подобен каменному углю. Его также измельчают и очищают, после чего используют в качестве добавки к искусственному битуму в количестве около 10 %. Этот битум настолько тверд (рис. 2.1), что к нему неприменим показатель пенетрации (он близок к нулю), температура его размягчения достигает 160–180 °С, он содержит 50–60 % асфальтенов и относится к природному битуму, который называют асфальтитом.

Введение в дорожный битум с пенетрацией при 25 °С, равной 120×0,1 мм, и температурой размягчения 48 °С десяти процентов гильсонита понижает пенетрацию исходного битума до 48×0,1 мм, а температуру размягчения повышает до 62 °С.

В настоящее время к природным битумам все больший интерес проявляют дорожники стран бывшего Советского Союза. Кроме рассмотренных выше тринидатского битума и гильсонитового асфальтита, к разновидности твердых природных битумов могут быть отнесены: битумы месторождений Кереншах (Иран), Зеленица (Албания). Введение 10–15 % природных битумов этих месторождений в искусственный битум понижает пенетрацию исходного битума с 99×0,11 мм до 50–60×0,1 мм, повышает температуру размягче-

ния от 46 °С до 54–58 °С, понижает изменение массы после старения с 0,6 % до 0,3 %, повышает сцепление с гранитным щебнем на 30–40 %.



Рис. 2.1. Природный битум

Достоинства природных битумов в качестве добавки к дистилляционным битумам с целью повышения устойчивости при высоких температурах и к окисленным – для повышения устойчивости после старения существенно уменьшаются из-за необходимости усложнения технологии приготовления составленного битума на асфальтобетонном заводе (АБЗ), повышением технологических температур всех технологических операций, а также повышением температуры хрупкости составленного битума по сравнению с исходным.

Отдельной разновидностью битумосодержащих пород являются кировы, состоящие из мелкого кварцевого песка с крупностью зерен мельче 1 мм в количестве 50–80 % и жидкого битума – мальты. Кировы залегают на глубину до нескольких сот метров от поверхности. На поверхности киров залегают в виде монолитной коры, под которой располагается вязкопластичная битумная масса. Выделенный из киров методом холодной экстракции битум, относится к классу жидких с условной вязкостью $C_{60}^5 = 100–800$ °С. Его температура размягчения – 25–32 °С; температура хрупкости – минус 17–8 °С. В нем содержится: около 10–15% асфальтенов, 24–36 % смол и 56–68 % масел, среди которых около 20 % парафино-нефтяных. Этот

«молодой» битум из-за большого содержания масел активно стареет, а из-за большого содержания смол имеет относительно высокую, по сравнению с искусственными битумами, температуру хрупкости. Эта битумосодержащая порода распространена в республике Казахстан и Восточноевропейской части России.

На фоне постоянной озабоченности запасами нефти для производства самых крупнотоннажных горюче-смазочных материалов, ситуация в мире с обеспечением дорожной отрасли битумным вяжущим менее тревожна. Это объясняется огромными разведанными запасами различных разновидностей битуминозных пород, природных асфальтитов и битумов: в Венесуэле – 130 млрд тонн битумов, Республике Тринидад и Табаго – 0,18 млн тонн битумов, битумосодержащих пород в Канаде – 12 млрд тонн, Ближний Восток располагает 50 млрд тонн асфальтитов, битумов и пород, США – 2,5 млрд тонн природных битумов. Разведанные к настоящему времени запасы различных видов природных битумов достигают 300 млрд тонн. Если предположить, что в среднем в них содержится около 25 % битумов, то это составит около 75 млрд тонн. С учетом годового потребления битумов в мире в начале третьего тысячелетия (около 70–80 млн тонн) дорожное строительство может удовлетворить свои потребности в битуме еще около 1 тысячи лет.

Раздел 3 | ДОРОЖНЫЕ БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Наиболее распространенным материалом для устройства слоев покрытия и верхних слоев оснований являются материалы на основе термопластичных органических вяжущих. Эти материалы представлены различными типами и видами асфальтобетонов, изготовленных с использованием битумных вяжущих. К таким вяжущим относятся собственно битумы и многие его разновидности: битумы, модифицированные полимерами, битумы с различными добавками, эмульсии.

В настоящее время в мире выпускают около 100 млн тонн битума, из них около 25 млн тонн приходится на США, по 3–3,6 млн тонн на Францию и Германию, Великобританию – 1,3 млн тонн, Турцию – 2,9 млн тонн, Италию и Испанию – соответственно 1,6 и 1 млн тонн.

На устройство 1 м² современной автомобильной дороги требуется около 35 кг битума. Чтоб удовлетворить нужды дорожного строительства и достичь европейского уровня в Украине, в ближайшем будущем необходимо использовать не менее 1 млн тонн дорожных битумов.

Кроме асфальтобетонов для покрытий и других конструктивных слоев дороги, битумные вяжущие используют для устройства слоев поверхностной обработки, устройства слоев дорожных одежд методами пропитки и смешения с каменными материалами на месте производства работ, обработки нижних слоев дорожной одежды перед укладкой на них верхнего слоя, что обеспечивает необходимую ее прочность за счет совместной работы слоев, и других целей.

Битумные вяжущие это природные или искусственные вещества, обладающие термопластичностью, клеящей способностью и состоящие из смеси различных углеводородов и их производных. Углеводороды, входящие в битумные вяжущие, отличаются составом и структурой. Они могут быть низко- и высокомолекулярными. Именно наличие углеводорода и его соединений с азотом, кислородом и другими химическими элементарными веществами или их соединениями является главным признаком битумных вяжущих. При этом органические компоненты битумов образуют смесь химических веществ, а не новое химическое вещество. Свидетельством этого является их способность перегоняться в широком интервале температур, тогда как индивидуальные химические вещества обладают определенной температурой кипения.

В химическом отношении наиболее легкие компоненты битумов (масла) состоят из смеси различных углеводородов, основными из которых являются предельные или парафиновые, непредельные или парафино-нафтеновые и ароматические (рис. 3.1). *Предельные углеводороды* отвечают формуле C_nH_{2n+2} . Они образуют гомологический ряд, первым в котором стоит метан CH_4 , за ним с отличием на метильную группу CH_2 следуют: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и др.

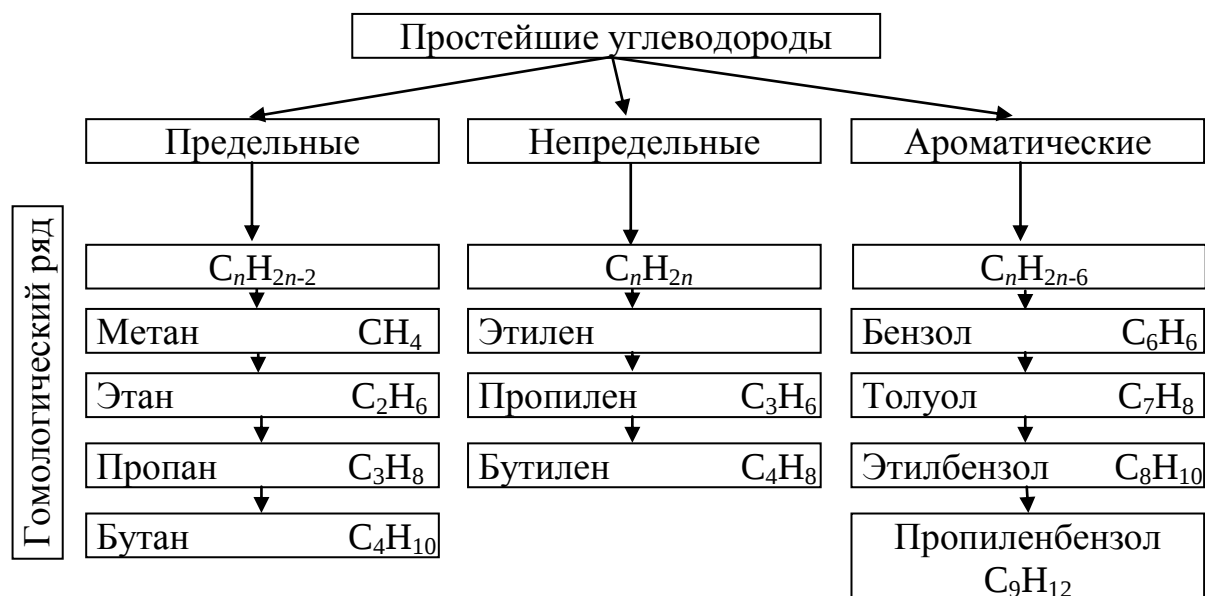


Рис. 3.1. Классификация простейших углеводородов

Гомологи – это вещества, сходные по строению и химическим свойствам, отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп атомов $= CH_2$ (метильную группу). Чем выше молекулярная масса углеводорода, тем выше его температура кипения и плавления, выше его консистенция (степень конденсации). С увеличением количества атомов углерода предельные углеводороды меняют свое агрегатное состояние, переходя от газа (C_1 – C_4) к жидкостям (C_5 – C_{15}), а затем – к твердообразным телам.

Низкомолекулярные предельные углеводороды используют в качестве газового топлива. Предельные углеводороды разветвленного строения используют для производства синтетического каучука, бензина. Предельные углеводороды с циклическим строением называют циклопарафинами (циклопропан) или нафтенами, т.к. они впервые обнаружены в нефти. Их структурная формула $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C - CH_2 \end{array}$.

Непредельные углеводороды отвечают формуле C_nH_{2n} . В отличие от предельных углеводородов, они, кроме одинарных, имеют

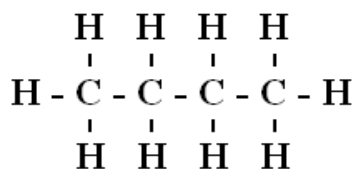
двойные связи. Они также образуют гомологический ряд, первым в котором стоит этилен – C_2H_4 , затем пропилен – C_3H_6 , бутилен – C_4H_8 и т.д. Они могут иметь циклическое строение. К непредельным относятся также дициклопарафины C_nH_{2n-2} и трициклопарафины C_nH_{2n-4} . Непредельные углеводороды используют для получения моторных топлив, искусственных каучуков и множества других продуктов.

Ароматические углеводороды имеют формулу C_nH_{2n-6} . Их гомологический ряд начинается с бензола – C_6H_6 , затем следуют: метилбензол – C_7H_8 , этилбензол – C_8H_{10} , пропиленбензол – C_9H_{12} . Название «ароматические» они получили, поскольку имеют приятный запах, хотя они и их производные являются самыми токсичными веществами, входящими в битум. В битумы (или в добавки к ним) могут входить вещества, содержащие функциональные группы: карбонильную $>C=O$, альдегидную $-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, карбоксильную $-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, гидроксильную OH , аминную NH_2 и многие другие. Считают, что в битумы могут входить карбоновые кислоты $C_nH_{2n+1}COOH\left(R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}\right)$, в частности, асфальтогеновая. Они содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом. *Углеводородным радикалом* называют часть молекулы углеводорода, обладающую определенным числом свободных единиц валентности. Валентность радикала определяется числом одновалентных атомов, например водорода, необходимых для насыщения радикала.

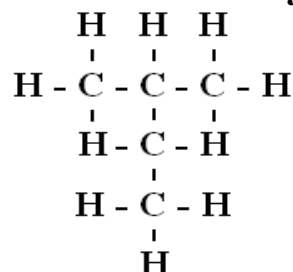
Между насыщенными (парафиновыми) и ароматическими углеводородами располагаются циклопарафины (C_nH_{2n}), дициклопарафины (C_nH_{2n-2}), трициклопарафины (C_nH_{2n-4}).

Структура предельных углеводородов:

цепная бутана



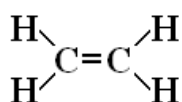
разветвленная изобутана



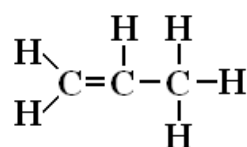
Органические вещества разных групп отличаются структурой своих молекул. Предельные углеводороды имеют цепочную или разветвленную структуру. Атомы углерода в них соединены одиночными связями, а все остальные валентности насыщены атомами

водорода. Название «парафины» состоит из двух латинских слов *parum* – мало и *affinatas* – сродство, т.е. они имеют малую склонность к реакциям с другими веществами.

Непредельные углеводороды отличаются тем, что атомы углерода могут соединяться двойными связями. В них недостаточное количество атомов водорода, чтобы образовать одиночные связи, поэтому такие углеводороды называются также ненасыщенными.

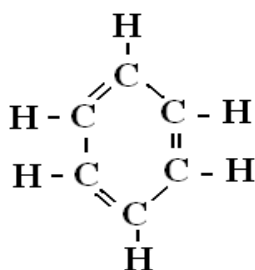


этилен

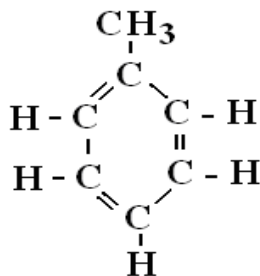


пропилен

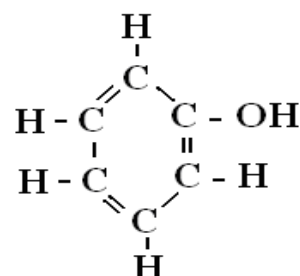
Ароматическим углеводородам присуща циклическая структура замкнутых бензольных колец.



бензол



толуол



фенол

В битумные вяжущие, наряду с этими простейшими веществами, входят высокомолекулярные углеводороды самого различного строения, что затрудняет их идентификацию по химическому составу.

Как и другие вещества и материалы, *битумы подразделяются на классы, виды, типы*. Принадлежность битума к тому или другому классу или виду основана на общности каких-либо их признаков. Первым классификационным признаком битумных вяжущих является способ их получения. По этому признаку они могут быть природными или промышленными. К первым относятся: асфальтиты, асфальты, мальты, битумосодержащие горные породы, керы (пропитанные мальтами пески), битуминозные известняки (рис. 3.2). Ко вторым, наиболее распространенным, – битумные вяжущие, получаемые промышленной переработкой нефтяного сырья (окисленные и остаточные). Кроме этого, битумные вяжущие могут быть получены смешением (компаундированием) различных углеводородных компонентов. Это битумы, модифицированные полимерами, резиной, совмещенные с серой, с природными битумами, с энергосберегающими

добавками, разжижителями и пластификаторами, поверхностно-активными веществами и т. д., а также битумные эмульсии.

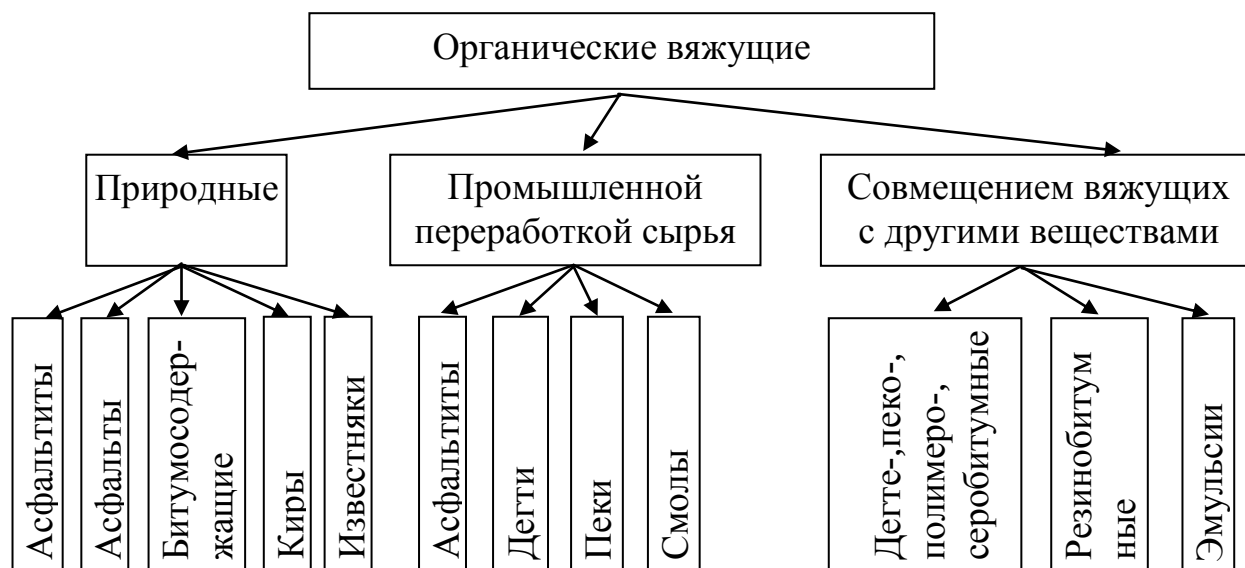


Рис. 3.2. Классификация органических вяжущих по способу получения, оцениваемому по равной вязкости при температуре размягчения

По физическому состоянию и механическим свойствам битумные вяжущие делятся на *твердые, вязкие, жидкие и текучие* (рис. 3.3). Критерием деления в этом случае может быть их вязкость или температура размягчения.

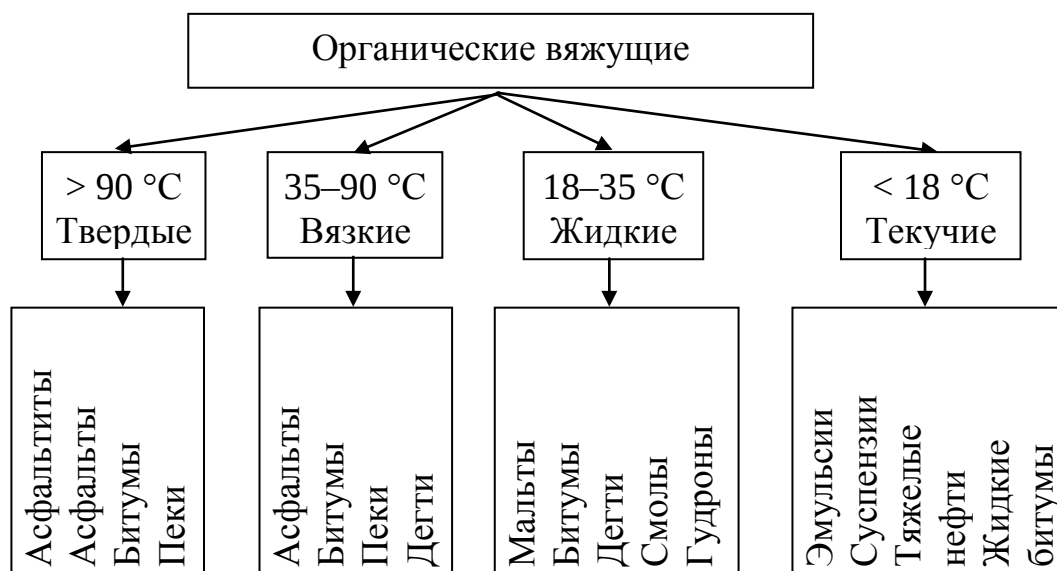


Рис. 3.3. Классификация органических вяжущих по их консистенции, оцениваемой по температуре размягчения

Принято считать, что при температуре размягчения вязкость всех битумов близка к 1000 Па·с. Следовательно, чем выше

температура размягчения, тем более вязок битум. К *твердым* битумным вяжущим с температурой размягчения больше 90 °С относятся: асфальтиты, асфальты, природные битумы, собственно битумы. К *вязким* битумным вяжущим с температурой размягчения 35–90 °С относятся: природные битумы (асфальты), собственно битумы различного назначения, нефтяные смолы. К *жидким* битумным вяжущим с температурой размягчения 18–35 °С относятся: маальты, жидкие битумы, смолы, сырье для получения твердых и вязких битумов (гудроны). *Текучими*, как жидкости, при температуре ниже 18 °С битумными вяжущими являются: битумные эмульсии, смолы, жидкие битумы, нефтяные разжижители.

Битумные вяжущие и собственно битумы применяют в различных отраслях строительства и техники, и по назначению они могут быть: дорожными, строительными, кровельными, изоляционными, специальными (рис. 3.4). Предметом курса дорожно-строительных материалов являются дорожные битумные вяжущие.

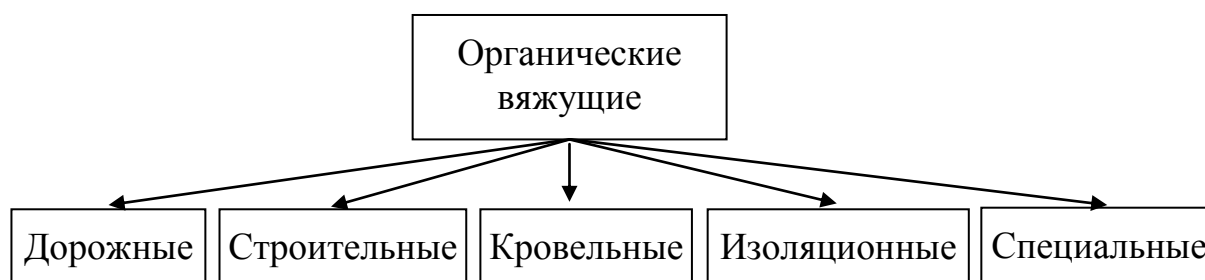


Рис. 3.4. Классификация органических вяжущих по их назначению

В соответствии с определением битумные вяжущие являются *термопластичными* материалами. Это означает, что они способны размягчаться и течь при высоких температурах, а после охлаждения становиться снова вязкими или твердыми. Такое изменение агрегатного состояния может повторяться многократно. На этом специфическом свойстве битумных вяжущих, за исключением эмульсий, основаны технологии получения асфальтобетонных смесей, их уплотнения и формирования из них асфальтобетонов. Это свойство можно проиллюстрировать состоянием тротуарного покрытия, которое летом в жаркую погоду может плавиться и вдавливаться каблуками, а зимой превращаться в твердый, как камень, материал (каменный пол).

Раздел 4 | ГРУППОВОЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА БИТУМОВ

4.1. Групповой состав

Физико-механические, технические, технологические и эксплуатационные свойства всех материалов определяются их составом и структурой. Это относится и к битумным вяжущим, основой которых является чистый битум. Структура, в общепринятом понимании, характеризуется взаимным расположением, соотношением структурообразующих элементов и характером связей между ними.

По элементарному составу и структуре веществ можно судить об их свойствах. При этом влияние состава и структуры веществ на их свойства часто совпадает. В то же время при одном и том же составе решающее влияние на свойства может оказывать структура. Например, алмаз, графит, фуллерен и аэрографит состоят из углерода, но имеют разные свойства: алмаз самый твердый минерал, а графит мягче бумаги, поскольку оставляет на ней след. Тем не менее, первичным в отношении битумов все же является состав, поскольку он содержит структурообразующие элементы.

В определение понятия битумов составной частью входит утверждение, что они состоят из смеси различных углеводородов. Это является следствием того, что битумы получают из нефтей. Более того, элементарный состав нефтей и битумов очень близок (табл. 4.1).

При очень близком элементарном составе нефтей и битумов разной консистенции (пенетрации) и структурного типа («золь» и «гель») эти продукты резко отличаются по свойствам и структуре, (табл. 4.1) Действительно, нефти текучи, и в своем естественном состоянии никоим образом не могут быть использованы для получения материалов, из которых устраивают слои дорожных одежд. В тоже время они являются исходным сырьем, из которого, после сложной переработки, получают битумы. Больше того, свойства даже самих нефтей не могут быть оценены по их элементарному составу. Это связано с тем, что битумы, как и нефти, являются смесью различных углеводородов.

Таблица 4.1

Элементарный состав нефти и битумов разных структурных типов

Наименование вещества, консистенция (пенетрация) и структурный тип битума		Содержание по массе химических элементов, %				
		Углерод С	Водород Н	Кислород О	Азот N	Сера S
Нефть		84–87	12–14	Около 1	0,3–0,4	0,3–4,0
Битумы типа «золь»	60/90	84	7,6	4,6		3,6
	90/130	84	7,5	4,6		3,8
Битумы типа «гель»	60/90	84	8,2	4,1		3,8
	90/130	86	8,0	4,1		3,5
Битумы в среднем		80–86	7–12	0,2–5	0,2–0,5	0,5–7,0

В середине XIX столетия, когда была освоена техническая переработка нефти с целью получения светильной жидкости – керосина, а затем с появлением автомобиля – бензина, состав нефтей начали определять *по группам, входящих в нефть углеводородов*.

Деление состава нефтей, а затем и битумов *на группы* основано на растворимости веществ в различных растворителях и их физической адсорбции (т.е. способности скапливаться, оседать) на различных адсорбентах (поглотителях, подложках). По этим признакам в битумах определяют содержание *карбенов, карбоидов, асфальтенов, смол и масел*. Для этого используют метод адсорбционно-хроматографического анализа. В процессе такого анализа сначала определяют содержание асфальтенов путем растворения навески битума (3–5 г) в бензоле, осаждения асфальтенов 40-кратным количеством петролейного эфира, двойного отфильтровывания асфальтенов на двойном фильтре. Оставшийся после отделения асфальтенов раствор перегоняют практически до сухого остатка, и снова добавляют к нему дозированное количество петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С. Затем раствор подают в специальную колонку, заполненную адсорбирующим силикагелем. Смесь масел и смол адсорбируется на силикагеле. Для отдельной десорбции различных масел и смол в колонку в нормируемом объеме подают последовательно петролейный эфир, а затем смесь петролейного эфира и бензола в соотношении 95–5 %, 90–10 %, 85–15 %, 80–20 %, 75–25 %, 70–30 %. На последнем этапе силикагель промывают бензолом и спирто-бензолом в соотношении 1:1. По мере прохождения растворителей соответствующие им фракции отбирают в отдельные колбы. Появление на силикагеле черного кольца

свидетельствует о прохождении спирто-бензольных смол, а стекание бесцветных капель спирто-бензола – об окончании десорбции. Растворители отгоняют и взвешиванием определяют содержание каждой фракции. Для каждой фракции специальным прибором определяют коэффициент рефракции (преломления лучей света) содержимого каждой колбы. По коэффициенту рефракции, характеризующему степень преломления света в веществе (в данном случае углеводородах), определяют принадлежность каждой фракции к той или иной группе углеводородов в такой последовательности: парафино-нафтеновые углеводороды, ароматические углеводороды. Затемненные фракции, для которых невозможно определить коэффициент рефракции, относят к бензольным и спирто-бензольным смолам.

Каждая из групп, как и битум в целом, является сложной смесью различных углеводородов. Карбены и карбоиды это практически нерастворимые твердые углероды, содержание которых в дорожных битумах настолько мало, что не влияет ощутимо на их свойства. Для исследовательских и прикладных целей важно знать, сколько в битумах асфальтенов смол и масел, и какие их свойства. Состав битумов, оцениваемый таким образом, называется *групповым*. Целесообразность и плодотворность (эффективность) его определения иллюстрируется данными, приведенными в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Групповой состав нефти и битумов разных структурных типов

Наименование продукта, консистенция (пенетрация) и структурный тип* битума		Содержание по массе, %			
		Асфальтенов А	Смол С	Масел парафино- нафтеновых (ПНУ)	Аромати- ческих (АУ)
Нефть		8–12	15–38	около 50	
Битумы	60/90	13	44	13	30/43
типа «золь»	90/130	11	47	10	32/42
Битумы	60/90	28	21	22	29/51
типа «гель»	90/130	25	18	27	30/57

В отличие от элементарного химического состава, групповой свидетельствует о различии не только нефтей и битума, но и битумов

* Битумы типа «гель» получены из легкого гудрона (сырья) с температурой размягчения, равной 24 °С; битумы типа «золь» получены из тяжелого гудрона с температурой размягчения 41 °С.

разной консистенции по пенетрации и битумов разного структурного типа равной консистенции.

Характеристика каждой группы по внешнему виду, плотности, молекулярной массе*, температуре размягчения, размерам структурных элементов, консистенции, цвету приведена в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Сравнительная характеристика углеводородных групп битума

Наименование групп	Плотность, кг/м ³	Молекулярная масса, угл.ед.	Цвет, консистенция отношение углерода к водороду С:Н	Размер молекул, Å	Содержание углерода, %
Асфальтены	1000–1240	900–6000	Бурые, черно-бурые; твердые, порошкообразные; 9–11	125×30	80–89
Смолы	990–1080	500–2000	От желтых до темно-бурых, вязкие 8–9	75×13	80–85
Масла	910–925	300–600	Слегка окрашенные светлые, легкотекучие, около 7		75–85

Каждая из групп углеводородов – асфальтены, смолы и масла представляет собой, также, как и вяжущее в целом, сложную смесь многих углеводородов различной молекулярной массы.

Асфальтены – это наиболее конденсированные высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду выделенные из битума асфальтены являются порошкообразными веществами бурого или черного цвета, напоминающими сажу. Асфальтены растворяются: в ароматических углеводородах (бензоле C_6H_6 – $T_K=80\text{ }^{\circ}C$); четыреххлористом углероде (CCl_4 – $T_K=76\text{ }^{\circ}C$); хлороформе ($CHCl_3$ – $T_K=61\text{ }^{\circ}C$); сероуглероде (CS_2 – $T_K=46\text{ }^{\circ}C$). Они нерастворимы в бензине и спирте. При нагревании они размягчаются. Температура размягчения 175–300 °С, выше 300 °С они разлагаются на газ и кокс. Плотность 1010–1240 кг/м³. Показатель

* Молекулярная масса – это относительная безразмерная величина, равная отношению средней массы молекулы природной смеси изотопов вещества к 1/12 массы нуклидов ^{12}C .

ароматичности находится в пределах $C:H=9-11$. Молекулярная масса 900–6000 угл. единиц.

По своей структуре асфальтены напоминают графит, слои которого размещаются как стопки бумаги. Шестизвенные гексогональные кольца из углеродных атомов в этих слоях смыкаются подобно ячейкам пчелиных сот (рис. 4.1).

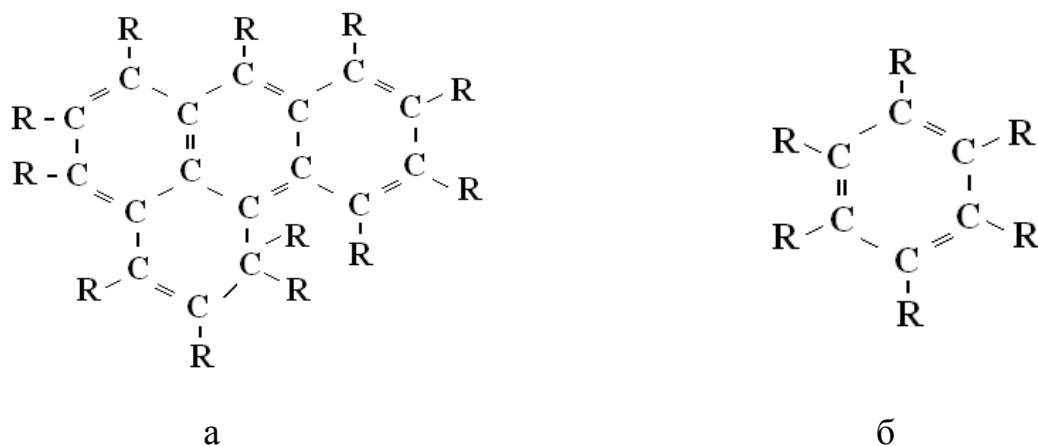


Рис. 4.1. Предполагаемая структура асфальтенов (а) и ароматических углеводов (б): С – углерод; R – алифатические и/или нафено-углеродные цепи

В асфальтенах такими шестизвенными кольцами выступают не чисто углеродные, а ароматические углеводороды и гетероциклы, где вместо углерода в кольцах могут быть азот, сера, а вместо водорода разные группы: гидроксильные карбонильные, карбоксильные и свободные радикалы.

Слои объединяются в пачку по 5–6 слоев, их толщина достигает 0,0012–0,002 мкм $(12-20\text{Å}) \times (18-30\text{ Å})^*$, расстояние между слоями близко к 3,5 Å. Размеры слоя – $125\text{Å} \times (18-30\text{Å})$. Одна из предполагаемых химических формул асфальтенов – $(C_{79}H_{92}N_2S_2O)_3$. Принципиально важно, что асфальтены набухают и растворяются в ароматических и не растворяются в предельных парафиновых углеводородах. Степень набухания зависит от углеводородной среды битума и близости параметров растворимости углеводородов и асфальтенов.

Асфальтены химически активны, они легко вступают в реакции и ассоциируются даже в разбавленных растворах и в нефтях. Склонность асфальтенов к различным реакциям используют в промышленности. Из них получают агенты вулканизации каучуков, формолиты (ионообменные материалы с развитой внешней поверхностью

* $1\text{Å}=10^{-10}\text{ м } (10^{-1}\text{ нанометра})$.

35–40 м²/г), материалы с высокой радиационной стойкостью для выделения или захоронения радиоактивных отходов; сорбенты (поглотители) – осветляющие материалы; они используются для экстракции редких металлов из разбавленных сред, а также как ингибиторы (замедлители) полимеризации.

Смолы – это более конденсированные, по сравнению с маслами, системы, состоящие из ароматических, нафтенных и гетероциклических колец, соединенных между собой короткими алифатическими (парафиновыми) мостиками, и содержащие в кольце один или несколько алифатических заместителей. Смолы по своим свойствам, составу и генетике являются промежуточными системами между асфальтенами и маслами. Смолы растворяются в легком бензине (петролейном эфире), пентане, гексане.

Они состоят, как правило, из 2-х колец. По строению и составу смолы близки к асфальтенам. Разница лишь в количественном составе углеводородов, их образующих. Смолы могут быть твердыми, аморфными (некристаллическими) веществами или очень вязкой малоподвижной тягучей липкой массой от темно-коричневого до бурого цвета. Их плотность 990–1080 кг/м³, молекулярная масса 500–2000, в длину их молекулы достигают – 76–80 Å, а в ширину – 12–15 Å. Массовое отношение С:Н=7,7–8,9.

Смолы нестабильны, легко окисляются кислородом воздуха, уплотняясь до асфальтенов. Без доступа воздуха превращение смол в асфальтены происходит только при высоких температурах 260–300 °С. По растворимости и адсорбционной способности битумные смолы делятся на: петролейно-бензольные и спиртобензольные, которые существенно различаются по свойствам.

Первые – химически инертны подобно парафино-нафтовым углеродам, вторые – активно изменяют свои свойства при окислении. Петролейно-бензольные смолы твердообразны с достаточно высокой температурой размягчения; спиртобензольные смолы более твердые и имеют более высокую температуру хрупкости.

Смолы практически не используются в химической промышленности. Они являются важнейшей частью битума, во многом определяющей его свойства. Большое содержание смол в нефтях заставляет нефтяников искать пути их применения, к счастью, для дорожников эти поиски пока не увенчались существенными успехами. Тяжелые нефти (содержащие много асфальто-смолистых веществ) являются основным сырьем получения остаточных битумов на Западе.

Масла – это относительно вязкие жидкости, представленные парафиновыми, парафино-нафтеновыми и ароматическими углеводородами (рис. 4.2). *Ароматические* углеводороды состоят из нескольких моно-, би- и полициклических групп. Масла, также как смолы и асфальтены, хотя и в меньшей мере, полидисперсны. *Парафиновые насыщенные* углеводороды не взаимодействуют с асфальтенами, осаждают их, нарушают однородность битума. Парафиновые углеводороды масел могут иметь до 70 атомов углерода ($C_{70}H_{142}$). Они понижают прилипаемость битума к каменным материалам, плохо взаимодействуют с другими составляющими битума и минеральной подложкой. Ароматические углеводороды хорошо взаимодействуют с макромолекулами асфальтенов, пластифицируют и растворяют их, повышают устойчивость битумов под действием тепла, атмосферных факторов солнечного света. Гетероциклические углеводороды масел повышают их полярность, активность. В то же время они нестабильны при нагревании и воздействии кислорода воздуха.

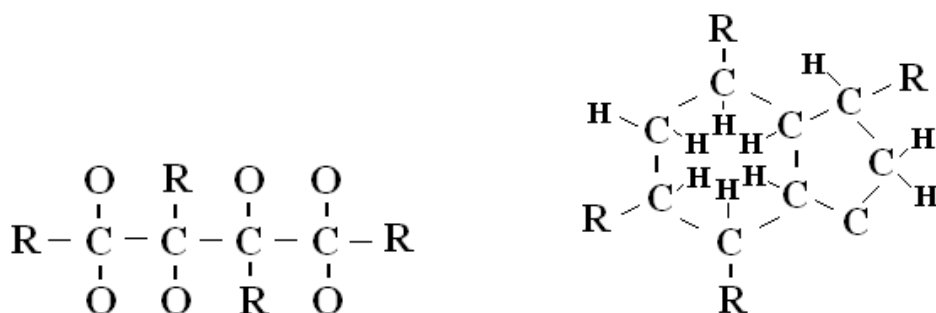


Рис. 4.2. Предполагаемая структура парафиновых насыщенных углеводородов: С – углерод; Н – водород; R – алифатические и/или нафтено-углеродные цепи

Плотность масел 911–923 кг/м³, молекулярная масса 300–600. Под воздействием кислорода предельные углеводороды устойчивы. Нафтеновые непредельные окисляются недостаточно активно. Ароматические углеводороды окисляются с образованием карбоксильных групп.

В битумах, главным образом в смолах, могут содержаться активные асфальтогеновые кислоты. Они растворимы в спирте, бензоле, хлороформе; реагируют с карбонатными горными породами. Молекулярная масса асфальтогеновых кислот зависит от способа их определения и количества асфальтенов, смол и масел.

Асфальтогеновые кислоты, содержащиеся в асфальто-смолистой части битумов, существенно влияют на активность битума по

отношению к каменным материалам. Такую же роль играют и функциональные группы: гидроксильные; карбонильные альдегиды; сложноэфирные и свободные радикалы.

Рассмотренные здесь группы составляющих битума принципиально не отличаются друг от друга. Их различие заключается в том, насколько развиты макромолекулы, в степени уплотнения углеводородных колец и звеньев. Во времени вполне закономерен переход от масел к смолам, а затем – к асфальтенам. Под воздействием тепла, света, окислителей этот переход интенсифицируется.

Кроме названных трех групп в очень вязких битумах в небольших количествах могут присутствовать *карбены и карбоиды*. Первые частично растворимы только в пиридине и сероуглероде; вторые – практически не растворимы ни в каких растворах.

4.2. Структура битумов

В зависимости от состава и качества составляющих, в битумах образуются разные структуры. Основными структурообразующими элементами нефтяных битумов являются: асфальтены, смолы, масла. Совершенно очевидно, что при недостаточной изученности структурообразующих элементов трудно составить четкое представление о структуре самого битума. Тем не менее, это необходимо, поскольку даже гипотетические (предположительные) представления о структуре битума дают возможность понять и объяснить их поведение в различных условиях, а также прогнозировать его.

В настоящее время существует несколько подходов к объяснению структуры битумов. До 60-х годов прошлого столетия наибольшее распространение имела теория, которая рассматривала битум как *коллоидную систему с мицеллярным строением*. Коллоидные системы представляют собой дисперсию (рассеивание частиц) одного тела (дисперсная фаза) в другом (дисперсионная среда). Дисперсные частицы в коллоидных системах это агрегаты молекул, а не отдельные молекулы. Примерами этому могут быть: эмульсии (молоко), туман, дым, клей.

Ф. Л. Нелленштейн, Ж. Ф. Пфейфер, Г. Д. Крейцер, развивая эту теорию, предполагали, что в битумах образуются агрегаты молекул – мицеллы (рис. 4.3). Ядром битумной мицеллы являются асфальтены. Ядро покрыто слоем смол, стабилизирующих его. Перефирические участки ядра и смолистого слоя взаимодействуют с маслами. Таким

образом, ядро связывает масла, удерживает их на периферии мицелл. Чем больше у асфальтенов боковых цепей, тем больше молекул углеводородов они способны удерживать, тем больше размер мицеллы. С повышением температуры мицеллы расщепляются на меньшие агрегаты. Смолы растворяются в маслах и увеличивают растворение асфальтенов. Соотношение фаз при этом меняется. У нефтей мицеллы очень малы. С переходом к более вязким битумам они растут по размерам, а содержание свободных углеводородов (масел) становится все меньше. Мицеллы взаимодействуют между собой, что характерно для твердых строительных битумов.

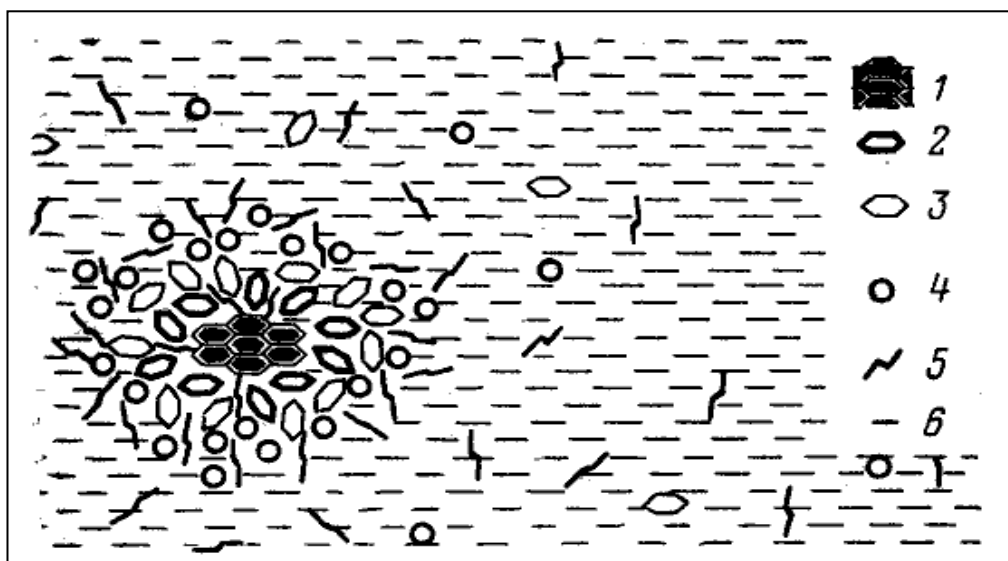
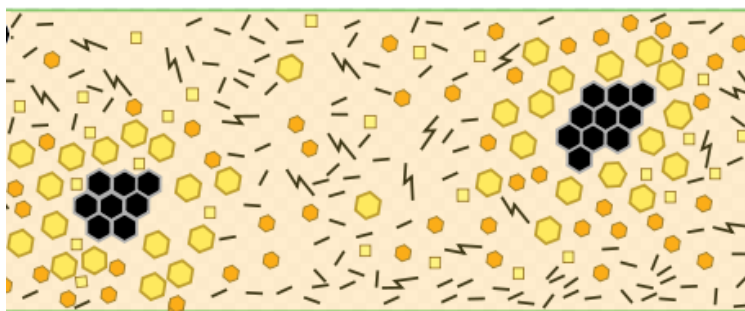


Рис. 4.3. Схема строения мицеллы асфальтенов по Пфайферу:

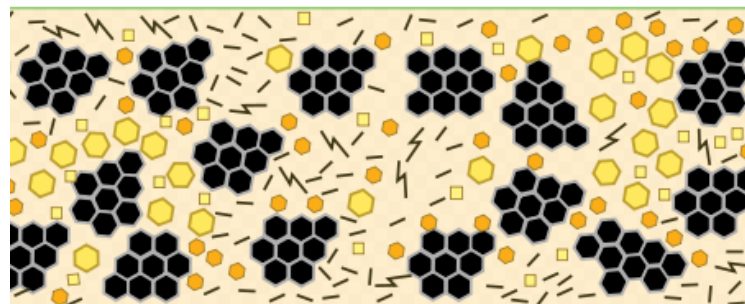
- 1 – центральная часть мицеллы; 2 – высокомолекулярные ароматические соединения; 3 – ароматические соединения небольшого молекулярного веса; 4 – соединения смешанного ароматическо-нафтенового типа; 5 – соединения смешанного нафтено-ароматического типа; 6 – молекулы алифатических углеводородов

Эта теория не способна объяснить малые размеры агрегатов в маслах и битумах, близкие к размерам молекул; эластичность битумов при малом содержании асфальтенов; растворимость асфальтенов до молекул в ароматических углеводах; отсутствие поверхности раздела фаз, т.е. однородность некоторых битумов.

Попытки устранить недостатки такого подхода к структуре битумов предприняты в Англии К. Маком, а затем в СССР И. М. Руденской. Они рассматривали битумы как *растворы высокомолекулярных асфальтенов* в низкомолекулярных маслах и смолах, т.е. в мальтеновой среде (рис. 4.4).



а



б

Рис. 4.4. Схематическое изображение структур битумов: а – типа «золь»; б – типа «гель»; ● – асфальтены; ● – ароматические углеводороды с высоким молекулярным весом (смолы); ● – ароматические углеводороды с низким молекулярным весом (смолы); ■ – углеводороды нафтено-ароматические (масла); ⚡ – нафтеновые и алифатические углеводороды (масла); — — — — — насыщенные углеводороды (масла)

Обычно *растворами* называют такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого вещества или других веществ на молекулярном уровне. Главный признак растворов – их гомогенность (однородность). Важно, что в растворах отсутствует поверхность, разделяющая фазу и среду, поэтому растворимое вещество может самопроизвольно и равномерно распределяться в растворителе: спирт в воде; соль в воде. Растворы являются устойчивыми системами. Эта теория в отношении битумов не объясняет: разделения некоторых из них на фильтре (выделение масел); нерастворимость асфальтенов в парафино-нафтеновых углеводородах, наличие больших агрегатов асфальтенов в некоторых маслах.

При высоких температурах битумы могут представлять системы, близкие к растворам асфальтенов в высокомолекулярной среде. При этом температура, начиная с которой битум представляет собой раствор, зависит от состава и качества углеводородов. Чем больше

ароматических углеводородов (растворителей) содержится в битуме, тем при меньшей температуре система будет однородным раствором. Чем меньше асфальтенов в битуме, тем ближе он к растворам. При пониженных температурах отдельные асфальтены агрегируются (объединяются) в комплексы. Они представляют собой дисперсную фазу. Эти комплексы находятся во взвешенном состоянии в дисперсионной среде из углеводородов (масел). Степень развитости комплексов и их консистенция зависят от качества углеводородов в маслах.

Согласно А.С. Колбановской, битумы с содержанием асфальтенов более 25 %, менее 24 % смол и более 50 % масел тяготеют к дисперсным системам при еще достаточно высоких температурах. Они отнесены к первому структурному типу, по европейской терминологии – типу «гель» (рис. 4.4). В них из асфальтенов образуется коагуляционная сетка-каркас. Она находится в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, состоящей из смеси парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. Асфальтены в сетке взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными плохо взаимодействующими со средой участками через тонкие прослойки среды из масел. На лиофильных, хорошо взаимодействующих со средой участках асфальтенов, адсорбируются смолы. Битумы второго структурного типа («золь») с содержанием асфальтенов < 18 %, смол > 36 % и масел < 48 % (рис. 4.4) представляют собой предельно стабилизированную разбавленную суспензию – асфальтены в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены не взаимодействуют друг с другом. Смолы, адсорбированные на них, находятся в тонком пленочном состоянии. По существу такие битумы уже при комнатной температуре близки к растворам полимеров, а при повышенной температуре, существенно выше температуры размягчения, они практически полностью приближаются к растворам, однородным системам. Между битумами с этими двумя крайними типами структур находятся битумы третьего структурного типа («золь-гель» или «гель-золь»).

В табл. 4.2 приведены примеры составов битумов двух типов «золь» и «гель», которые, имея одинаковую консистенцию по глубине проникания иглы 60/90 и 90/130, существенно различаются по составу, структуре и, как будет показано далее, по многим показателям свойств.

Раздел 5 | ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Сцепление битума с поверхностью каменных материалов в водной среде является свойством, определяющим водо- и средустойчивость асфальтобетонов на его основе и долговечности асфальтобетонных покрытий.

В строго научном толковании это свойство битума попадает под понятие адгезии. *Адгезия* (прилипание) – связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями твердых или жидких тел (фаз). Для пары битум – твердая поверхность характерна большая адгезия, как правило, превышающая когезию (прочность битумной пленки). В то же время материалы на основе битумов в процессе работы в дорожной одежде подвергаются воздействию жидких сред, главным образом воды. В результате образуется система, когда на поверхности каменного материала распределена пленка битума, окруженная водой. В такой пленке всегда имеются слабые зоны, неоднородности, очаги минеральной поверхности, не покрытой битумом, через которые вода проникает к зоне контакта битума.

Вода, являясь полярной жидкостью с поверхностным натяжением $72,7 \times 10^{-3}$ Дж/м², хорошо распределяется по поверхности каменных материалов (хорошо их смачивает) и, проникая под пленку битума, отслаивает ее. В дорожном покрытии это происходит в периоды больших осадков осенью или при таянии снега и льда весной, а в регионах с жарким и влажным климатом во время обильных осадков летом (рис. 5.1).

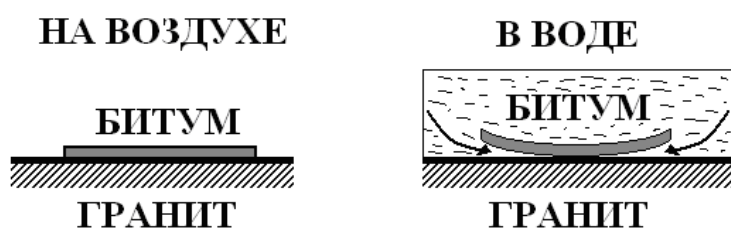


Рис. 5.1. Пленка битума на поверхности гранита в воздушной и водной средах

Для улучшения адгезии жидкости к твердым телам, в данном случае битума к минеральной поверхности, в него на технологи-

ческой стадии подготовки к использованию вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ). *Поверхностно-активные вещества* – это углеводороды, при растворении малого количества которых в жидкости ее поверхностное натяжение сильно снижается. Поверхностное натяжение – это поверхностная энергия единицы поверхности, которая отвечает работе, необходимой для образования единицы новой поверхности. Она измеряется в Дж/м² или, в случае увеличения длины поверхности, в Н/м. Чем больше поверхностное натяжение, тем труднее растянуть поверхность жидкости. Поверхностное натяжение возникает на границе раздела фаз между: битумом и воздухом $\sigma_{\text{БВ}}$; поверхностью каменных материалов и воздухом $\sigma_{\text{КВ}}$; битумом и каменным материалом $\sigma_{\text{БК}}$, водой и каменным материалом $\sigma_{\text{ВК}}$. По величинам поверхностного натяжения, в соответствии с понижением полярности, жидкости располагаются в ряд: ртуть $47,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², вода $72,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; глицерин $63,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; битум $>35 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; бензол $29 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Особенностью поверхностно-активных веществ является несимметричность строения их молекул. Одна часть молекулы представлена углеводородным радикалом, вторая – полярной группой, которая имеет дипольный момент и достаточно большое силовое поле. Углеводородный радикал обладает сродством с органической средой (битум), полярная группа с полярной жидкостью (водой) или твердым телом. Гидрофильная часть представлена наличием полярных групп: гидроксильной – OH, карбоксильной – COOH, сульфатной – OSO₃; сульфонатной – SO₃; аминной – NH₂; амидной – NHCO₂; оксиэтильной – CH₂–O–CH₃.

Поверхностное натяжение ПАВ должно быть меньше, чем веществ-растворителей, в которые они вводятся. В противном случае они не обладали бы способностью распределяться в поверхностном слое битума или на границе раздела между слоем битума и поверхностью каменных материалов.

С увеличением плотности упаковки молекул ПАВ на поверхности битума его поверхностное натяжение снижается. Эффективность действия ПАВ повышается с уменьшением их растворимости в среде. Поверхностно-активные вещества могут быть ионогенными и неионогенными. *Ионогенные* ПАВ содержат функциональную группу, способную к диссоциации. По заряду полярной группы ионогенные ПАВ могут быть *анионными* и *катионными*.

Анионные ПАВ несут отрицательный заряд. В качестве анионных ПАВ используют соли щелочных металлов, карбоновых кислот, получаемых из животных жиров или растительных масел. Полярными группами в анионных ПАВ служат карбоксильные ($-\text{COO}^-$), сульфатные ($-\text{SO}_3^-$) и фосфатные группы ($-\text{OPO}_3^{2-}$). Обычно анионные ПАВ входят в состав моющих средств (рис. 5.2).

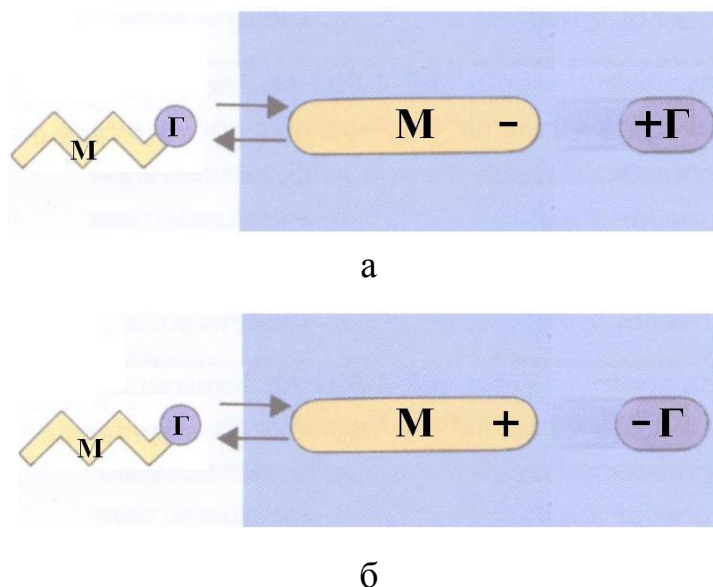


Рис. 5.2. Схематическое представление анионного (а) и катионного (б) ПАВ: Г – гидрофильная (функциональная группа); М – маслофильные части (радикалы)

Катионные ПАВ имеют положительный заряд (рис. 5.2), создаваемый наличием в них атома азота. Эти ПАВ относятся к солям аминов: первичным (R-NH_3^+); вторичным (R-NH_2^+); третичным (R-NH^+); четвертичным (R-N^+).

Анионные ПАВ адсорбируются (поглощаются) положительно заряженными поверхностями карбонатных горных пород (известняк, мрамор, доломит и др.), а катионные ПАВ – отрицательно заряженными поверхностями кислых горных пород (кварциты, песчаники, граниты и др.) – рис. 5.3.

Кроме ионогенных, существуют *неионогенные* ПАВ. В качестве полярных они содержат оксиэтиленовые группы, получаемые полимеризацией этиленоксида. Сырьем для получения таких ПАВ служат алифатические спирты, алкилфенолы, жирные кислоты и алифатические амины (рис. 5.3). К неионогенным ПАВ относятся: полиэтиленгликолевые эфиры жирных спиртов $\text{RCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, полиэтилен-

гликолевые эфиры жирных кислот $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.

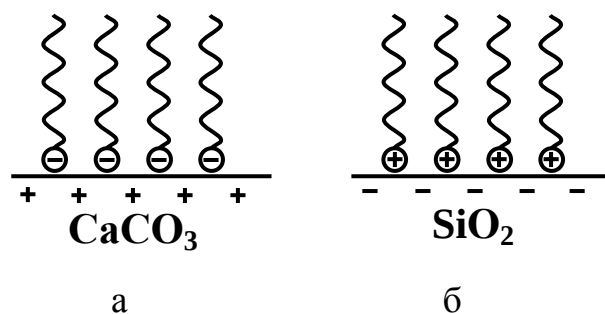


Рис. 5.3. Схема взаимодействия ПАВ с минеральной поверхностью: основной – кальцитом (а), кислой – кварцем (б)

Существуют *амфотерные* ПАВ, содержащие, как правило, два заряда, проявление заряда зависит от pH раствора. К ним относятся соединения с такими группами: аминной и карбоксильной $\text{RNHR}^+\text{COO}^-$; с аминной и сульфозфирной $\text{RN}^+\text{HR}_1\text{OSO}_3^-$; с $\text{RN}^+\text{HR}_1\text{SO}_3^-$; с аминной и сульфонатной $\text{RN}^+\text{HR}_1\text{SO}_3^-$.

На границе раздела фаз воздух – жидкость молекулы ПАВ размещаются радикалом в сторону воздуха (неполярной среды), а полярной группой в сторону воды (полярной жидкости). Сбалансированные по энергетическому потенциалу ПАВ на границе раздела фаз масло – вода располагаются радикалом в сторону битума (масла) и полярной группой в сторону воды. Если энергия взаимодействия радикала с маслом мала, то молекулы ПАВ втягиваются в воду и наоборот (рис. 5.4).

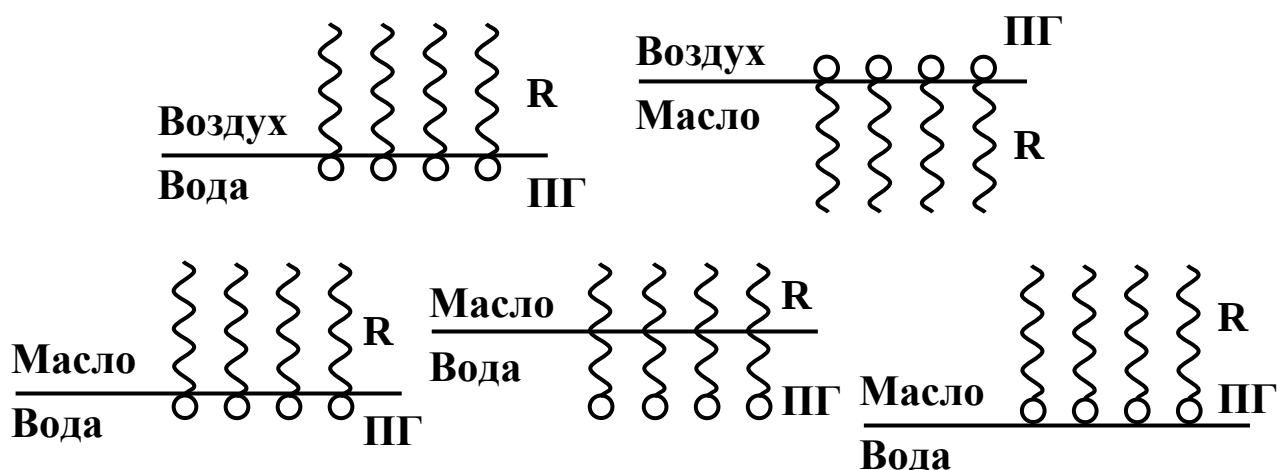


Рис. 5.4. Ориентация молекул ПАВ в зависимости от полярности сред и энергии взаимодействия с ними полярной группы (ПГ) и радикала (R)

Принципиальной особенностью ПАВ является способность их молекул при некоторой концентрации ПАВ образовывать *мицеллы-агрегаты*. Это происходит тогда, когда молекулы ПАВ полностью заполняют поверхностный слой жидкости, а хаотическое расположение их в ней энергетически не выгодно, поскольку углеводородные радикалы не гидратируются в воде, а полярные группы – в масляной среде находятся в неуравновешенном состоянии. При этом образуются агрегаты скопления самых различных форм. Наиболее простой из них является сферическая (рис. 5.5). Такие мицеллообразования наблюдаются в случае, когда углеводородные радикалы имеют достаточно большую длину, не менее пяти атомов углерода в цепи.

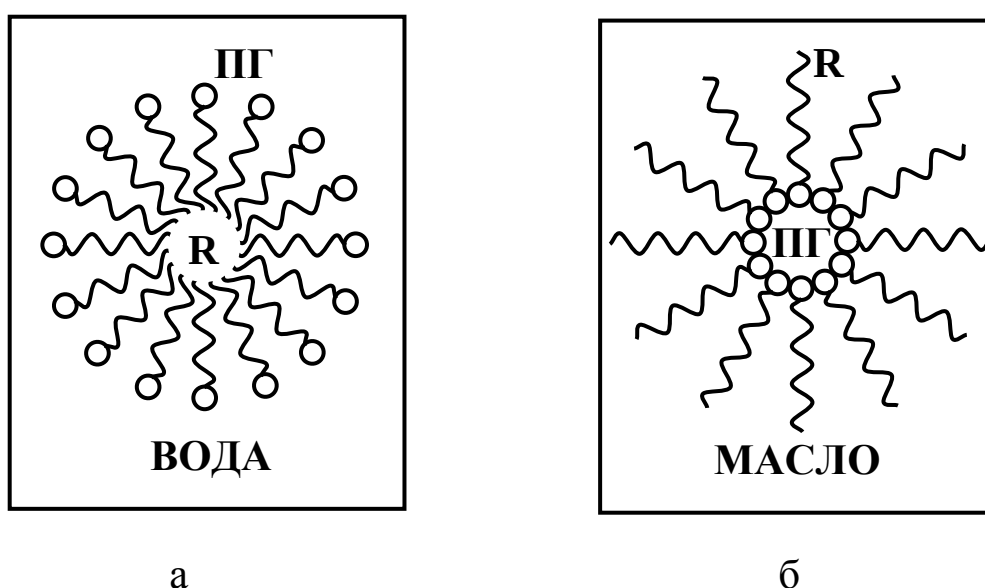


Рис. 5.5. Ориентация молекул ПАВ в зависимости от полярности среды: полярном (а) и неполярном (б) растворе

Концентрация ПАВ, при которой в растворе образуется большое количество мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяются свойства раствора, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ).

В отношении битума, как и других систем, введение ПАВ приводит к достаточно резкому снижению поверхностного натяжения на границе раздела с воздухом. Это происходит до некоторой концентрации ПАВ, а потом, в связи с достижением ККМ и образованием мицелл, снижение этого поверхностного натяжения замедляется и затем прекращается (рис. 5.6). При этом может наблюдаться снижение или повышение вязкости, а также снижение прочности и

водостойкости асфальтобетона. Знание критической концентрации ПАВ позволяет научно обосновано назначать их содержание в битумных вяжущих.

В дорожной практике наиболее распространенными являются катионные ПАВ. Это связано с тем, что содержащиеся в битуме группы веществ, в том числе и асфальтены, обеспечивают достаточно прочное сцепление с поверхностью карбонатных горных пород. В то же время по отношению к кислым плотным горным породам этой способностью они не обладают. Введение небольшого количества (0,3–0,7 %) катионного ПАВ в битум может повысить его сцепление с поверхностью кислой породы в несколько раз (рис. 5.7).

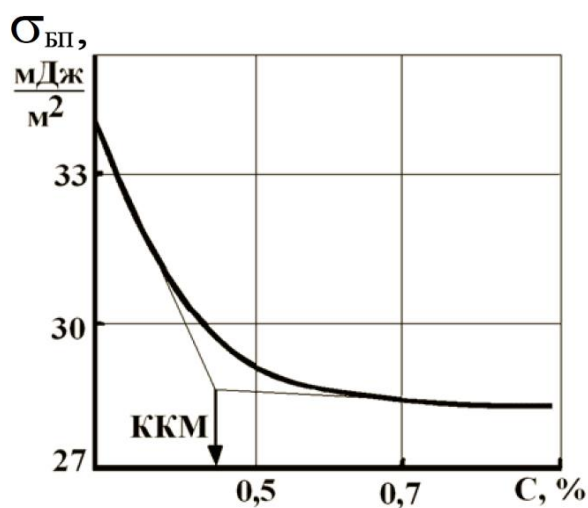


Рис. 5.6. Характер изменения поверхностного натяжения битума марки БНД 60/90 в зависимости от содержания в нем ПАВ (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования)

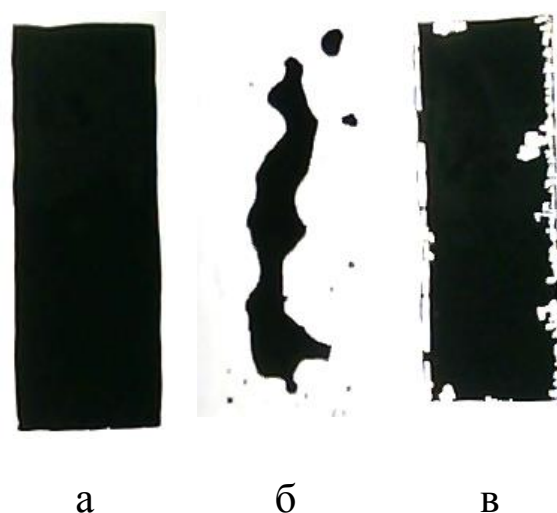


Рис. 5.7. Поверхность битумной пленки на стекле: а – до испытания; б – после испытания чистого битума; в – битума с ПАВ

В настоящее время для повышения сцепления битумов с поверхностью каменных материалов из кислых горных пород широко применяют такие фирменные добавки: УДОМ (Украина), WETFIX BE (Швеция), СЕСА (Франция). Рынок ПАВ бурно развивается, и появляются новые, все более эффективные их разновидности.

Раздел 6 | ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ

6.1. Сырьевые продукты для производства битумов, получаемые при переработке нефти

В настоящее время мир наполнен веществами, предметами, изделиями, конструкциями и сооружениями, сделанными из искусственных материалов, полученных синтезом органических соединений. Природными источниками этих соединений являются: газ, нефть и уголь. Запасы этих видов промышленного и энергетического сырья неуклонно уменьшаются, что приводит к проблемам мирового значения. Проблемы с нефтью всегда отражаются на дорожной отрасли, поскольку нефть является главным сырьем, из которого получают битумы.

Главной целью начальной переработки нефти является получение топливно-смазочных материалов путем атмосферной перегонки (рис. 6.1). Нефть перегоняют в ректификационных атмосферных колоннах, представляющих собою трубчатые печи, в которых при повышении температуры происходит ее дистилляция – разделение на фракции. При разгонке нефти получают продукты с возрастающей температурой кипения: бензины (40–200 °С), лигроин (120–240 °С), керосин (150–310 °С) и дизельная фракция (180–350 °С) (газойль). После отгонки этих светлых продуктов в остатке получают *мазут* – вязкую черную жидкость. Температура перегонки нефтей на атмосферных ректификационных колоннах не превышает 350 °С, поскольку выше этой температуры углеводороды разлагаются.

Из мазута получают автотранспортные, авиационные дизельные, смазочные масла и другие продукты. Чтобы получить смазочные масла мазут перегоняют дополнительно на атмосферно-вакуумных установках. В атмосферно-вакуумных колоннах мазут перегоняют при высоких температурах (около 385 °С) и остаточном давлении 50 мм рт.ст. Естественно, что температура кипения тяжелых фракций под вакуумом понижается, и они испаряются.

После перегонки мазута (рис. 6.1, 6.2) получают вязкий остаток называемый *гудроном*. Его используют для последующей переработки в масло и битумы. Температура размягчения гудрона колеблется в пределах 24–36 °С.

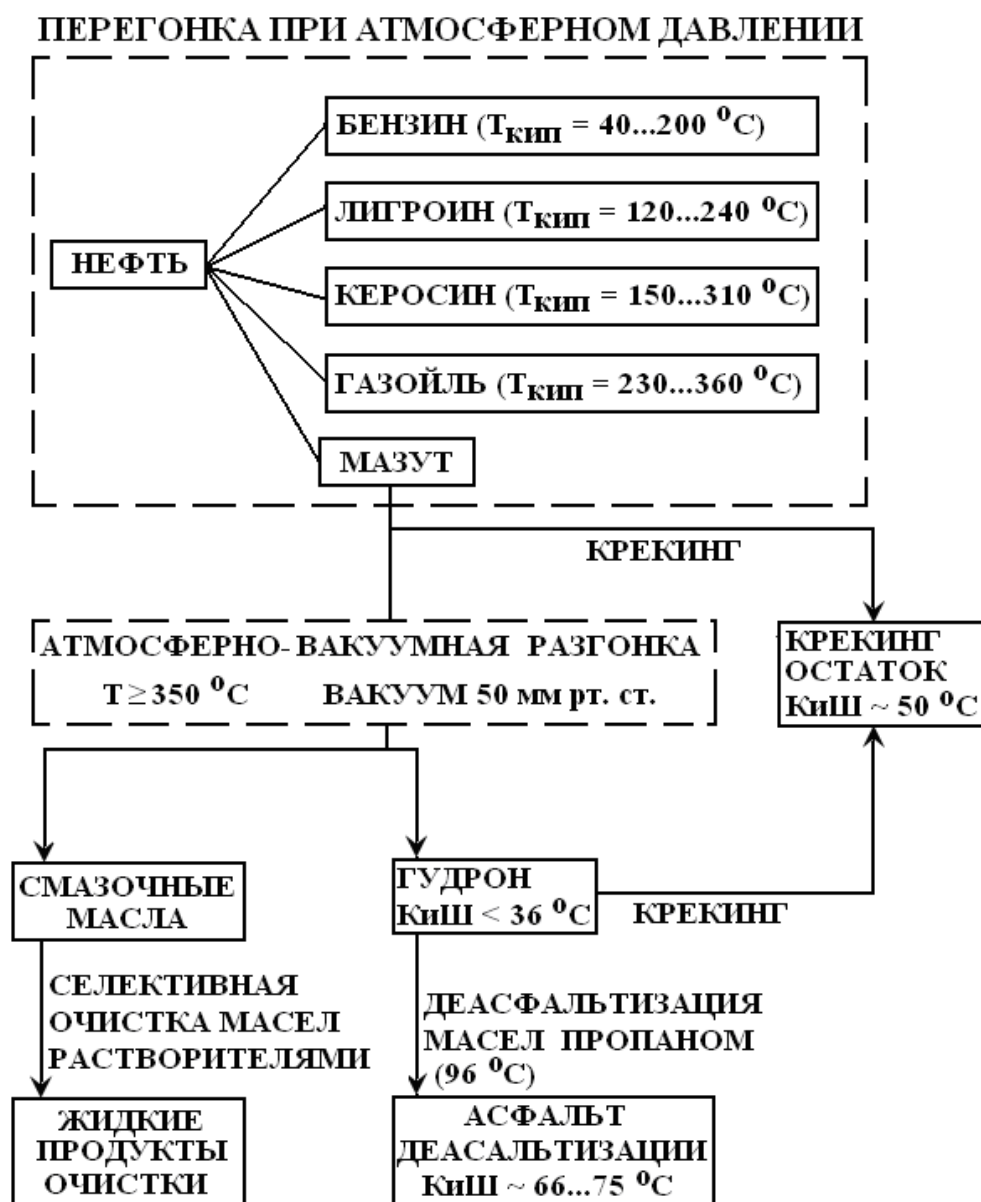


Рис. 6.1. Получение сырья для производства битума при переработке нефти

Важнейшим направлением нефтепереработки в настоящее время является ее углубление, т.е. разработка технологий получения максимального количества горюче-смазочных материалов на единицу сырья. На современных нефтеперегонных заводах глубина переработки достигает 80 %. Для этого используются различные технологии: крекинг-процессы, деасфальтизация, селективная очистка масел и др.

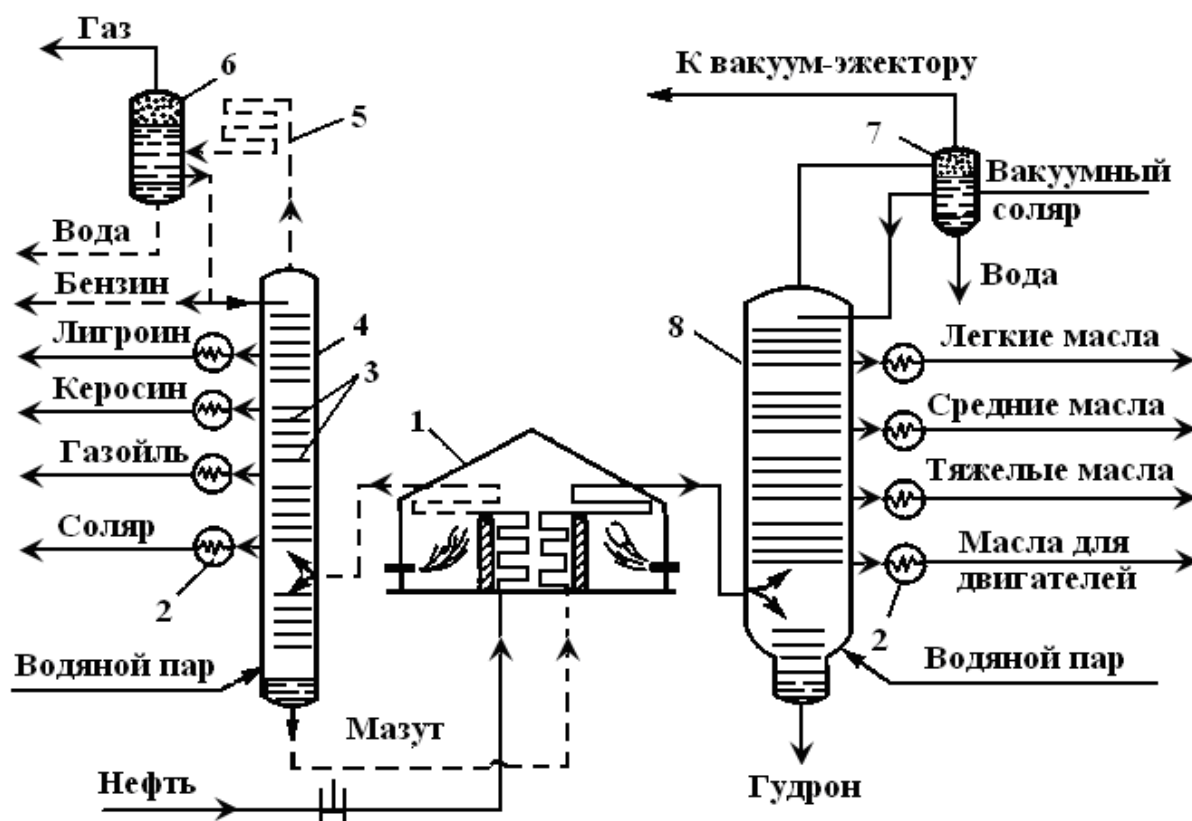


Рис. 6.2. Принципиальная схема совмещенной атмосферной (слева) (— —) и вакуумной (справа) (—) установки прямой перегонки нефти: 1 – трубчатая печь; 2 – теплообменники; 3 – ректификационные тарелки; 4 – ректификационная колонна; 5 – конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – сборник соляра; 8 – вакуумная колонна

Крекинг – процесс получения бензина основан на свойстве крупных молекул мазута распадаться на мелкие. Мазут нагревается до 425–600 °С при давлении 2–7 МПа. Процесс осуществляют ступенчато, что позволяет получить различные горючие материалы. При высоком давлении углеводороды удерживаются в ректификационной колонне в жидком состоянии, что обеспечивает расщепление молекул. Существуют различные виды крекинга: термический пиролиз и каталитический с использованием катализаторов расщепления молекул. После крекинга остается асфальто-смолистый продукт, называемый крекинг-остатком. Его температура размягчения около 50 °С. Поскольку процесс основан на разрушении химических связей, то в остатке содержится много химически активных веществ, называемых свободными радикалами.

Для получения масел из гудронов осуществляют их деасфальтизацию путем растворения в жидком пропане при температуре

60–96 °С. При этом легкие продукты растворяются, а смолисто-асфальтеновые соединения выпадают в осадок. Раствор масляных фракций в пропане (C_3H_8) выводится из установки и идет на дальнейшую переработку. После удаления пропана из смеси смол и асфальтенов получают в остатке *асфальт деасфальтизации* – высоковязкий битум с температурой размягчения 66–75 °С.

Все фракции вакуумной перегонки при получении масел засорены тяжелыми смолистыми составляющими. Чтобы получить чистые масла, их подвергают обработке растворителями (сернистым ангидридом, нитробензолом, фенолом, фурфуролом). После такой обработки в экстракте содержатся тяжелые нефтяные составляющие и растворители. Растворитель с маслами отбирают, а в остатке получают продукты близкие по консистенции и вязкости к жидким битумам, их называют – *продукты селективной очистки масел*. Они могут быть использованы для получения битумов методом смешения (компаундирования).

Таким образом, конечными продуктами перегонки нефти по топливному и масляному вариантам могут быть: мазут, гудрон, крекинг-остатки при получении бензина, асфальт деасфальтизации пропаном гудрона, продукты селективной очистки масел фенолом.

6.2. Технология получения битумов

Получение битумов основано на *трех основных принципах*: отгон легких фракций из мазута или гудрона и получение тяжелых продуктов, отвечающих битуму по составу и свойствам, т.е. фракционная разгонка; полимеризация исходного сырья гудрона за счет окисления; разжижение тяжелых остатков легкими фракциями или продуктами.

Отгон легких фракций осуществляют методом *вакуумной дистилляции*. Он заключается в том, что мазут или гудрон вводят в трубчатую змеевиковую печь, где нагревают до температуры 400 °С. Затем сырье подают в зону испарения вакуумной колонны (рис. 6.3). В нижнюю часть колонны, для ускорения отгонки подают водяной пар. Специальные устройства создают в колонне вакуум 4,6–9,3 кПа (34–70 мм рт.ст.) внизу и 2,7 кПа (20 мм рт.ст.) сверху колонны. При таких условиях из гудрона отгоняются дистилляты с температурой кипения при атмосферном давлении до 570 °С.

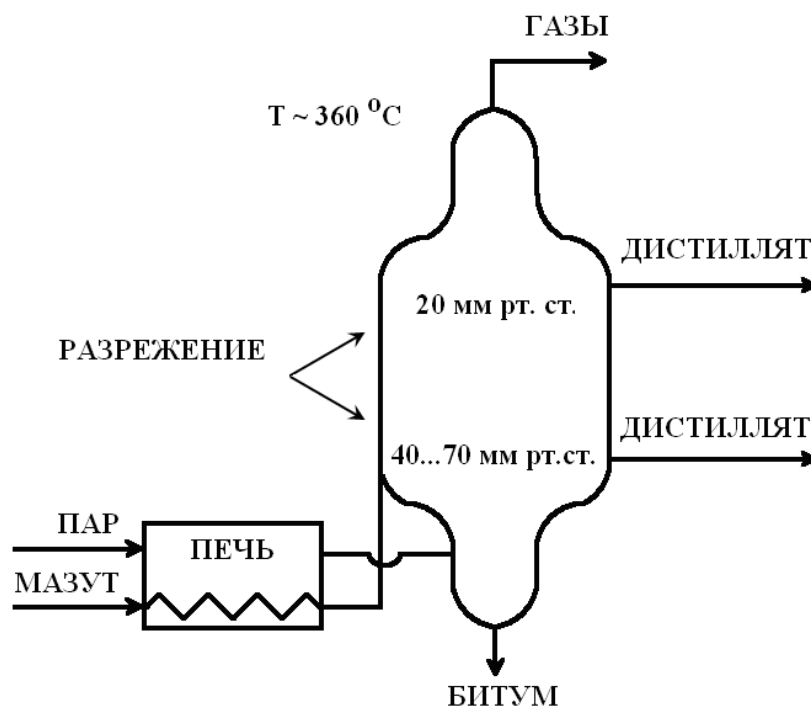


Рис. 6.3. Схема получения остаточных битумов вакуумной дистилляцией

Битумы высокого качества получают при использовании сырья из малопарафинистой высокосмолистой нефти. Именно такие нефти на Западе специально используют для получения битумов на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), работающих по битумному варианту. При использовании тяжелых нефтей выход дистилляционного битума доходит до 500–800 кг на 1 т нефти. Доля получаемых таким способом битумов на Западе достигает 80 % от общего объема их производства. Такие битумы называются *дистилляционными или остаточными*.

Способ получения битумов путем *окисления остатка перегонки нефти–гудрона* был основным в бывшем Советском Союзе и остается таковым до настоящего времени. Это обусловлено двумя причинами. Первая и главная из них состоит в том, что в стране практически не было месторождений тяжелых нефтей. Все добываемые в стране нефти были относительно легкими, хорошо подходящими для получения горюче-смазочных материалов. Вторая – битум всегда считался побочным продуктом производства этих материалов. Принимая во внимание, что практически все НПЗ в прошлом и сейчас работают по топливно-смазочному варианту, ведущим способом получения дорожных битумов в странах СНГ остается окисление гудрона. В Европейском Союзе этот способ

применяют только для промышленных битумов (строительных, кровельных, гидроизоляционных).

Основными технологическими условиями перевода гудрона в битум нужной марки и консистенции являются высокая температура процесса и наличие в перерабатываемом сырье кислорода. Первое обеспечивается нагревом исходного сырья до температуры, близкой к 270 °С, а второе – подачей в сырье в течение всего цикла окисления воздуха из расчета 1500–3000 м³/ч на тонну сырья.

Сущность процесса превращения гудрона в битум заключается в реакциях окислительной полимеризации, которые протекают по радикальному механизму. *Угледородный радикал* является активной частью молекулы углеводорода, которая обладает определенным количеством (от одной до трех) единиц свободной валентности. Если от молекулы этана отнять один атом водорода, то образуется одновалентный радикал C₂H₅. Под действием различных факторов: температуры, облучения, специальных инициаторов молекулы углеводорода разделяются на две пары, в каждой из которых остается по неспаренному электрону. Свободные радикалы не несут электрического заряда. При взаимодействии одного радикала с другим образуется ковалентная связь (рис. 6.4).

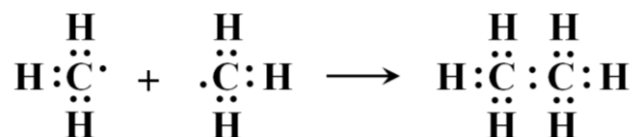


Рис. 6.4. Схема радикального взаимодействия на примере объединения одновалентных радикалов (– CH₃)

При производстве битумов окислением под действием высокой температуры и кислорода воздуха образуется много свободных радикалов. Они, сталкиваясь с молекулами углеводородов, образуют пару с одним из ее электронов, порождая новый свободный радикал большей молекулярной массы, который вступает во взаимодействие с очередной недиссоциированной молекулой. Так образуются крупные радикалы. Рост крупных радикальных образований прекращается, когда он встречается с радикалом, который гасит его свободную валентность. Для завершения процесса окисления гудро-

на в битум в зону реакции прекращают подавать воздух. Увеличение в процессе окисления в гудроне, состоящего преимущественно из масел и смол, содержания крупных молекул приводит к его загущению.

Процесс окислительной полимеризации сопровождается ростом температуры, поэтому окисляемый продукт охлаждается подачей воды, чтобы предупредить перегрев. Чем выше температура окисления, тем меньше в битуме связанного кислорода. При температуре 150 °С в окислительные реакции вступает около 30 % от подаваемого в зону реакций кислорода, а при температуре 250 °С и выше – 8 – 25%, т.е. эффективность использования кислорода в процессе окисления понижается, хотя производительность окислительных установок растет. В зависимости от вида колонны и качества гудрона температура окисления находится в пределах 250 – 280 °С. Эффективность процесса окисления и окислительного оборудования оценивают по количеству кислорода в отходящих газах. Лучшими считаются аппараты, в отходящих газах которых содержится 3–4 % кислорода, т.е. когда в реакциях израсходовано 17–18 % из 21 % кислорода, содержащегося в воздухе.

Упрощенное представление о реакциях окисления сырья сводится к тому, что масла (углеводороды) переходят в смолы, а смолы – в асфальтены. Когда достигается содержание масел, смол и асфальтенов, необходимое для получения битума требуемой консистенции (по пенетрации), подача воздуха в окисляемый продукт прекращается. В процессе окисления, кроме образования обычных групп углеводорода, могут образовываться гидроксильные, карбонильные, сложноэфирные группы, асфальтогеновые кислоты, которые повышают полярность битума и активность его взаимодействия с каменными материалами.

Оборудование, используемое для получения битумов окислением, постоянно совершенствуется. На ранней стадии применения этой технологии использовали отдельные окислительные кубы (цистерны) с соотношением высоты к диаметру (1:1,5), работающие по периодическому режиму (рис. 6.5). Процесс получения битума в них был очень длительным (20–100 часов), производительность – очень низкой около 3–5 т/час, а содержание кислорода в отходящих газах было большим (7–9 %). Затем было разработано непрерывное окисление в батареях кубов, расположенных так, чтобы утилизировать тепло, выделяемое при окислении, и повысить производительность. Основ-

ным недостатком окислительных кубов разных модификаций был низкий процент кислорода, идущий на реакции окисления, и низкая производительность.

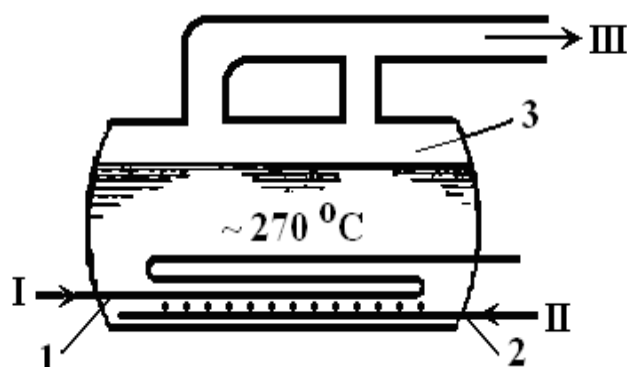


Рис. 6.5. Схема горизонтального куба для производства окисленного битума:

1 – змеевик для нагрева и охлаждения; 2 – перфорированная труба;

3 – уровень продукта; I – линия теплоносителя; II – воздух;

III – газообразные продукты окисления

Принципиально отличным от кубов оборудованием были змеевиковые трубчатые реакторы, в которые подавали одновременно воздух и гудрон (рис. 6.6). Реакции окисления проходили в процессе движения сырья по змеевику при температуре 270–280 °С, расход воздуха находился в пределах 50–300 м³/т, в то время когда при окислении в кубах он равнялся 600–1800 м³/т, содержание кислорода в отходящих газах составляло 1,5–4 %. Производительность таких реакторов достигала 25 т/ч. Тем не менее, трубчатый реактор имел длину 230–325 м и состоял из отдельных колен (звеньев) длиной 6 м и диаметром (150–200 мм). Такой реактор был очень металлоемким и сложным в эксплуатации, а качество получаемого битума было нестабильным.

Основная идея, положенная в основу развития окислительного оборудования, заключалась в обеспечении максимально полного использования подаваемого в реактор воздуха, т.е. уменьшения его расхода и повышения производительности. Это стало возможным благодаря использованию аппаратов колонного типа (рис. 6.6). Если в кубах отношение высоты к диаметру равнялось 1,5, то в колонне оно увеличилось до 6. Таким образом, воздух, подаваемый через маточник, проходит в 4 раза большее расстояние от маточника до поверхности столба гудрона, чем в кубе. Кроме того, в современных

колоннах, например австрийской фирмы «Битурекс», по специальной схеме расположено множество отбойников, которые заставляют воздух подниматься по сложной траектории, а само сырье перемещаться сверху в них и снова вверх, что обеспечивает интенсивный барботаж (смешение) – гудрона с воздухом (рис. 6.7).

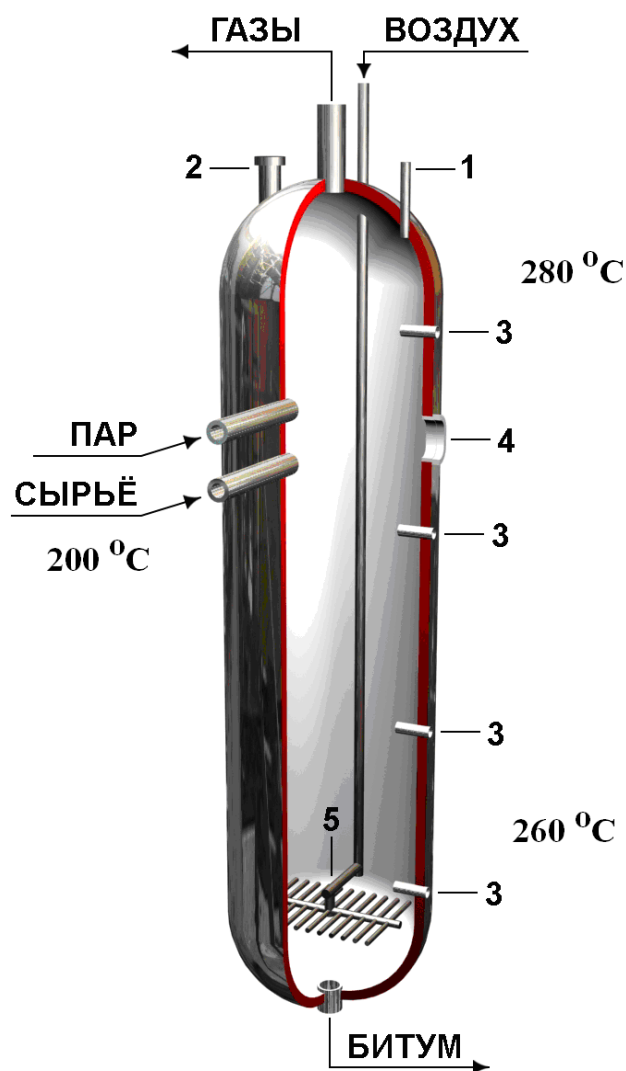


Рис. 6.6. Схема окислительной пустотелой колонны: 1 – патрубок для измерения давления; 2 – штуцер взрывного клапана; 3 – бобышки для термпары; 4 – люк для уровня гудрона; 5 – диспергатор воздуха

Подобные окислительные установки в ближайшее время могут составить конкуренцию вакуумно-дистилляционным установкам и самому способу дистилляции.

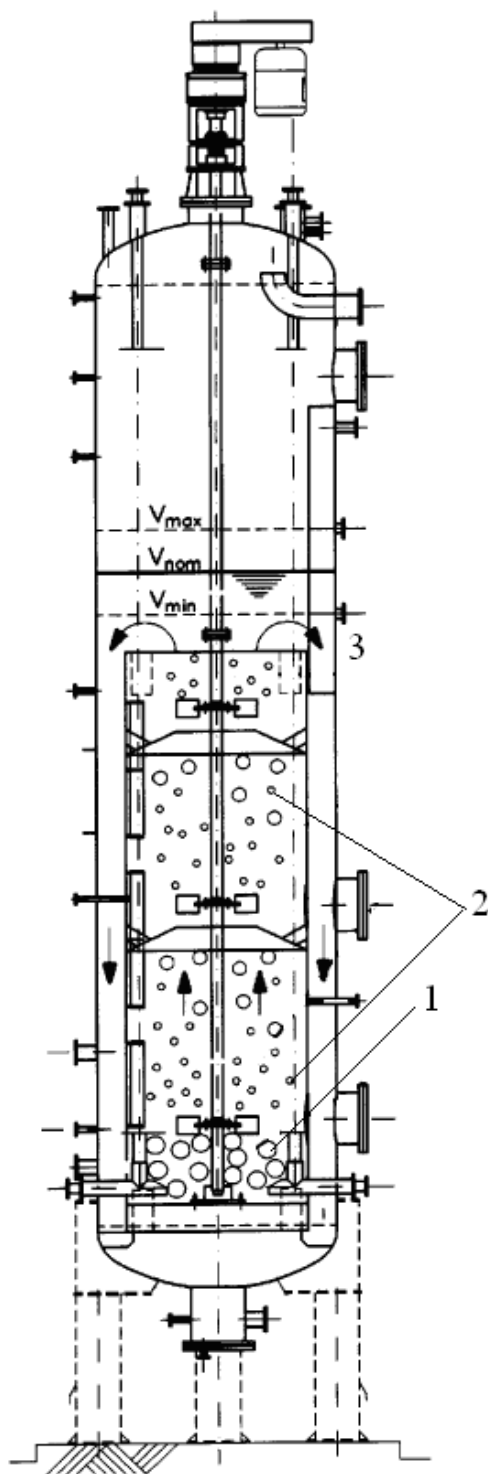


Рис. 6.7. Колонный реактор «Битурокс» (Австрия):
1 – крупные пузырьки воздуха при входе в колонну; 2 – мелкие пузырьки воздуха в зоне реакции; 3 – перетекания сырья сверху вниз

В колоннах средней мощности расход воздуха при температуре $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет около $28\text{ м}^3/\text{мин}$ на тонну битума, их производительность достигает $40\text{--}70\text{ т/ч}$, остаток кислорода в отходящих газах близок к 3% .

Битумы, полученные по технологии окисления воздухом, называются *окисленными*. По составу и структуре они относятся к типу «золь–гель», тогда как дистилляционные (остаточные) – к типу «золь». Это обусловлено использованием при окислении продуктов переработки легких нефтей, а при дистилляции – специальных тяжелых смолистых нефтей Ближнего востока, Венесуэлы, Мексики. Составы таких битумов, как следует из табл. 4.2, существенно отличаются. Это касается и их свойств. В то же время совершенствование окислительного оборудования может обеспечить получение высококачественного битума из разного сырья.

Третий способ получения битума, основанный на разжижении (пластификации) высоковязких продуктов маловязкими (текучими) нефтяными продуктами, называется *компаундированием*. Смешивая в необходимом соотношении продукты различной консистенции (вязкости), можно регулировать качество конечного продукта *компаундированного* битума. Этот способ пригоден для получения битумов смешением асфальтов деасфальтизации, имеющих температуру размягчения $66\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$, с жидкими остатками селективной очистки масел или с гудроном.

Можно также смешивать твердые битумы или асфальто-смолистые концентраты с различными разжижителями. Существуют технологии переокисления битумов до консистенции гораздо большей, чем та, что присуща традиционным дорожным битумам, а затем пластификации их тем же гудроном. Это позволяет улучшить свойства получаемого дорожного битума. Компаундирование является основным способом получения жидких битумов с разной скоростью формирования структуры и свойств. Этот способ открывает большие возможности для направленного регулирования качества дорожного битума. Объемы производства компаундированных битумов непрерывно нарастают.

Изменяя соотношение и качество смешиваемых компонентов, можно получить битумы, которые будут отличаться от традиционных (остаточных и окисленных) повышенными температурами размягчения и пониженными температурами хрупкости (с повышенным интервалом пластичности), повышенным сцеплением с поверхностью каменных материалов и умеренным старением.

Раздел 7 | НОМЕНКЛАТУРА И СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

Дорожные битумные вяжущие – основное вяжущее дорожного строительства, также как цемент, – промышленно-гражданского строительства. Его используют для: приготовления асфальтобетонных смесей, устройства асфальтобетонных покрытий и оснований из них, устройства верхних слоев и оснований методами смешения на месте и пропитки, устройства поверхностной обработки, создания мембран, подгрунтовки, обеспыливания, укрепление откосов и грунтов, для заливки швов, трещин и других работ. Естественно, для каждого вида работ или, по крайней мере, набора нескольких работ необходимы битумы, отвечающие им по технологическим и техническим свойствам. Опыт и знания, накопленные более чем за 175 лет применения битумов, позволили объединить определенные их разновидности в классы на основе подобию или близости их свойств.

С учетом назначения и свойств битумы делятся на два класса: вязкие и жидкие. В основу такого деления положена их консистенция, которая оценивается по различным показателям: истинной и условной вязкости, твердости, хрупкости, деформативности. К первому классу относятся вязкие дорожные битумы. Ко второму – жидкие нефтяные дорожные битумы.

Требования к обоим классам нормируются межгосударственными (стандарты Европейского Союза и некоторых стран СНГ) и/или государственными стандартами отдельных стран, в частности, Украины, России и Беларуси. Требования стандартов пересматривают с определенной (около 5 лет) периодичностью с целью их совершенствования.

Перечень включаемых в стандарты многих стран показателей качества битумов и требований к ним отличается, как правило, в деталях, которые отражают применяемое для получения битумов сырье и технологии, а также погодно-климатические условия региона страны. За многие десятки лет применения дорожных битумов к принципиальному изменению традиционных критериев оценки их качества прибегли только США, предложившие, на основе выполнения Стратегической исследовательской программы дорожного строительства (SHRP), систему Superpave. Отдельные элементы этой

системы являются предметом обсуждения в Европе в аспекте целесообразности и возможности использования ее для европейской нормализации (стандартизации) CEN. Каждый из показателей, включенных в систему технических требований, определяют в соответствии с национальными или международными стандартами на методы испытаний.

В пределах одного класса вязкие и жидкие битумы делятся на марки, которые предусматривают дифференциацию требований всех относящихся к классу показателей. Ведущим показателем в системе оценки качества битумов и деления их на марки является вязкость, характеризующая их консистенцию. При этом для технических и производственных целей используют показатели условной вязкости.

7.1. Вязкие дорожные битумы

В качестве показателя условной вязкости вязких битумов используют *глубину проникания* (далее пенетрацию) *специальной иглы* под грузом 100 г за 5 с при температуре 25 °С. Значения показателя пенетрации определяют в десятых мм (рис. 7.1).

Пределы изменения показателей пенетрации колеблются: в Украине – 40–200×0,1 мм, в России – 40–300×0,1 мм, в ЕС – 35–220×0,1 мм. Стандарт Украины и России (до последнего времени) делил битумы по пределам пенетрации на такие марки: БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200 (200/300 – Россия).

Обозначение марки вязкого битума включает название: битум нефтяной дорожный (БНД) и пределы глубины погружения иглы. Естественно, чем больше значение пенетрации, тем менее вязок (более текуч) битум.

В разделе, посвященном составу и структуре битумов, показано, что в зависимости от состава в битумах может формироваться три типа структур «золь», «золь-гель» и «гель». При этом имеется в виду, что битумы с такими разными структурами имеют одну пенетрацию, тогда как значения других показателей их свойств существенно отличаются. Показатели свойств также изменяются с переходом от марки к марке.

Комплекс сопутствующих пенетрации показателей качества основан на предпосылке о возможности прогнозировать по их значениям поведение битумов при высоких летних и низких зимних

температурах, их клеящую способность, устойчивость их на поверхности каменных материалов в водной среде, технологические особенности при высоких температурах. В результате этого, кроме пенетрации, в стандартах нормируются: температуры размягчения и хрупкости, пенетрация при 0 °С, растяжимость при 25 °С и 0 °С, сцепление с минеральной поверхностью, температура вспышки, устойчивость против старения.

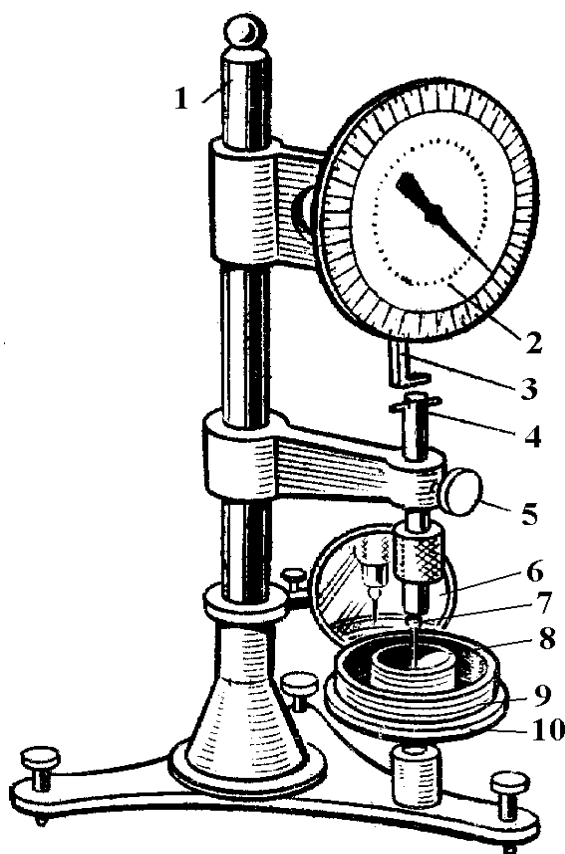


Рис. 7.1. Пенетрометр (классический): 1 – стойка; 2 – лимб; 3 – кремальера; 4 – плунжер; 5 – стопорная кнопка; 6 – зеркальце; 7 – игла; 8 – металлический стаканчик; 9 – кристаллизатор; 10 – предметный столик

Только определив значения всего комплекса показателей, можно сделать заключение о принадлежности битума к той или иной марке и о возможности его использования для тех или иных асфальтобетонов и работ в конкретных климатических условиях (табл. 7.1, 7.2).

Пенетрация битума при 25 °С является не столько характеристикой его вязкости, сколько характеристикой его прочности на сдвиг при внедрении в него стандартной иглы. Чем ниже пенетрация, тем прочнее слой битума, который склеивает частицы каменных материалов в асфальтобетоне.

Таблица 7.1

Показатели качества битумов

Свойства битумов	Индексы битума и марка							
	окисленные			4 оста- точ- ный	окисленные			
	1	2	3 БНД 60/90		5 БНД 130/200	6 БНД 90/130	7 БНД 60/90	8 БНД 40/60
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	82	80	82	86	170	120	72	57
Растяжимость при 25 °С, см	4	>100	52	200	95	100	75	44
Температура размягчения по КиШ, °С	63	46	50	46	42	45	49,5	53,5
Температура хрупкости по Фраасу, °С	–33	–14	–24	–12	–19	–18	–17	–16
Индекс пенетрации	+2,7	–1,0	+0,4	–1,2	–0,4	–0,5	–0,7	–0,2
Коэффициент стандартных свойств	2,88	< 0,072	0,140	0,035	0,077	0,077	0,107	0,190

Таблица 7.2

Групповой состав битумов

Структурный тип	Углеводороды, %		Смолы, %			Асфальтены, %
	парафино-нафтеновые	всего	петролейно-бензольные	спирто-бензольные	всего	
I – «золь»	21,6	51,0	–	–	21,0	28,0
II – «гель»	12,6	43,3	27,1	16,8	43,9	12,8
III – «золь-гель»	26,8	48,7	14,7	15,6	30,3	21,0

Температура размягчения косвенно характеризует переход битума в вязкотекучее состояние. Эта температура, при которой металлический шар диаметром 9,5 мм и массой 3,5 г, располагаемый перед началом испытания на поверхности битума, залитого в ступенчатое кольцо с внутренним диаметром 15,7 мм и высотой 6,35 мм, в процессе нагрева, начиная от 5 °С, со скоростью 5 град/мин коснется нижней поверхности измерительного прибора (рис. 7.2). Суть испытания отражена в его названии: температура «кольца и шара». Чем меньше температура размягчения, тем менее температуроустойчив битум, тем вероятнее, что асфальтобетонное покрытие, в котором он использован, будет подвержено пластическим (необратимым) деформациям в виде волн, наплывов, колеи. Очевидно, что чем жарче район устройства асфальтобетонного покрытия, тем целесообразнее

применение битума с меньшей пенетрацией и более высокой температурой размягчения. Взаимосвязь между температурой размягчения и пенетрацией битума показана на рис. 7.3.

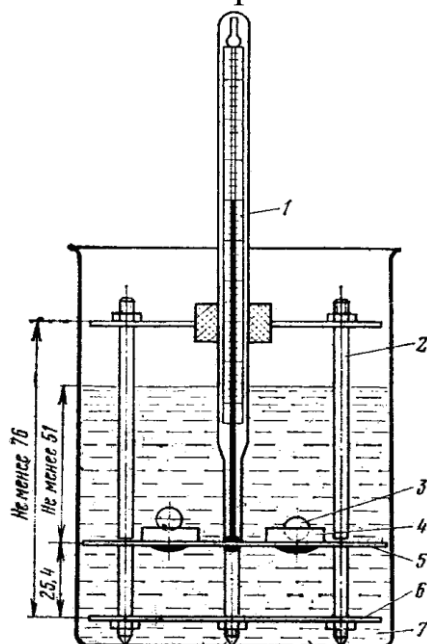


Рис. 7.2. Схема прибора для определения температуры размягченности «Кольцо и шар»: 1 – термометр; 2 – стойка штатива; 3 – шарик; 4 – кольцо; 5 – верхняя пластина; 6 – нижняя пластина; 7 – химический стакан

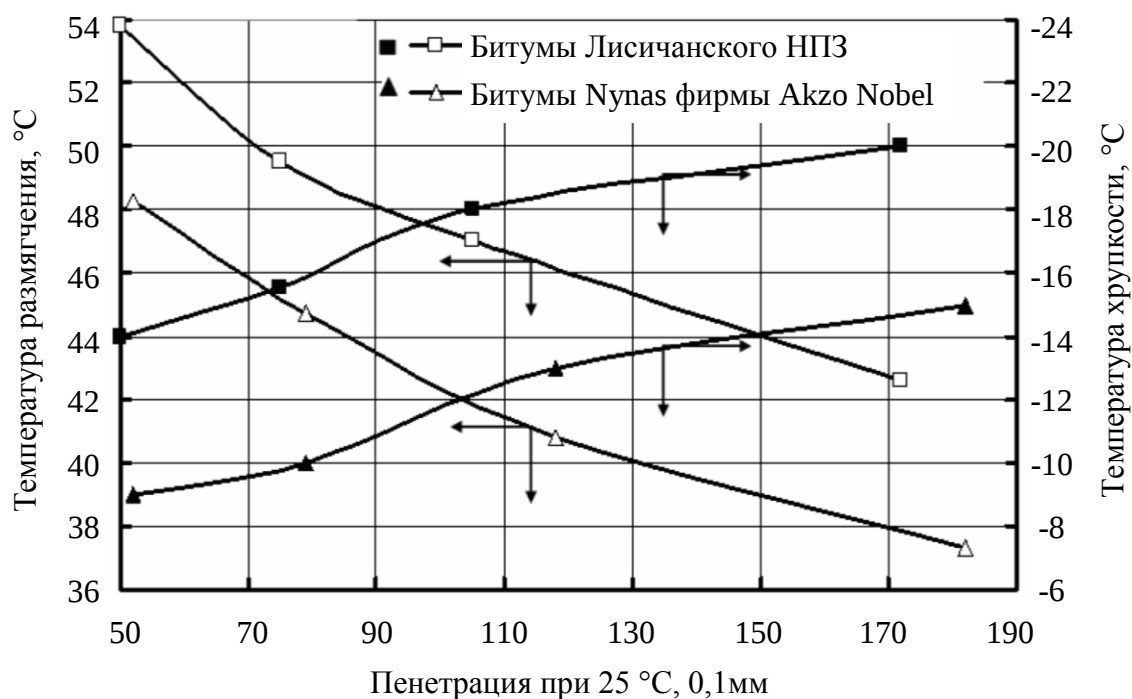


Рис. 7.3. Зависимость температуры размягчения (T_p) и температуры хрупкости (T_{xp}) от пенетрации окисленных и остаточных битумов

С определенной степенью надежности считают, что при температуре размягчения вязкость битумов всех марок, по крайней мере со структурой «золь» и «золь-гель», близка к $(1,0-1,2) \cdot 10^3$ Па·с. В отношении классификации битумов это означает, что твердые битумы текут при температуре выше 90 °С, а вязкие – выше 35 °С (рис. 3.3).

По известным значениям глубины проникания иглы при 25 °С и температуры размягчения определяют индекс пенетрации, характеризующий температурную чувствительность битумов.

Согласно Ж. Ф. Пфейферу и П. М. Дормалю, предложившим этот показатель, расчет производится в два этапа. На первом определяют коэффициент температурной чувствительности битума

$$A = \frac{\lg 800 - \lg \Pi_{25}}{T_p - 25},$$

а на втором – индекс пенетрации

$$IP = \frac{20 - 500A}{1 + 50A}.$$

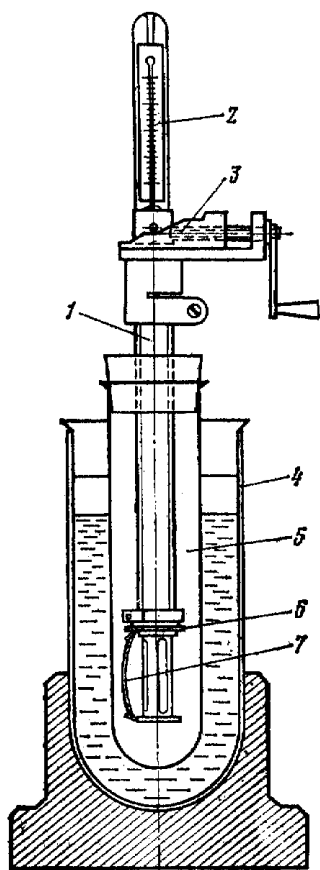
Со временем оказалось, что для некоторых битумных вяжущих пенетрация при температуре размягчения не равна $800 \times 0,1$ мм. В связи с этим, все чаще для расчета коэффициента А используют экспериментально–определенную температуру, отвечающую пенетрации $800 \times 0,1$ мм.

Значение индекса пенетрации является одним из критериев разделения битумов на три структурных типа. На практике индекс пенетрации вычисляют по таблицам, приводимым в стандартах.

В тоже время асфальтобетонное покрытие работает круглый год, и зимой при низких температурах на нем образуются поперечные температурные трещины. Это связано с температурной усадкой асфальтобетонной полосы, уменьшением ее деформативной способности с понижением температуры и возникновением при определенном уровне отрицательных температур напряжений, которые разрывают асфальтобетонную полосу поперек полностью или частично. Чтобы предупредить низкотемпературное трещинообразование, битум должен быть деформативно способным при отрицательных

температурах. Для прогнозирования трещиностойкости определяют температуру хрупкости битума.

Температура хрупкости – это температура перехода битума в хрупкое, близкое к стеклообразному состоянию. Ее определяют как температуру, при которой на поверхности слоя битума, нанесенного на упругую металлическую пластину, при изгибе возникает трещина (рис. 7.4). Рабочую часть прибора Фрааса с пластиной помещают в охлаждающую среду. Изгибание пластины с определенной скоростью производят при каждом понижении температуры на 1 °С до тех пор, пока не будет зафиксирована первая трещина. Считается, что битумы всех структурных типов и марок при температуре хрупкости обладают одинаковой предельной деформацией, близкими значениями вязкости (около 10^{12} Па·с) и модулями упругости. Важно, что такого критического состояния они достигают при разных температурах.



а



б

Рис. 7.4 Схема (а) и автоматический прибор (б) для определения температуры хрупкости: 1 – концентрические трубки; 2 – термометр; 3 – клинообразное устройство; 4 – термостат Дюара; 5 – пробирка; 6 – захваты; 7 – пластина с битумом

Естественно, что более трещиностойкими являются битумы, у которых температура хрупкости ниже, а также асфальтобетоны на основе этих битумов. Температура хрупкости тем выше, чем ниже пенетрация, чем тверже битум (рис. 7.3). Следовательно, температура хрупкости и размягчения битумов разных марок находится в противоречии, состоящем в том, что, стремясь повысить температурную устойчивость в жаркое летнее время года, необходимо учитывать, что одновременно повысится температура хрупкости, а это увеличит риск трещинообразования асфальтобетонного покрытия зимой. Из-за этого приходится искать компромисс, учитывающий температурные условия работы асфальтобетона в каждом конкретном климатическом районе. Интервал между температурой хрупкости и температурой размягчения называется *интервалом пластичности*, чем он шире, тем лучше будет работать битум по сравнению с другим, равным ему по пенетрации, в летнее и зимнее время года. Расширение интервала пластичности для битумов каждой марки является сложной научной, технической и технологической проблемой. Пути ее решения связаны с регулированием составов и структуры битумов, введением в них специальных добавок и использованием различных технологических приемов.

Асфальтобетонное покрытие, кроме действия температурных факторов, подвергается *краткосрочному и длительному увлажнению*. Под действием воды пленка битума отслаивается от поверхности минеральных зерен, которые она склеивает. Это приводит к нарушению контактов между минеральными зернами и битумом, разрыву сплошности клеевого соединения в асфальтобетоне. Такое действие воды обусловлено ее полярностью и высокой смачивающей способностью по отношению к каменным материалам, которые составляют 90–95 % от массы асфальтобетона. Разрушающее действие воды может быть проиллюстрировано простым опытом. На стеклянную пластину можно нанести тонкую, около 0,2 мм пленку битума, поместить пластину со слоем битума в воду при комнатной температуре на 15 суток. По истечении этого времени легко убедиться, что пленка битума частично или полностью отделяется от стекла.

Стандарт Украины регламентирует уровень сцепления битума со стеклянной пластиной по величине поверхности, оставшейся покрытой битумом после выдерживания в воде 25 минут при температуре 85 °C (рис. 7.5).

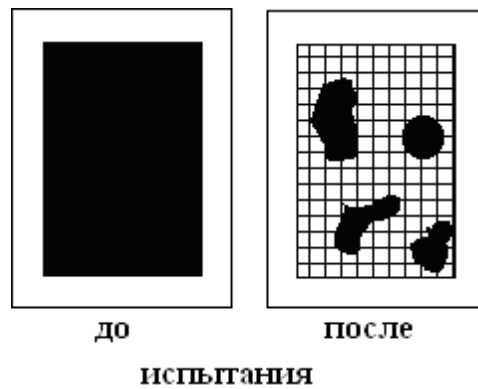


Рис. 7.5. Сцепление со стеклом

Чем большая поверхность стекла остается покрытой битумом после такого испытания, тем выше сцепление, тем более водоустойчивым будет асфальтобетон, тем меньше дефектов в виде шелушения и выкрашивания будет на нем возникать в осеннее и, особенно, в весенне-зимнее время года.

Более простым и менее надежным методом определения сцепления является качественный метод, суть которого состоит в том, что покрытые определенным количеством битума зерна горных пород (песка или мрамора), размером 2–5 мм, помещают на сито, погружаемое в воду, и кипятят в течение 30 мин. После этого навеску зерен извлекают из сосуда с водой и определяют визуально поверхность зерен, оставшихся покрытых битумом. Сравнивая испытуемую пробу с эталоном, оценивают сцепление как отличное, достаточное или неудовлетворительное.

Сцепление битума с поверхностью каменных материалов после воздействия воды и других жидких агрессивных сред тем выше, чем вязче битум, т.е. меньше его пенетрация, что связано с наличием в таких битумах асфальто-смолистой составляющей. Эффективным средством повышения сцепления является введение в них специальных поверхностно-активных веществ.

Сцепление битума с минеральной поверхностью является частным случаем физико-химического свойства жидкостей и твердых тел, которое называется адгезией. *Адгезия* – это *слипание* (склеивание) разнородных твердых тел, различных жидких тел или твердых тел и жидкостей, соприкасающихся своими поверхностями. Величина адгезии определяется свойствами обеих взаимодействующих систем, в отношении асфальтобетона – свойствами, входящих в него каменных материалов и битума.

Одним из наиболее ранних показателей оценки качества битумов является их способность растягиваться с образованием тонкой нити. Эта способность оценивается *показателем растяжимости*, который определяется по удлинению шейки образца восьмерки при его растяжении с определенной скоростью (0,5 мм/мин) при температуре 25 °С в специальном приборе дуктилометре (рис. 7.6). Отсюда широко распространен термин дуктильность, характеризующий растяжимость. Долгое время считалось, что битум должен обладать хорошей растяжимостью, чтоб обеспечивать сплошность асфальтобетонного покрытия. Такой подход физически оправдан. Если бы битум не обладал этим свойством, асфальтобетон потерял бы свою деформационную способность и растрескивался или даже рассыпался не только в зимнее время года, но и летом.

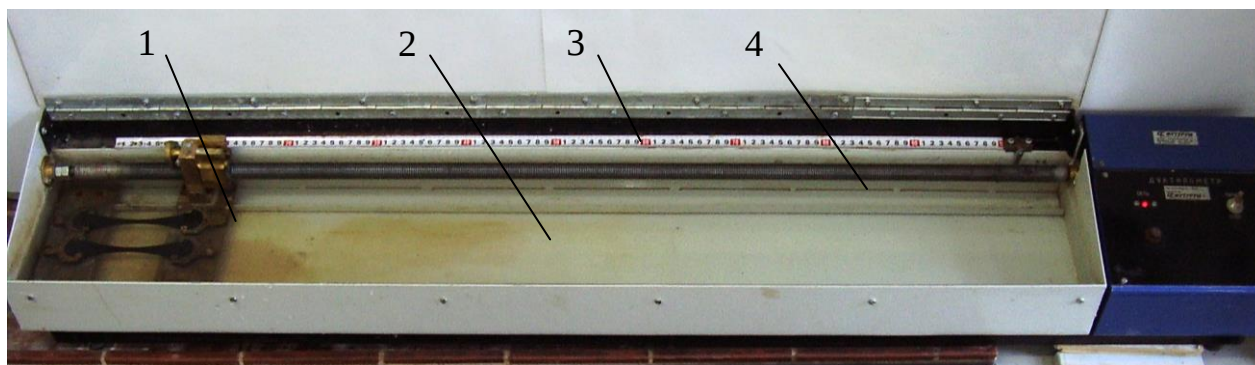


Рис. 7.6. Дуктилометр для испытания битума на растяжимость:
1 – образец-восьмерка; 2 – ванна; 3 – линейка; 4 – салазки

Растяжимость тесно связана с наличием в битумах смол. Именно смолы обладают способностью вытягиваться в нити (прядимостью). В битумах остаточных типа «золь», полученных из тяжелых нефтей, смол гораздо больше, чем в битумах окисленных типа «золь-гель», полученных из легких нефтей и, тем более, типа «гель» (табл. 7.1, 7.2). Именно это обеспечивает огромную, до 200 см, растяжимость западноевропейских остаточных (дистилляционных) битумов. Завдомо высокая дуктильность таких битумов позволила исключить требование к ней из европейского стандарта EN 12591.

Окисленные битумы, выпускаемые в Украине и России, характеризуются достаточно низкой растяжимостью. Стандарты этих стран нормируют минимальные пределы растяжимости от 40 до 70 см (в зависимости от марки битума). При этом величина растяжимости проходит через максимум, который отвечает диапазону пенетрации

от 70 до 130×0,1 мм. Маловязкие битумы при температуре 25 °С не растягиваются, а текут. Стандарты не учитывают, что растяжимость битумов зависит от температуры: каждой марке битума и каждой пенетрации отвечает своя температура, при которой растяжимость максимальна (рис. 7.7). При температурах, расположенных ниже температуры максимума, битум переходит в твердообразное состояние, сопровождающееся понижением растяжимости (предельной деформацией до разрыва). При температурах, выше температуры максимума, битум постепенно превращается в жидкость, для которой предельная деформация разрыва не может быть определена. Таким образом, растяжимость, установленная при 25 °С, для одних битумов отвечает их твердообразному, а для других – жидкообразному состоянию, что вносит неопределенность в трактовку показателя растяжимости.

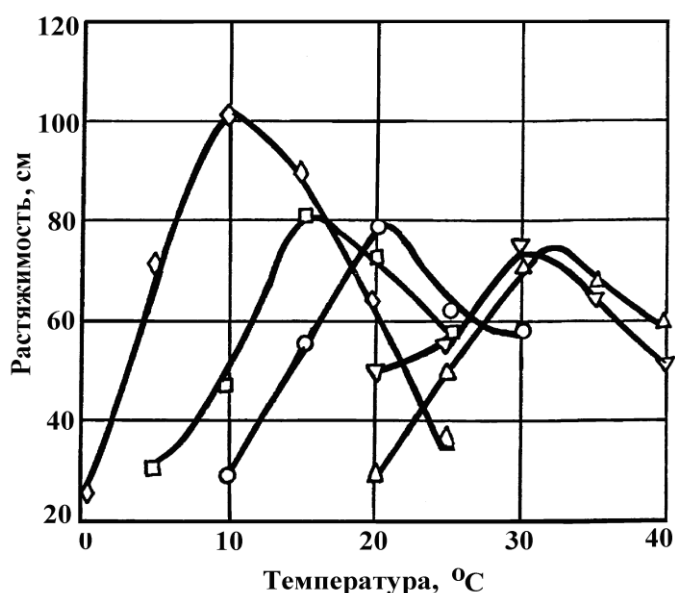


Рис. 7.7. Температурная зависимость растяжимости битумов с пенетрацией при 25 °С (0,1 мм): △ – 51; ▽ – 78; ○ – 114; □ – 167; ◇ – 224

О том, что растяжимость обусловлена агрегатным (твердое тело, жидкость, газ) состоянием битума, свидетельствует зависимость между температурой максимума растяжимости ($T_{\text{д}}^{\text{max}}$) и температурами размягчения ($T_{\text{р}}$) и хрупкости ($T_{\text{хр}}$), т.е. интервалом пластичности битумам. Температура максимума растяжимости смещается в область повышения температур при понижении пенетрации битума и, наоборот – в область низких температур при увеличении пенетрации. Она может быть определена по формуле:

$$T_{\text{д}}^{\text{max}} = T_{\text{р}} + T_{\text{хр}} \quad (7.1)$$

Кроме технических свойств, битумы также должны обладать и определенными технологическими свойствами. Важнейшим из них является *температура вспышки*, которая ограничивает температуру нагрева битумов при технологическом их использовании для любых дорожных материалов и работ.

Температура вспышки – это температура, при которой пары нагреваемого с определенной скоростью подъема температуры битума при контакте с открытым пламенем вспыхивают на короткий промежуток времени (рис. 7.8). Превышение этой температуры может привести к воспламенению битума в технологических емкостях и взрывоподобному его выбросу из них. Температура вспышки вязких битумов в зависимости от марки колеблется в пределах от 220 до 240 °С.

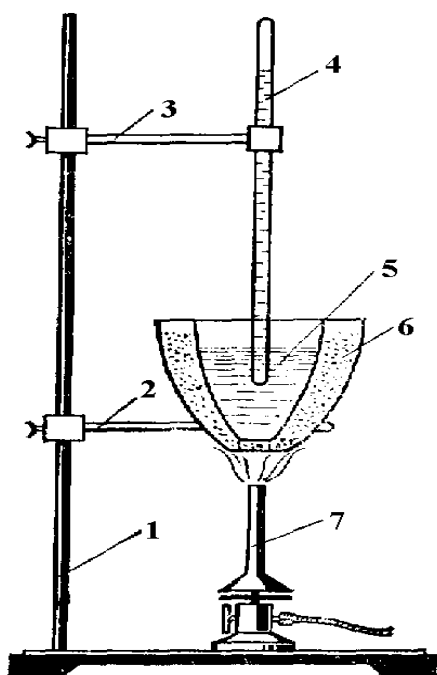


Рис. 7.8. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле: 1 – стойка; 2,3 – кронштейны; 4 – термометр; 5 – тигель с битумом; 6 – песчаная баня; 7 – горелка

Технологии приготовления битумосодержащих материалов предполагают длительное выдерживание битумов при высоких технологических температурах. Это может привести к изменению свойств битума по сравнению с исходными, которыми он обладал до нагрева. Изменение свойств битума под влиянием температуры, кислорода воздуха, солнечного света (инсоляции) называется *старением*. В основе его лежат процессы окислительной полимеризации, подобные тем, что происходят при окислении гудрона в битум, и процессы испарения легких фракций. Интенсивность этих процессов зависит от температуры. Битумы стареют тем быстрее, чем выше их температура. В соответствии с этим выделяют процессы эксплуатационного старения (при нагреве асфальтобетонных покрытий) и технологическое старение, отвечающее этапу технологической переработки.

Именно на этом этапе старение битумов является наиболее интенсивным. В связи с этим в стандарты Украины, России, Беларуси включен метод определения старения, заключающийся в определении пенетрации, температуры размягчения и изменения массы битума после прогрева в слое толщиной 2,4 мм при температуре 163 °С в течение 5 часов. Допускаемое понижение пенетрации составляет 40–50×0,1 мм, а повышение температуры размягчения находится в пределах 6–8 °С. Большие изменения присущи битумам меньшей вязкости, т.е. с большей пенетрацией.

В то же время асфальтобетонное покрытие предназначено для многолетней работы в дорожной конструкции. В европейских странах ее продолжительность близка 16–18 годам. За это время асфальтобетон подвергается длительным периодам нагрева до высоких температур (45–65 °С), зависящих от региональных климатических условий. Под действием температуры окружающей среды процессы окислительной полимеризации в битуме и испарения легких фракций из него протекают гораздо медленнее, чем на технологической стадии, но гораздо дольше. В связи с этим существует необходимость оценки эксплуатационного старения битума.

В странах Европы и в США для оценки как технологического, так и эксплуатационного старения используется метод (RTFOT) – определения изменения температуры размягчения, пенетрации и массы битума после его прогрева во вращающемся стеклянном цилиндре с одновременной подачей в цилиндр разогретого воздуха (рис. 7.9).



Рис. 7.9. Вращающаяся тонкопленочная печь (метод RTFOT)

Этот метод в большей степени воспроизводит условия контакта воздуха с битумом при перемешивании минеральных материалов и

битума в смесительных установках. Оценка технологического старения производится при температуре нагрева 163 °С битума в перемещающихся его слоях в течение 85 минут. При определении эксплуатационного старения температура нагрева принимается равной 90, 100 или 110 °С, а время испытания – 20 часов. В европейских стандартах этот метод является основным при арбитражных испытаниях битумов в случае, когда возникают противоречия между производителем и потребителем в отношении качества поставляемого битума.

Существует еще один технологический показатель, без знания которого невозможно осуществить ни один процесс в битумных технологиях. Это температура, до которой при смешении компонентов битумо-минеральных смесей должен быть нагрет битум, чтобы обеспечить равномерное и полное обволакивание минеральных зерен битумными пленками. Особенности определения и использования этой температуры будут изложены в технологии производства асфальтобетонных смесей.

Кроме чисто информативного рассмотрения показателей качества вязких битумов, важно знать, как они зависят от группового состава. Глубина проникания иглы увеличивается с уменьшением в битуме асфальтенов, увеличением содержания масел, уменьшением содержания смол за счет увеличения содержания масел.

Температура размягчения увеличивается с увеличением содержания асфальтенов и увеличением содержания смол за счет уменьшения содержания масел. Температура хрупкости понижается при увеличении содержания масел и понижении содержания асфальтенов и смол. Растяжимость уменьшается при увеличении содержания асфальтенов в парафино-нафтеновых углеводородах, она увеличивается за счет роста содержания смол и ароматических углеводородов, способствующих пластификации асфальтенов. Сцепление с минеральной поверхностью возрастает с увеличением содержания асфальтенов и смол и уменьшением содержания парафиновых углеводородов. Устойчивость против старения повышается при уменьшении содержания масел и асфальтенов. Температура вспышки падает с увеличением содержания масел, уменьшением содержания асфальтенов и смол.

Свойства битумов разных структурных типов при равной пенетрации (табл. 7.1, 7.2) определяются соотношением масел, смол и асфальтенов. Битумы типа «гель» отличаются от битумов типа

«золь» большей температурой размягчения. Это обусловлено наличием в них большего содержания асфальтенов, склонных к образованию комплексов, противостоящих размягчению. Они характеризуются низкой температурой хрупкости, поскольку при малом содержании смол их асфальтеновые ассоциаты разделены прослойкой масел и сохраняют подвижность (деформативность) при низких температурах. Вследствие больших температур размягчения и меньших температур хрупкости они обладают более широким, по сравнению с битумами типа «золь», интервалом пластичности. Приведенный в табл. 7.1 пример показывает, что интервал пластичности битумов типа «гель» равен 96 °С, а типа «золь»—60 °С.

Таблица 7.3

Свойства битумных составляющих (по данным Л. М. Гохмана)

Показатели свойств	Составляющие, %						
	Масла				Смолы		Мальтены
	ПНУ	МЦА	БЦА	ПЦА	ПБС	СБС	(сумма масел и смол)
Температура размягчения, °С	39	20	10	11	37	73	22
Температура хрупкости, °С	–70	–50	–30	–32	1	22	–27
Сцепление с гранитом, %	7	13	20	–	58	52	–
Сцепление с известняком, %	23	17	24	–	49	63	–
Степень старения: отношение когезии до и после	32	353	46	–	6,7	3,4	–

У битумов типа «гель» очень низкая растяжимость, поскольку в них очень мало смол, ее обеспечивающих. Из-за большого содержания масел сцепление битумов типа «гель» уменьшается, но оно может компенсироваться большим содержанием поверхностно-активных асфальтенов.

Битумы типа «гель» отличаются крайне низкой устойчивостью против старения, что обусловлено большим содержанием относительно легко испаряющихся масел и большим содержанием, склонных к ассоциации асфальтенов. По причине большого содержания масел температура вспышки битумов типа «гель» несколько ниже, чем битумов типа «золь».

Остаточные и окисленные битумы отличаются составом, что позволяет относить первые к типу «золь», а вторые к типу «золь-гель». В связи с этим к ним применимы соотношения состава и

свойств, описанные выше для битумов типов «гель» и «золь» с той лишь разницей, что они менее ярко выражены из-за того, что в битумах типа «золь-гель» меньше масел, чем в битумах типа «гель», меньше асфальтенов и больше смол. Битум «золь-гель» является промежуточным между двумя крайними типами как по составу, так и по свойствам.

Рассмотренная выше качественная зависимость свойств битумов от их группового состава может быть подтверждена количественно на основе установленных Л. М. Гохманом значений температур хрупкости и размягчения, каждой из групп углеводородов, выделенных из битума «золь-гель».

Приведенные в табл. 7.3 данные показывают, насколько различаются значения показателей свойств каждой из групп. Изменение содержания какой-либо из групп в составе битума может привести к существенному изменению его свойств. Решающее влияние на температуру хрупкости битума оказывают масла, смолы ее понижают. Этот эффект понижения усугубляется асфальтенами. В отношении температуры размягчения масла играют отрицательную роль, а смолы и асфальтены положительную. Масла плохо прилипают к поверхности каменных материалов, а смолы и асфальтены усиливают сцепление. Кроме того, масла гораздо интенсивнее стареют, чем асфальтены. При этом парафино-нафтоновые углеводороды по сравнению с другими составляющими масел в наименьшей степени понижают температуру размягчения и в наибольшей – температуру хрупкости.

Каждой из этой групп углеводородов присуща своя температура хрупкости. Зная содержание каждой группы в битуме и ее температуру хрупкости, можно, пользуясь уравнением М. Гордона и Дж. Тейлора, предложенным для сополимеров и смесей полимеров, рассчитать температуру хрупкости мальтенов (суммы масел и смол) битума по формуле

$$T_{\text{хр}} = \frac{C_1 \cdot T_{\text{хр1}} + C_2 \cdot T_{\text{хр}} + \dots + C_n \cdot T_{\text{хрn}}}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} \quad (7.2)$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ – доля (%) компонентов в мальтенах;

$T_{\text{хр1}}, T_{\text{хр2}}, T_{\text{хрn}}$ – температуры хрупкости групп углеводородов.

Аналогичный расчет может быть использован и для определения температуры размягчения битумов.

Пример расчета температур размягчения и хрупкости мальтеновой части битумов типа «золь-гель» и типа «золь» (дистиляционного) приведен в табл. 7.4.

Таблица 7.4

**Схема расчета температур хрупкости и размягчения
мальтеновой составляющей битумов**

Битум		Содержание составляющих (%) и их произведение на температуры размягчения и хрупкости						Значения для битума	
		ПНУ	МЦА	БЦА	ПБС	СБС	мальтены	расчетное	эксперимент
«золь-гель» окисленный	состав	13,2	9,4	24,1	16,9	12,2	75,8	—	—
	$T_p, ^\circ\text{C}$	$13,2 \times 39$	$9,4 \times 20$	24×12	$16,9 \times 37$	$12,2 \times 73$	+33	50	51
	$T_{xp}, ^\circ\text{C}$	$-13,2 \times 70$	$-9,4 \times 50$	-24×32	$16,9 \times 1$	$12,2 \times 22$	-25	12,9	-15
«золь» остаточный	состав	12,1	8,9	16,3	24,4	16	77,7		
	$T_p, ^\circ\text{C}$	$12,1 \times 39$	$8,9 \times 20$	$16,3 \times 12$	$24,4 \times 37$	16×73	37,5	52,2	55
	$T_{xp}, ^\circ\text{C}$	$-12,1 \times 70$	$-8,9 \times 50$	$-16,3 \times 32$	+24,4	+16×22	18,5	-6,3	-6

Для того, чтобы по значениям температур размягчения и хрупкости мальтеновой части битума определить их значения для самих битумов, нужно учесть структурирующую роль асфальтенов.

Согласно литературным данным Печеного Б. Г., прирост содержания в битуме асфальтенов на каждый процент сверх 10 % повышает его температуру размягчения на 1,2 °С.

Температура хрупкости мальтеновой фракции битума равна минус 25 °С. Согласно данным А. Кадевиля, введение 1 % асфальтенов в мальтены дорожного битума повышает температуру хрупкости на 0,5 °С. В рассматриваемом окисленном битуме содержится 24,2 % альфальтенов. Следовательно, расчетная температура хрупкости битума составит 12,9 °С. Эта температура отклоняется от экспериментальной на 2,1 °С.

В приведенном в качестве примера окисленном битуме содержание асфальтенов равно 24,2 %. Следовательно, в нем содержится 14,2 % асфальтенов сверх указанных выше 10 %, что способствует повышению температуры размягчения на 17 °С по сравнению с темпе-

ратурой размягчения мальтенов (33 °С). Отсюда расчетная температура размягчения равна 50 °С. Экспериментальное ее значение – плюс 51 °С.

Приведенный здесь метод расчета температур хрупкости и размягчения на основе известного состава и соответствующих температур углеводородных групп битумов свидетельствует о прямой взаимосвязи их состава и свойств. В то же время для его практического использования необходимо углубленное изучение влияния технологии получения битума, качества используемой нефти на свойства всех групп углеводородов. Кроме того, надежный результат может быть получен при условии идентичности составов битумов, получаемых разными способами.

7.2. Жидкие дорожные битумы

Жидкие битумы – это битумы, которые вязко текут при комнатной температуре и меняют свой состав и свойства в сторону повышения их консистенции во времени.

Эти битумы используют при строительстве покрытий облегченного типа, для устройства оснований, производства холодных асфальтобетонных смесей и поверхностной обработки, обеспыливания для обработки грунтов, для ремонтных работ.

Жидкие составленные битумы являются типичными представителями компаундированных битумов. Их получают путем смешения вязких битумов марки БНД 60/90 и 90/130 с различными по температуре испарения легкими фракциями жидких нефтепродуктов. В зависимости от скорости формирования структуры и состава, а также от вида работ, в которых применяют жидкие битумы, и разжижителя они делятся на медленногустеющие (МГ) и среднегустеющие (СГ). Во многих странах используют также быстрогустеющие битумы (БГ). Разжижителем в таких битумах служит бензин.

Для получения жидких битумов подкласса СГ используют разжижители с температурой кипения больше 145 °С, 50 % которых перегоняется при температурах ниже 215 °С. Примерами таких разжижителей являются: дизельное топливо зимнее, керосин, экстракты селективной очистки масел. Среднегустеющие битумы относительно быстро меняют свои свойства после укладки слоев дорожной одежды, их состав и консистенция изменяются в сторону используемых для их приготовления вязких битумов.

Для получения жидких битумов подкласса МГ используют те же вязкие битумы, но более тяжелые разжижители, 50 % которых

перегоняется при температуре до 280 °С. К таким разжижителям относятся: мазут, летнее дизельное моторное топливо.

Существует еще один вид медленногустеющего битума. Он может быть получен как остаток при вакуумной перегонке мазута или гудрона. Такие битумы называются медленногустеющими остаточными и обозначаются маркой МГО.

В пределах каждого подкласса в зависимости от соотношения вязкого битума и разжижителя той или иной консистенции выделяют три марки жидких битумов с пределами условной вязкости: 40/70; 70/130; 130/200. Марка битума обозначает вид битума по скорости формирования структуры и свойств и пределы условной вязкости, например: СГ 40/70; МГ 40/70 и МГО 40/70. Таким образом, в исходном состоянии после приготовления битумы всех трех подклассов имеют одинаковую условную вязкость.

Условную вязкость (C_{60}^5) определяют в секундах, по времени, необходимому для истечения 50 мл жидкого битума сквозь отверстие диаметром 5 мм при температуре 60 °С. Чем больше время истечения, тем консистентнее, вязче (гуще) жидкий битум.

Также как и в отношении вязких битумов, когда в качестве условной вязкости выступает пенетрация при 25 °С, для оценки качества жидких битумов недостаточно знать только их условную вязкость по времени истечения. Относительно полное представление об их качестве и поведении во времени можно получить, определив кроме условной вязкости количество испарившегося разжижителя, температуру размягчения остатка после испарения разжижителя и температуру вспышки (табл. 7.5). Количество испарившегося разжижителя определяют как остаток после прогрева среднегустеющих битумов при температуре 100 °С в течение 3 часов, а для медленногустеющих битумов – после прогрева при температуре 110 °С в течение 5 часов. Сами по себе принятые параметры испытания свидетельствуют о том, насколько медленнее изменяют свой состав и свойства медленногустеющие битумы по сравнению со среднегустеющими. Даже при более жестких режимах испытания для медленногустеющих битумов из них испаряется меньшее количество разжижителя, чем для среднегустеющих: 8 % против 10 % для марки 40/70; 7 % против 8 % для марки 70/130; 5 % против 7 %, для наиболее вязкой марки 130/200. Естественно, с повышением условной вязкости количество испарившегося разжижителя уменьшается, поскольку для получения битума с вязкостью 130–200 с необходимо меньше всего разжижителя. Для медленногустеющих остаточных

битумов (МГО) количество испарившегося разжижителя не нормируется, так как процесс испарения очень длителен.

Таблица 7.5

Требования к жидким битумам, согласно ГОСТ 11955

Наименование показателей	Значение показателя для битумов с условной вязкостью, с								
	40/70			70/130			130/200		
	СГ	МГ	МГО	СГ	МГ	МГО	СГ	МГ	МГО
Количество испарившегося разжижителя, %, не менее	10	8	–	8	7	–	7	5	–
Температура размягчения остатка после определения количества испарившегося разжижителя, °С, не ниже	37	28	–	39	29	–	39	30	–
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	45	100	120	50	110	160	60	110	180

Температура размягчения остатка после испарения разжижителя свидетельствует о том, насколько вязче станет жидкий битум после прогрева, предназначенного, с определенной степенью допуска, имитировать условия испарения разжижителя после некоторого срока работы материала на основе такого битума в слое дорожной одежды. Поскольку количество испарившегося разжижителя из среднегустеющих битумов при более мягком режиме испытания (температура меньше на 10 °С, время прогрева меньше на 2 часа) больше, чем из медленногустеющих, то температура размягчения остатка среднегустеющих битумов почти на 10 °С выше, чем медленногустеющего. Это означает, что материал на основе среднегустеющего битума упрочнится быстрее.

Из-за наличия в жидких битумах легковоспламеняющихся разжижителей температура их вспышки существенно ниже, чем вязких битумов. В свою очередь, она ниже для среднегустеющих, чем для медленно густеющих битумов, поскольку в последних содержится более тяжелый, менее воспламеняющийся разжижитель. С ростом условной вязкости температура вспышки повышается для среднегустеющих битумов от 45 до 60 °С, а – медленногустеющих со 100 °С до 110 °С.

Принцип получения жидких битумов с разной скоростью формирования структуры может быть проиллюстрирован рис. 7.10. На нем схематически показано как влияет вязкость разжижителя на его количество при подборе составляющих жидких битумов. В качестве исходного вязкого принят битум марки БНД 60/90 с пенетрацией $80 \times 0,1$ мм, что ориентировочно соответствует вязкости 10^6 Па·с. Если в качестве разжижителя принято летнее дизельное топливо (вязкость летнего 3,5–80 сСт, зимнего – 2,5 – 40 сСт), то требуемую марку жидкого битума МГ 40/70 ($C_{60}^5 = 55$ с) можно получить при 70 % такого разжижителя. Если же принять в качестве разжижителя керосин, то ту же условную вязкость битума СГ 40/70 можно получить при 50 % разжижителя. Таким образом, повышение консистенции (вязкости) разжижителя сдвигает его расход в сторону увеличения. При этом расход разжижителя в обоих случаях (для битумов СГ и МГ) увеличивается по мере уменьшения условной вязкости.

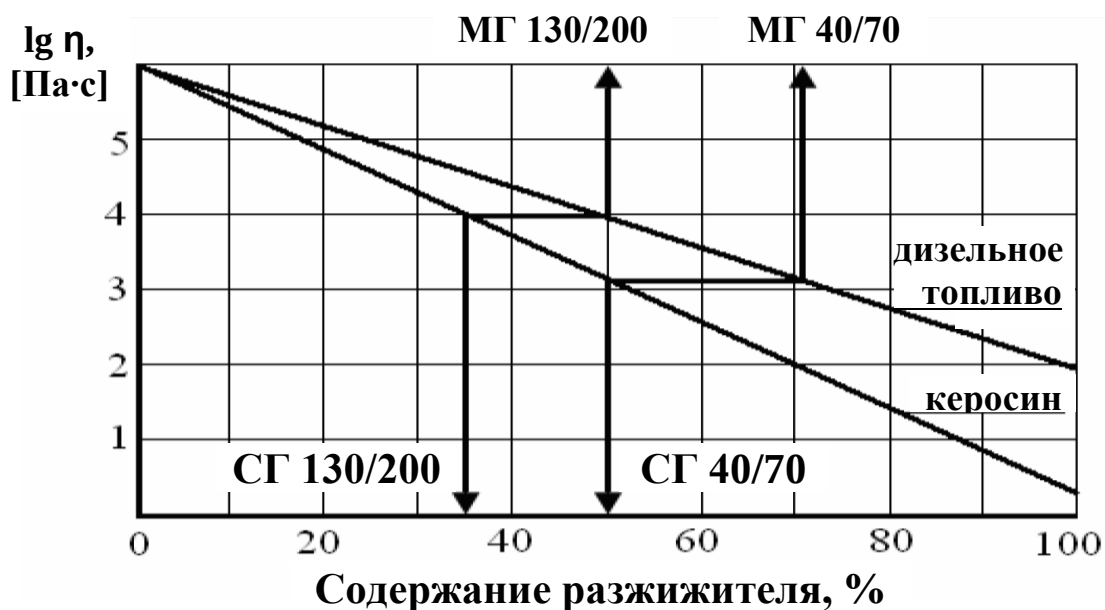


Рис. 7.10. Принцип получения жидких битумов (компаундирование) введением в вязкий битум разжижителя

Изменение консистенции, состава и свойств битумов СГ и МГ во времени иллюстрируется схематическими зависимостями, приведенными на рис. 7.11. Вяжущие, охарактеризованные в первом примере ($C_{60}^5 = 55$ с), подвергают выдерживанию в тонком слое при температуре 19–20 °С. Если измерять их вязкость через определенные промежутки времени, то можно получить зависимость перехода их в состояние, условно близкое по вязкости к исходному вязкому битуму. Из приведенной схемы становится очевидным, что битум СГ

40/70 на основе керосина достигает этого состояния за гораздо меньший промежуток времени, чем битум МГ 40/70. Это связано с гораздо меньшей испаряемостью летнего дизельного топлива и большим его количеством с переходом от марки по вязкости МГ 130/200 к марке МГ 40/70. В случае обоих разжижителей их количество и время перехода жидкого битума в состояние, близкое к исходному вязкому битуму, увеличивается с уменьшением вязкости получаемого жидкого битума.

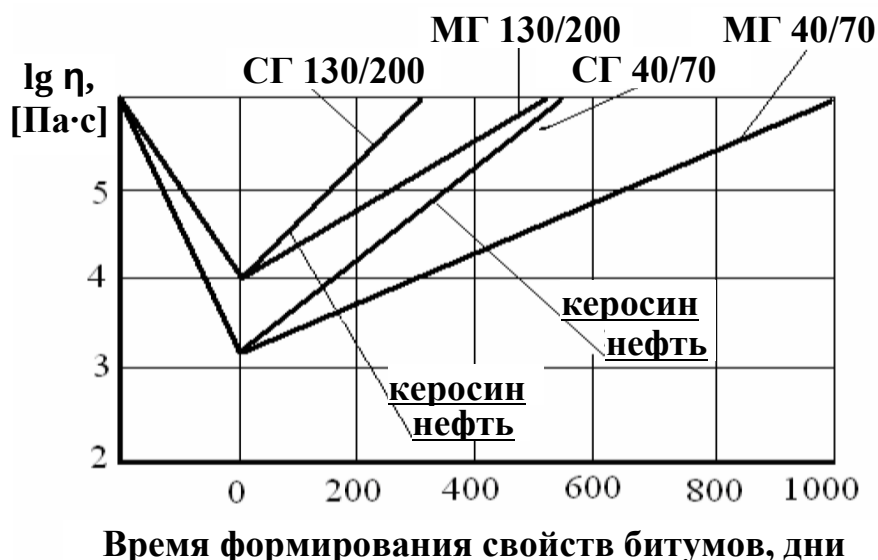


Рис. 7.11. Принцип деления жидких битумов на медленно-(МГ) и среднегустеющие (СГ)

По итогам рассмотрения состава и свойств вязких и жидких битумов можно сделать следующее заключение об их влиянии на асфальтобетоны, приготовленные из горячих смесей, – в случае вязких битумов, и асфальтобетоны, приготовленные из холодных смесей, – в случае жидких битумов. Вязкие битумы по сравнению с жидкими обеспечивают большее сцепление с поверхностью каменных материалов, а следовательно, и большую водоустойчивость асфальтобетонов (достаточно вспомнить, что время выдерживания жидких битумов при определении пассивного сцепления при температуре, близкой к 100 °С, составляет 30 мин, а жидких – 3 мин), обеспечивают большую прочность; ухудшают зимнюю трещиностойкость асфальтобетона из-за более высокой температуры хрупкости вязких битумов; обеспечивают большую устойчивость к образованию пластических деформаций летом; вызывают необходимость нагрева битума и асфальтобетонных смесей при технологических процессах до более высоких температур из-за их высокой вязкости.

Раздел 8 | РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Реология (греч. rheos – течение; logos – наука) исследует вязкие и вязкоупругие тела, механические свойства которых, в отличие от упругих тел, зависят от времени механического воздействия на них. Показатели свойств, предусмотренные стандартами, плохо отражают многообразие механического поведения битумов, поскольку они практически не учитывают его зависимость от временного фактора – скорости или частоты деформирования, уровня напряженного состояния в широком температурном диапазоне – от низких отрицательных до высоких технологических температур. Без знания этих зависимостей нельзя рассчитать мощность технологического оборудования при перекачке битума по трубам, назначить температуры нагрева битумов при производстве различных материалов на их основе, предсказать опасность накопления пластических деформаций покрытия и предупредить трещинообразование, предсказать прочность асфальтобетона при изменении скоростей движения автотранспорта, рассчитать дорожные одежды с несущими слоями, вяжущим для которых служит битум, и многое другое.

К реологическим показателям относятся вязкость, тиксотропия, релаксация напряжений, ползучесть. Прочность, когезия и модули упругости в реологии также рассматриваются в функции от времени. По этим свойствам материалы могут быть упругими (металлы), вязкими (масла, смолы), пластичными (глина). В реальном мире редко какие тела могут быть отнесены к идеально упругим, вязким или пластичным. Как правило, материалы обладают совокупностью этих свойств, находящихся в определенном соотношении в зависимости от уровня напряженного состояния, а для термопластичных материалов и от температуры. Битумы являются ярким представителем вязкоупругих тел, степень вязкости и упругости которых зависит от температуры.

Вязкость – это сопротивление слоев жидкости перемещению друг относительно друга на межмолекулярном уровне. Для практически идеальных жидкостей ее определяют по уравнению Ньютона

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (8.1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па;

η – вязкость, Па·с;

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹.

В координатах напряжение сдвига – скорость сдвига уравнению Ньютона отвечает прямолинейная зависимость, а в координатах вязкость-скорость сдвига вязкость остается постоянной.

Вязкость определяют в специальных ротационных вискозиметрах, в которых изучаемый материал, в данном случае битум, находится в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами (рис. 8.1). Когда внутренний цилиндр (ротор) вращают, усилие передается через слой битума на внешний цилиндр. Внешний цилиндр удерживается силоизмерителем.

После достижения равновесия между прочностью слоя битума и сопротивлением силоизмерителя внешний цилиндр перестает вращаться, а внутренний цилиндр продолжает вращаться в слое битума. Сопротивление битума вращению переводят в напряжение и, зная заданную скорость сдвига (число оборотов в единицу времени), вычисляют вязкость.

Вязкость битумов при достаточно высоких температурах может быть определена с помощью капиллярных вискозиметров, в которых битум выдавливается через капилляры разных диаметров и длины (рис. 8.2). Зная давление, под действием которого битум вытекает, и количество вытекаемого битума, вычисляют напряжение сдвига его слоев в капиллярах, а по расходу битума за единицу времени определяют скорость сдвига. По этим данным рассчитывают вязкость.

Упругость – это способность тела (материала) под действием нагружения мгновенно развиваться, а после его прекращения также мгновенно восстанавливать деформацию, возвращаясь в исходное состояние. Степень упругости оценивают по модулю упругости, который определяют по (8.2). Модуль упругости материала может быть определен при различных схемах напряженного состояния: сжатии, растяжении, изгибе, сдвиге. Значение модуля упругости (E) рассчитывают по закону Гука, связывающему напряжения (σ в Па) с относительными деформациями (ε) посредством модуля упругости

$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (8.2)$$

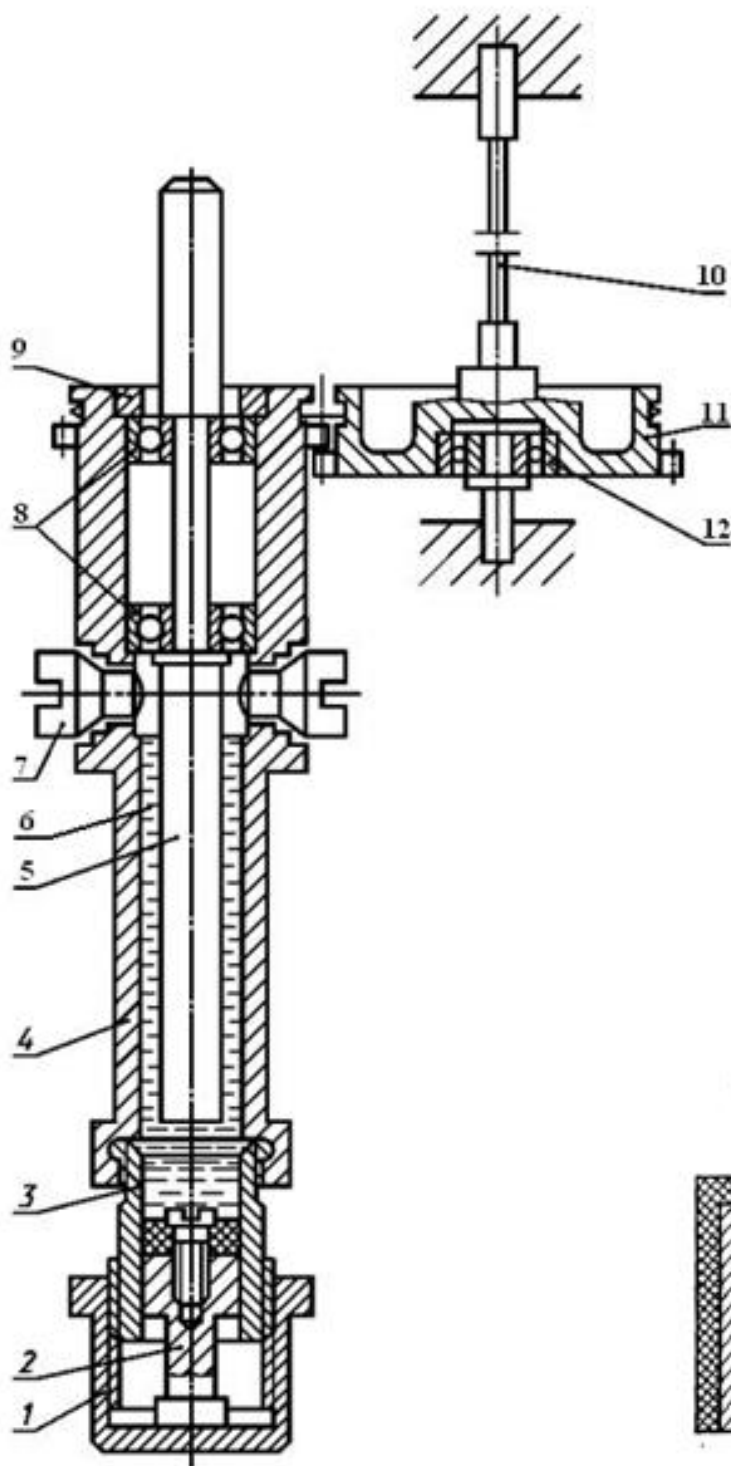


Рис. 8.1. Ротационный вискозиметр ПВР-1: 1 – колпачок; 2 – поршень для выдавливания битума в рабочий зазор; 3 – цилиндр заправочный; 4 – внешний цилиндр; 5 – внутренний цилиндр; 6 – битум; 7 – заглушки; 8, 12 – подшипники прецизионные; 9 – гайка; 10 – торсион; 11 – лимб измерительный

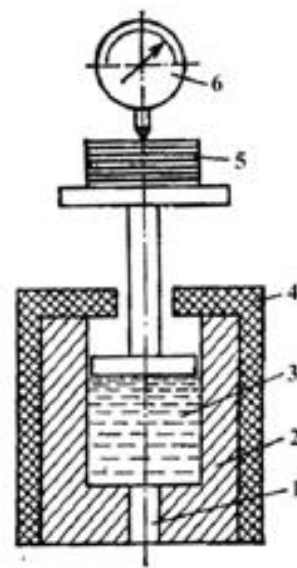


Рис. 8.2. Схема грузового капиллярного вискозиметра: 1 – капилляр; 2 – резервуар; 3 – образец; 4 – термостат; 5 – груз; 6 – измеритель перемещения

Различие между законом Гука и уравнением Ньютона состоит в том, что в последнем вместо деформации используется скорость деформации. Это принципиально важно, поскольку скорость отражает фактор времени

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma} / t,$$

где $\dot{\gamma}$ – деформация,
 t – время.

Пластичность – это способность тела, после достижения при нагружении некоторого предельного напряжения, развивать пластические (необратимые) деформации, которые не восстанавливаются после снятия напряжений. Мерой пластичности является напряжение, выше которого развиваются такие деформации. Как правило, она определяется в размерности напряжений (Па).

Релаксация напряжений – это свойство тела (материала) к снижению уровня напряжения во времени после достижения им определенного уровня деформирования, т.е. при $\varepsilon = \text{const}$. Скорость релаксации напряжений оценивается временем релаксации Θ_p , за которое напряжение, возникшее в материале после его деформирования, уменьшается в $\sim 2,72$ раза (рис. 8.3). Согласно реологической модели Максвелла время релаксации представляет собой отношение

$$\Theta_p = \frac{\eta}{E}. \quad (8.3)$$

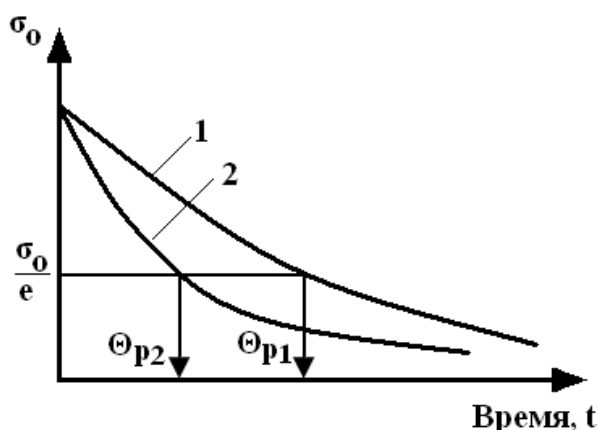


Рис. 8.3. Релаксация напряжений битумов разных марок:
 1 – БНД 40/60; 2 – БНД 130/200

На самом деле материалы, особенно битум, обладают набором различных по размерам и потенциальной энергии элементов, каждому из которых присущи свои времена релаксации, от очень малых до очень больших. Следовательно, битум обладает спектром (набором) времени релаксации.

Ползучесть – это способность битума к развитию необратимых деформаций (течению) во времени под действием постоянного напряжения, т.е. при $\sigma = \text{const}$. Жидкие дорожные битумы текут под собственной массой через очень малое отверстие. Вязкие дорожные битумы теряют форму под собственной массой и текут очень медленно (рис. 8.4).

Природные высоковязкие битумы текут так медленно, что их течение практически невозможно наблюдать визуально. Например, в одном из австралийских университетов твердый природный битум помещен в сосуд, подобный песчаным часам, с отверстием в переходной области диаметром 0,94 см. Капля такого битума падает 1 раз в 7 лет (рис. 8.5).

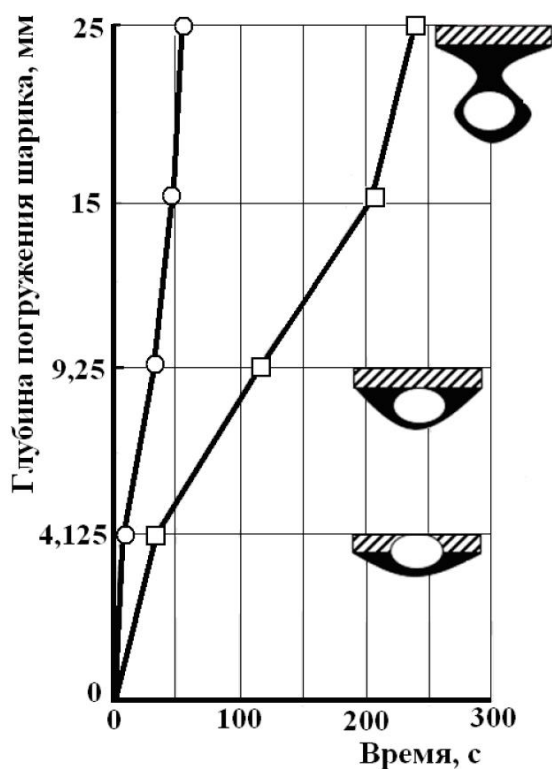


Рис. 8.4. Погружение шарика во времени при испытаниях в приборе «Кольцо и шар» чистого битума БНД 90/130 (○) и модифицированного 6 % полимера СБС (□) при температуре 45 °С



Рис. 8.5. Природный битум

Реологические испытания позволяют установить величины названных выше характеристик и их изменение от времени (или скорости) и температуры для битумов разных марок и структурных типов. Наиболее информативным и чувствительным к структуре и состоянию битума показателем является вязкость, которая под влиянием увеличивающегося напряжения или скорости сдвига изменяется по зависимости, приведенной на рис. 8.6. Эта несколько идеализированная зависимость называется полной реологической кривой. На ней обнаруживается три участка. Первый участок (I) – участок наибольшей постоянной вязкости отвечает неразрушенной структуре битума ($\eta_{\text{нн}}$). Это означает, что деформирование осуществляется так медленно (с малой скоростью сдвига) или с таким малым напряжением, что интенсивность процессов разрушения и восстановления структуры одинаковы. Третий участок (III) отвечает области предельно разрушенной структуры ($\eta_{\text{рс}}$), когда процессы разрушения мицелл, ассоциатов асфальтенов в битуме гораздо интенсивнее, чем процессы восстановления. Вязкость, которая отвечает этому участку, называется вязкостью предельно разрушенной структуры. Переходному участку (II) отвечают промежуточные скорости. Отношение вязкости неразрушенной к вязкости разрушенной структуры уменьшается по мере того, как скорость разрушения (деформирования) превышает скорость восстановления структуры. Вязкость, отвечающая переходному участку, называется эффективной ($\eta_{\text{э}}$).

Деформирование битума во времени с постоянной скоростью приводит к нарастанию в нем напряжений, что обусловлено сопротивлением его структуры разрушению. При этом развитие напряжений зависит от скорости деформирования. При очень малых скоростях напряжение линейно нарастает и выходит непостоянное значение (рис. 8.7). С ростом скорости сдвига сопротивление сдвигу битумов типа «золь» с удаленными друг от друга асфальтевыми комплексами нарастает по плавной кривой, выходящей на плато. Для битумов типа «гель» со структурой ассоциированных в агрегаты асфальтенов и их комплексов повышение скоростей деформирования сопровождается переходом напряжения через максимум, после прохождения которого оно выходит на установившееся течение. Этот максимум называется пределом сдвиговой прочности не только битумов, но всех дисперсных систем, т.е. систем, состоящих из

мельчайших частиц, распределенных в жидкой среде. Такими частицами в битумах типа «гель» являются асфальтены и их комплексы, находящиеся в масляно-смолистой (мальтеновой) среде. Следовательно, битумы типа «гель» неустойчивы, их структура разрушается при деформировании. Это одна из причин, из-за которой они непригодны для дорожных асфальтобетонов.

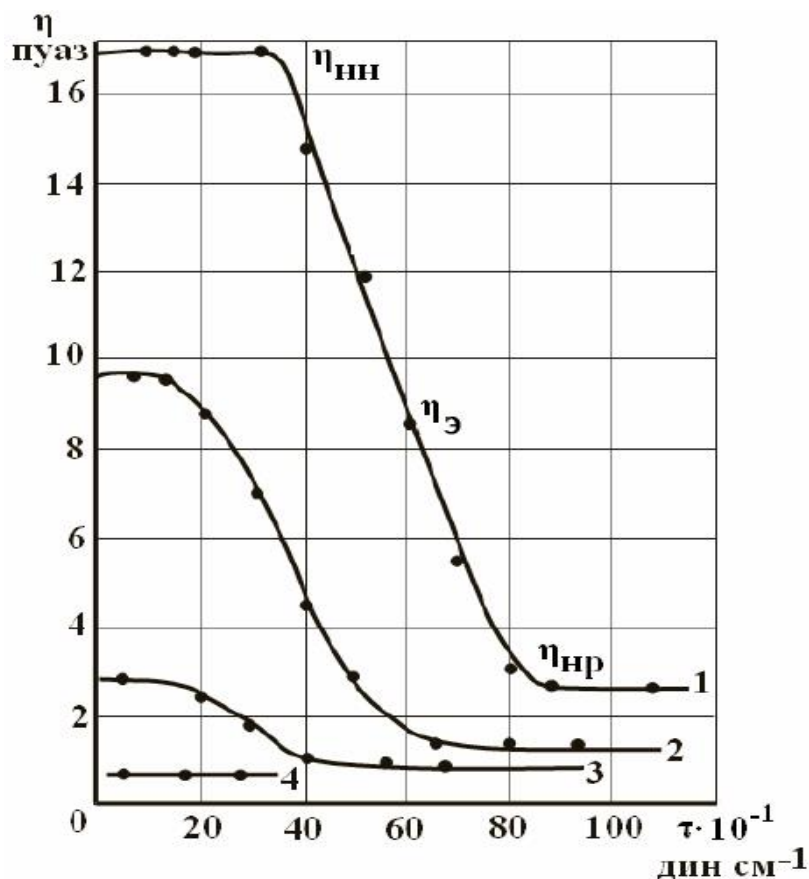


Рис. 8.6. Полная реологическая кривая твердого битума: $\eta_{\text{нн}}$ – наибольшая вязкость неразрушенной структуры; $\eta_{\text{нр}}$ – наименьшая вязкость разрушенной структуры; $\eta_{\text{э}}$ – эффективная переменная вязкость, отвечающая разному уровню разрушения структуры при температурах: 1 – 150 °C; 2 – 160 °C; 3 – 170 °C; 4 – 180 °C (по Н. В. Михайлову)

По участкам установившегося течения (рис. 8.7) можно построить зависимость вязкости от скорости сдвига (рис. 8.8) для битумов трех структурных типов. Они свидетельствуют о том, что битумы типа «гель» только при очень низких скоростях деформирования, пока их структура не разрушена, обладают очень большой вязкостью: более чем в 100 раз превышающей вязкость битумов типа «золь». При больших скоростях, приближающихся к реальным,

вязкость резко падает (рис. 8.8). При скорости сдвига, равной 1 с^{-1} , вязкость битума типа «гель» в 4 раза меньше, чем вязкость битума типа «золь» с той же пенетрацией. Это еще раз свидетельствует о том, что для практических целей, в частности, для обеспечения стабильности и высокой прочности асфальтобетонов при положительных температурах воздуха при равных значениях пенетрации более предпочтительны битумы типа «золь» или, по крайней мере, битумы типа «золь-гель».

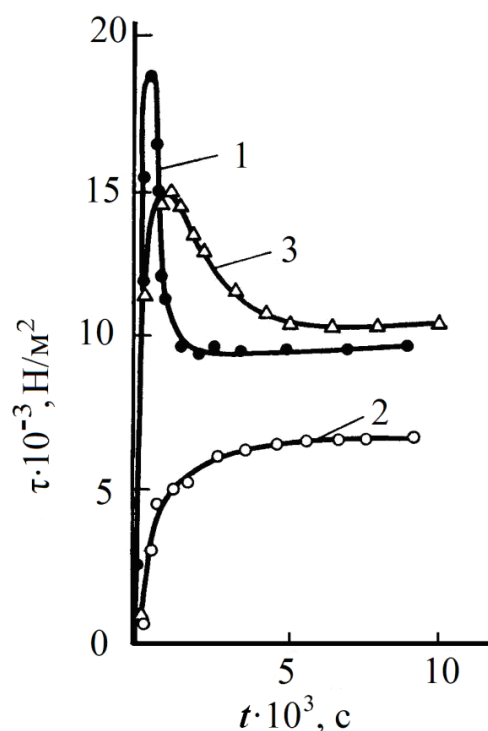


Рис. 8.7. Кинетика выхода напряжений сдвига на установившийся режим течения при 25° и скорости сдвига $1,0 \text{ с}^{-1}$ битумов структурного типа: 1 – «гель», 2 – «золь», 3 – «золь-гель»

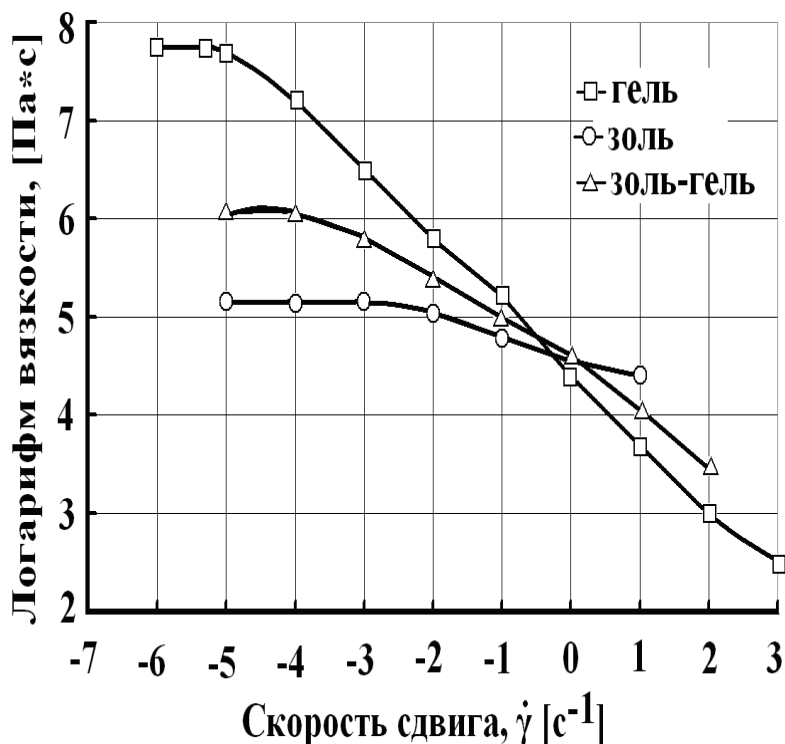


Рис. 8.8. Зависимости вязкости от скорости сдвига битумов равной пенетрации со структурой типа: □ – «гель»; ○ – «золь»; △ – «золь-гель»

Тиксотропия – проявление дисперсными системами способности к разрушению структуры при наложении на их стационарный поток вибрационных воздействий, что сопровождается снижением сопротивления сдвигу, и восстановлению структуры, сопровождающейся повышением сопротивления потока сдвига при снятии этого воздействия. Зависимости, приведенные на рис. 8.9, показывают, что

битумы типа «золь» из-за малого содержания асфальтенов и определяющей роли в формировании структуры и свойств смолисто-масляной (мальтеновой) среды обладают низким уровнем тиксотропии и неоднородности структуры, тогда как битумы типа «гель» обладают в этом отношении признаками неоднородных, неустойчивых систем. Для битумов типа «гель» напряжение сдвига стационарного потока, на который накладывается вибрация, снижается более чем на порядок (более чем в 10 раз), тогда как битумов типа «золь» – около двух раз.

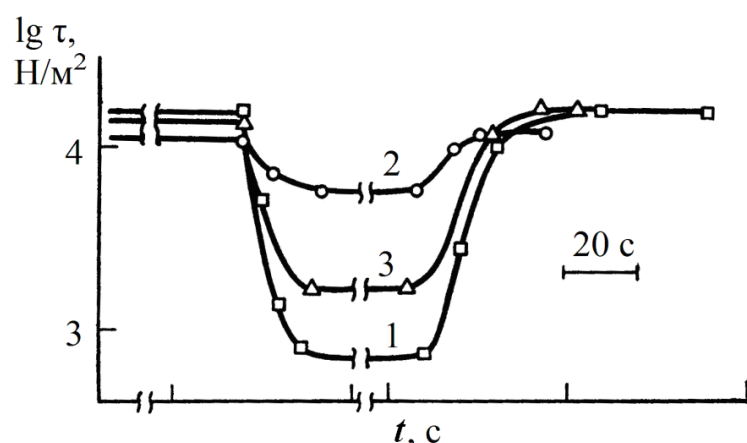


Рис. 8.9. Зависимость напряжения сдвига от времени t при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянной скорости сдвига $0,19\text{ с}^{-1}$ в условиях наложения и снятия осциллирующего сдвига с частотой 50 цикл/с и амплитудой деформации 0,132.

Цифры у кривых отвечают типу битума

Отклонение битумов от ньютоновского течения, которое характеризуется нарушением прямой пропорциональности между напряжением и скоростью деформирования в области эффективной вязкости, называется аномалией вязкости и характеризуется коэффициентом аномалии. Для учета аномалии вязкости в уравнение Ньютона вводят показатель аномалии (c) и оно приобретает вид

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^c \quad (8.4)$$

Для идеальной жидкости $c = 1$. Чем больше отклонение от линейной зависимости, тем меньше значение c .

Из данных табл. 8.1 следует, что определяющую роль в отклонении от закона Ньютона играет содержание асфальтенов. Причем это характерно для всех битумов, но в наибольшей мере это присуще

битумам типа «гель». При температуре 25 °С у битума типа «гель» с 20 % асфальтенов и пенетрацией 82×0,1 мм коэффициент аномалии вязкости равен 0,35; у битума типа «золь-гель» той же пенетрации и содержанием асфальтенов 15 % – 0,58; у битумов типа «золь» с 7,4 % асфальтенов – 0,83, остаточного битума близкой пенетрации – 0,85. Такая же тенденция сохраняется при переходе от битума с низкой пенетрацией к битумам менее вязким с большей пенетрацией – степень аномального поведения уменьшается. При этом содержание асфальтенов в таком пенетрационном ряду уменьшается от 20,1 % до 12,9 %. Уровень коэффициентов аномалии вязкости всех битумов с ростом температуры становится более высоким, а их течение все более приближающимся к ньютоновскому. Это физически оправдано, так как при повышении температуры расстояние между структурными элементами битумов (асфальтенами и их ассоциатами) увеличивается, взаимодействие между ними уменьшается, степень разрушения структуры снижается, вязкость падает.

Таблица 8.1

**Влияние типа и марки битума на аномалию его течения (с)
и деформирования (1-К) на изменение
вязкости и модулей упругости при сдвиге**

Коэффициенты отклонения от уравнений	Значение коэффициентов аномалий для битумов							
	типов				марок БНД			
	«гель»	«золь-гель»	«золь»	«золь-гель» Д*	40/60	60/90	90/130	130/200
Ньютона «с»	0,35	0,58	0,85	0,85	0,77	0,58	0,68	0,77
Гука (1-К)	0,28	0,50	0,9	0,9	0,75	0,80	0,85	0,90
Коэффициент стандартных свойств K_{std}	2,9	0,13	0,07	0,035	0,19	0,11	0,08	0,07

* Д – дистилляционный (остаточный); остальные – окисленные; пенетрация всех битумов близка к 80×0,1 мм.

Аналогичная аномалия по отношению к закону Гука наблюдается и в случае определения модулей упругости при деформировании с нарастанием амплитуд и напряжений (табл. 8.1).

Когезия – это сцепление молекул и составляющих битум групп углеводородов под действием сил притяжений, обеспечивающее его сопротивление сдвиговому или растягивающему напряжению.

Когезию битума чаще всего определяют испытанием на одноплоскостной сдвиг тонкого слоя битума (рис. 8.10). Показателем когезии является предельное напряжение, при котором размещенный между двумя подложками слой битума разрывается. Показатель когезии (Па) определяется как частное от деления приложенного максимального усилия к начальной площади образца битума.

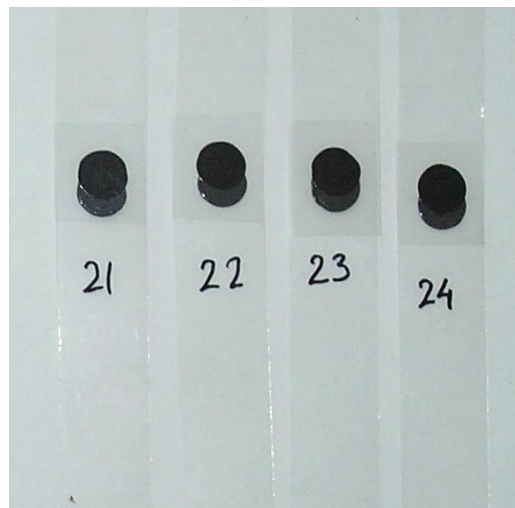


Рис. 8.10. Общий вид когезиометра «ХНАДУ – Дор’якість» и образцы после испытания на сдвиг по схеме «плоскость-плоскость»

Когезия является термочувствительной прочностной характеристикой битума. Ее значение зависит от температуры испытания (рис. 8.11). При положительных температурах она минимальна, с понижением температуры до некоторого предела она увеличивается, достигая максимума, после чего уменьшается. Температуру, отвечающую максимуму когезии, называют температурой механического стеклования (T_c^M). Уменьшение когезии при понижении температуры испытания ниже (T_c^M) связано с возникновением в битумном слое температурных напряжений, разрывающих межмолекулярные и внутримолекулярные связи. Повышение же температуры испытания выше T_c^M снижает когезию за счет увеличения межмолекулярных расстояний, сопровождающегося уменьшением сил притяжения, в результате чего битум переходит в жидкое состояние.

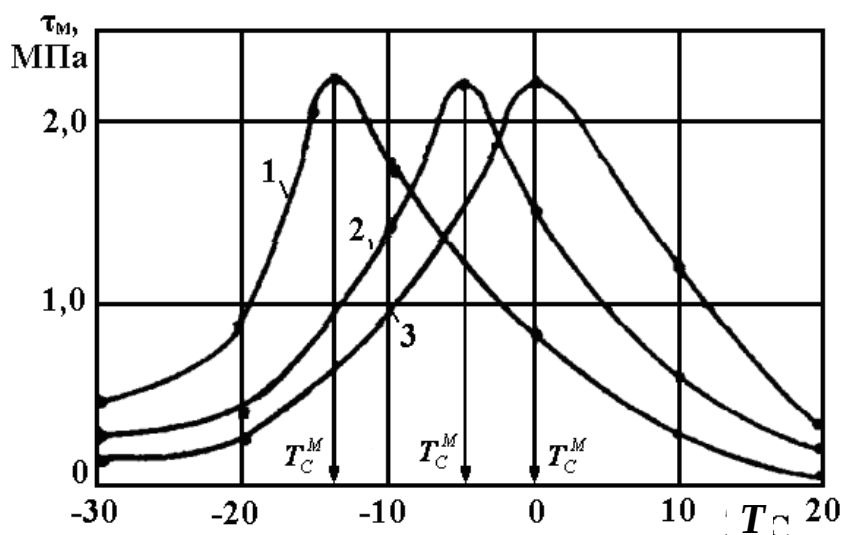


Рис. 8.11. Температурная зависимость когезионной прочности и температуры механического стеклования (T_c^M) битума БНД 60/90 при скоростях деформирования: 1 – $0,083 \text{ с}^{-1}$, 2 – $1,0 \text{ с}^{-1}$, 3 – 10 с^{-1}

Значение температуры стеклования как границы между хрупким и вязкотекучим состоянием битума зависит от скорости деформирования слоя. С ростом скорости деформирования температура стеклования смещается в область повышенных температур и наоборот. Это связано с тем, что при высоких скоростях сдвига релаксация напряжений происходит в меньшей степени, чем при низких скоростях. Следовательно, при высоких скоростях движения или ударных нагрузках битум может вести себя как хрупкое тело и, соответственно, интенсивнее разрушается. Увеличение скорости сдвига в 10 раз понижает T_c^M битума на 5–6 °С.

Температура механического стеклования является аналогом температуры физического стеклования термопластичных тел, прежде всего полимеров. Температура стеклования (T_c) – это температура, при которой битум (или полимер) переходит при охлаждении из вязкотекучего (жидкого) состояния в стеклообразное, при котором его вязкость достигает $10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Значение T_c зависит от скорости охлаждения, подобно тому, как T_c^M зависят от скорости деформирования образца. С увеличением скорости нагрева T_c понижается. Температуру стеклования определяют по зоне температурной зависимости удельного объема битума (или полимера), в которой коэффициент объемного расширения изменяется (рис. 8.12). Переход в застеклованное состояние объясняется тем, что при понижении

температуры снижается интенсивность теплового движения молекул жидкости и, тем более, входящих в нее, в случае с битумом, комплексов и агрегатов. При этом образуются прочные узлы и сетки, расположенные на гораздо меньшем расстоянии друг от друга, чем при температуре, превышающей T_c . Доля свободного объема как разности между реальным объемом тела при такой температуре и суммарным объемом плотноупакованных молекул в системе уменьшается до критического $0,025 \pm 0,003$. Время релаксации повышается от долей секунды в жидком состоянии, до десятков лет – в застеклованном.

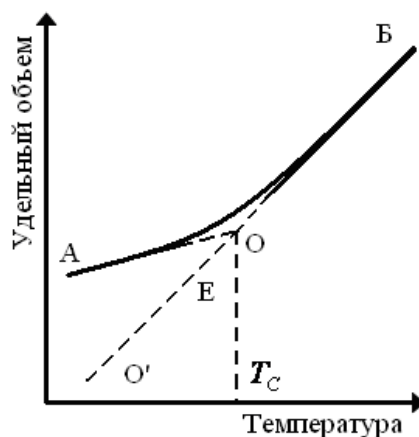


Рис. 8.12. Определение температуры стеклования по температурной зависимости удельного объема

Это касается тех участков зависимостей, которые относятся к температурам, превышающим температуру стеклования сравниваемых битумов. Сами температуры стеклования по мере повышения пенетрации смещаются в область низких температур, подобно тому, как это происходит с температурами хрупкости. Температуры хрупкости и механического стеклования соответственно равны для приведенных в табл. 8.2 зависимостей.

Приведенные для сравнения T_c^M и $T_{хр}$ справедливы лишь для принятых в эксперименте условий испытания – изгиба пластины по Фраасу, с нанесенной на нее пленкой битума, со скоростью $1,5 \times 10^{-3}$ 1/с, и сдвигом слоя битума со скоростью сдвига 1 с^{-1} . Как было показано ранее, с каждым изменением скорости сдвига в 10 раз T_c^M смещается в сторону понижения или повышения на $5 - 6 \text{ } ^\circ\text{C}$. Учитывая это, можно найти скорость, при которой обе температуры будут близки.

Таблица 8.2

**Температуры стеклования механического стеклования
и хрупкости битумов разной вязкости**

Температура	Значения температур $T_{хр}$ и T_c^M в °С для битумов с пенетрацией (0,1 мм)			
	52	67	113	232
Хрупкости	-20	-23	-26	-30
Механического стеклования	-4	-7	-12	-17

Что касается ниспадающих зависимостей когезии при температурах, которые ниже температур механического стеклования, то картина существенно меняется. При температуре минус 20 °С наибольшая когезия отвечает битуму с пенетрацией 232×0,1 мм, а наименьшая – битуму с пенетрацией 52×0,1 мм. Таким образом, более трещиностойким в зимнее время года будет маловязкий битум, а более устойчивым к развитию пластических деформаций летом – битум с низкой пенетрацией.

Когезия битумов разных структурных типов с изменением температуры при одинаковой скорости сдвига изменяется по принципиально подобным зависимостям (рис. 8.13).

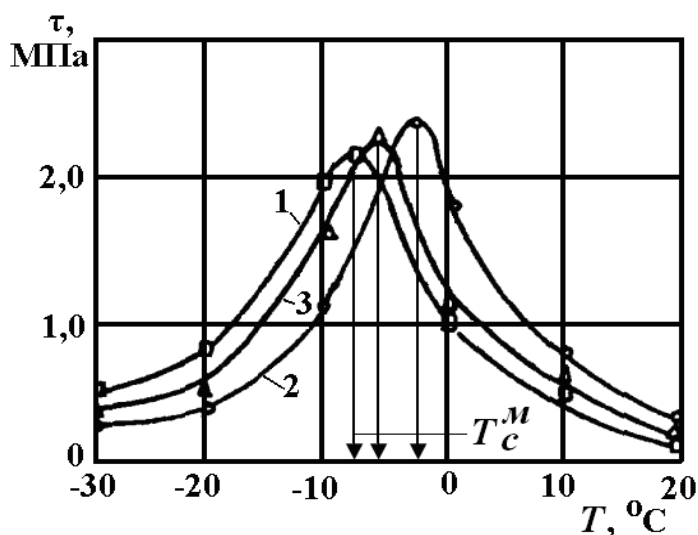


Рис. 8.13. Температурная зависимость когезионной прочности и температуры механического стеклования (T_c^M) битумов со структурой типа: 1 – гель; 2 – золь; 3 – золь-гель

Однако абсолютные величины их T_c^M и когезии различаются. Когезия битумов типа «гель» ниже, чем T_c^M , но меньше, чем битумов

типов «золь-гель» и «золь». А в области температур ниже T_c^M , наоборот меньше. При этом сама температура механического стеклования битумов типа «гель» ниже, чем T_c^M битумов типа «золь-гель» и «золь», что хорошо согласуется с температурами их хрупкости. Такие особенности температурных зависимостей когезии битумов трех структурных типов обусловлены тем, что в битумах типа «гель» гораздо больше масел, чем в битумах двух других типов. Масла как наиболее низкомолекулярные и жидкие составляющие битумов понижают их когезию при температурах выше T_c^M . В тоже время масла, обладая, согласно А. Кадевилю, низкой температурой стеклования (минус 45–68 °С), понижают температуру стеклования битумов типа «гель» по отношению к битумам «золь-гель» и «золь», у которых больше смол, имеющих более высокую (около 90 °С) температуру стеклования.

Понижение консистенции битума (повышение его пенетрации), сопровождается снижением когезии при равной температуре и скорости испытания, что объясняется прямой взаимосвязью пенетрации и когезии. При этом температуры T_c^M смещаются в сторону меньшего их значения, подобно тому, как изменяются в таком случае температуры хрупкости (табл. 8.2).

Температурные зависимости когезии и растяжимости по своим очертаниям подобны зависимостям (рис. 7.7). Наличие на зависимостях растяжимости максимумов связано с определяющей ролью масел и смол в ее формировании. Битумы с большим содержанием смол обладают большей растяжимостью и когезией при температурах превышающих T_c^M . Кроме того, температура максимальной когезии непосредственно связана с температурой размягчения и хрупкости битумов. Как показано в главе 7, зная температуру хрупкости и температуру размягчения, можно определить температуру максимума растяжимости, а зная температуру максимума растяжимости и температуру размягчения, можно определить температуру хрупкости битума. Естественно, получаемые в этом случае значения критических температур могут несколько отличаться от установленных экспериментально.

Модули упругости битумов на сдвиг, определяемые при динамическом воздействии, подобно зависимостям вязкости от величины

напряжения сдвига, сильно зависят от амплитуды деформации. При этом модули упругости битумов типа «гель» в большей степени уменьшаются при увеличении амплитуды деформирования, чем модули битумов типа «золь» (рис. 8.14).

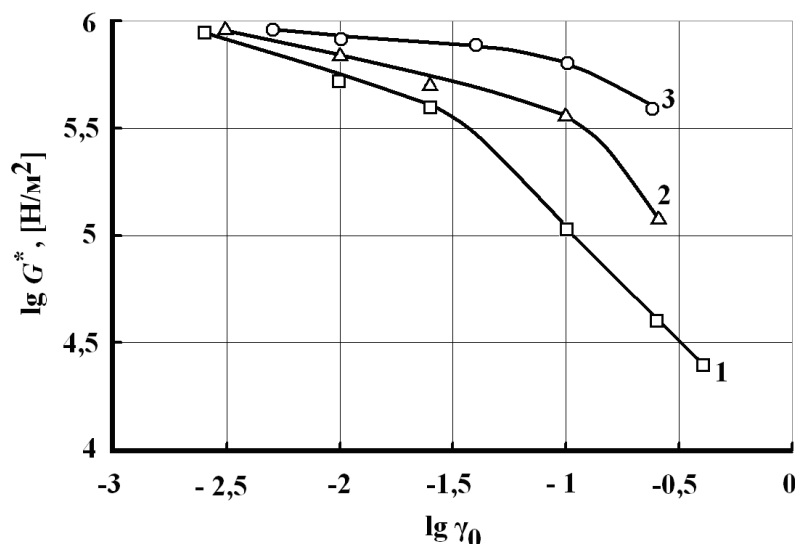


Рис. 8.14. Зависимость комплексного модуля сдвига (G^*) от амплитуды деформации при частоте 10 Гц битумов со структурным типом: 1 – гель, 2 – золь-гель, 3 – золь

Наклон зависимостей модулей упругости от амплитуды деформации битумов типа «гель» существенно больше, чем модулей битумов типа «золь», что свидетельствует о большем приближении последних к ньютоновским жидкостям. Увеличение амплитуды деформации приводит к уменьшению модуля упругости, т.е. к нарушению линейного деформирования битума, описываемого законом Гука. Коэффициент нелинейного изменения модуля при увеличении амплитуды деформации уменьшается с переходом от битумов типа «гель» (кривая 1) к битумам типа «золь» (кривая 3), а также с уменьшением вязкости битумов (табл. 8.1).

Знание частотных (временных) зависимостей модулей упругости битумов при фиксированных температурах имеет большое практическое значение, поскольку битум в составе асфальтобетона подвергается транспортным нагрузкам, действующим за разные промежутки: от долей секунды (0,01) и меньше при скорости более 70 км/час до тысяч и более секунд на стоянках или пересечениях. Такие зависимости (рис. 8.15) свидетельствуют о том, что битумы типа «гель» в области очень низких частот обладают большими

модулями сдвига, чем битумы типа «золь» равной пенетрации. Эта область отвечает времени нагружения в пределах от $1,5 \cdot 10^{-7}$ Гц до 10 Гц, а затем модуль упругости битума типа «золь» становится большим.

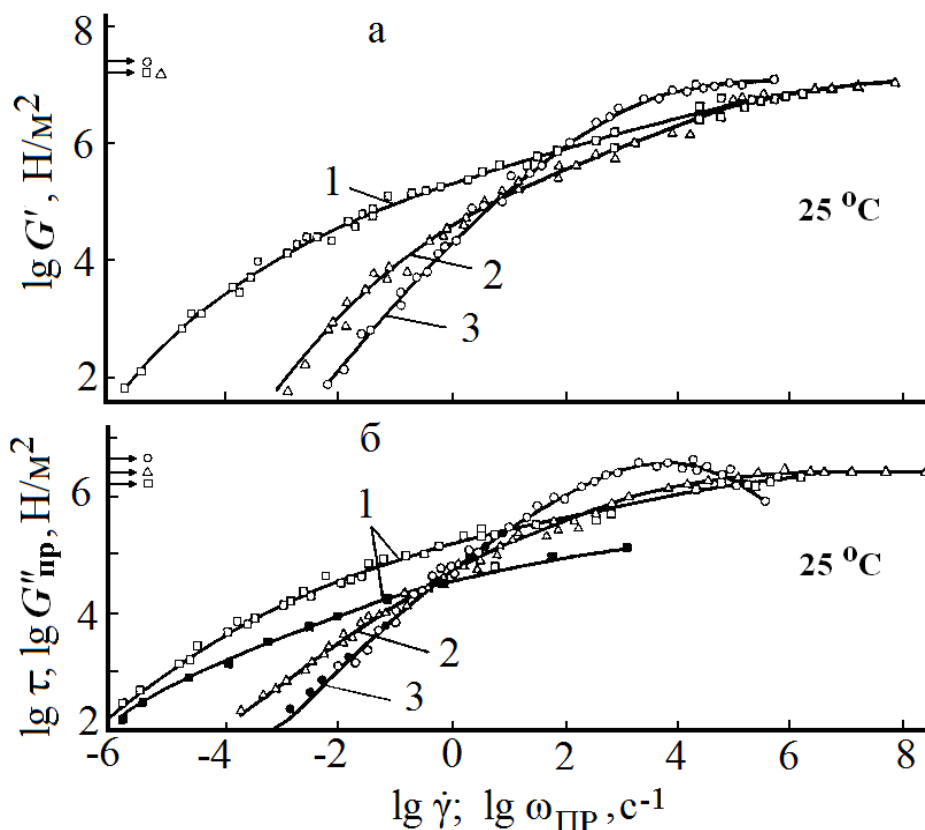


Рис. 8.15. Зависимость приведенных модулей накопления $G'_{пр}$ (а) и потерь $G''_{пр}$ (б) от приведенной частоты в линейной области деформирования (светлые значки) и напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (темные значки):
1, 2 и 3 – соответственно битумы первого, третьего и второго структурно-реологического типов. Температура приведения 25°C

Таким образом, в области реальных транспортных воздействий битум типа «золь» является более устойчивым, чем битум типа «гель». Больше того, в случае превышения нагрузки (деформации) сверх нормативной нарушается линейное поведение. Значение модуля упругости битума типа «гель» уже при времени действия нагрузки 10 Гц может снизиться в 3–7 раз по сравнению с областью линейного поведения. Принимая во внимание взаимосвязь модулей упругости битума и асфальтобетона на его основе, следует ожидать существенного снижения несущей способности дорожной одежды нежесткого типа.

Для прогнозирования реологического поведения и свойств битумов нужно определить принадлежность конкретно применяемого на производстве битума к тому или иному структурному типу. Для этого существует несколько показателей. Как уже было показано в подразделе 7.1, наиболее простым из показателей является индекс пенетрации (IP), характеризующий температурную чувствительность битумов по глубине проникания иглы. Этот показатель для дорожных битумов может изменяться от $-2,0$ до $+2,0$. Считают, что битумы с (IP) меньше $-1,0$ могут быть отнесены к типу «золь», с индексом пенетрации больше $+1,0$ – типу «гель», а битумы с индексом пенетрации от $-1,0$ до $+1,0$ – к промежуточному типу «золь-гель».

Объективными являются показатели структурного типа Р. Н. Тракслера и К. Гастеля, основанные на учете группового состава битума. Они характеризуют коллоидную нестабильность битума, т.е. неоднородность и неустойчивость его состава и свойств во времени. Было предложено несколько вариантов этого показателя. Наиболее приемлемым является показатель, основанный на соотношении суммы асфальтенов (A), парафиновых насыщенных ($ПУ$) и парафино-нафтеновых углеводородов ($ПНУ$) с одной стороны, к сумме ароматических углеводородов ($AУ$), пластифицирующих асфальтены, и смол (C) с другой

$$I_{\text{кн}} = \frac{A + НУ + ПНУ}{AУ + C}. \quad (8.5)$$

Очевидно, что экспериментальное определение группового состава битума является сложным и трудоемким, а в производственных лабораториях практически невозможным. Исходя из этого, автором, на основе статистических сопоставлений группового состава и свойств многих десятков битумов, была установлена тесная взаимосвязь между значениями коэффициента коллоидной нестабильности и коэффициентом ($K_{\text{стд}}$), который учитывает значение показателей, предусмотренных стандартом: температуры размягчения, температуры, отвечающей пенетрации $800 \times 0,1$ (температуры размягчения для битумов с растяжимостью более 70 см), температуры хрупкости ($T_{\text{хр}}$) и растяжимости (D) при 25°C

$$K_{\text{стд}} = \frac{(T_p - T_{\text{хр}}) \cdot L}{25 \cdot D}, \quad (8.6)$$

где L – длина (3 см) шейки стандартной формы «восьмерки»;

25 – температура определения растяжимости в °С.

С учетом этой взаимосвязи установлены границы показателя стандартных свойств, которые разграничивают битумы разных структурных типов. Битумы с $K_{\text{стд}} > 0,13$ относятся к типу «гель», битумы с $K_{\text{стд}} < 0,08$ являются системами типа «золь», а битумы промежуточного типа являются системами типа «золь-гель». Накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют о принципиальном отличии реологических и технических свойств битумов, отнесенных по значениям $K_{\text{стд}}$ к разным типам.

Сравнительная характеристика технических и реологических показателей свойств битумов трех структурных типов приведена в сводной табл. 8.3.

Таблица 8.3

Свойства битумов разных структурных типов

Состав и свойства вязких битумов	Тип структуры битума при одинаковой пенетрации		
	«гель» $K_{\text{стд}} > 0,13$	«золь» $K_{\text{стд}} < 0,08$	переходный «золь-гель», «гель-золь» $K_{\text{стд}} = 0,08-0,13$
1	2	3	4
Асфальтенов	много	мало	обладают промежуточными составом и свойствами
Смол	мало	много	
Масел ароматических	мало	много	
Масел парафинонафтеновых	много	мало	
Истинная вязкость неразрушенной структуры при 25 °С	в 10–100 раз больше, чем у битумов типа «золь»	в 10–100 раз меньше, чем у битумов типа «гель»	
Зависимость вязкости от скорости сдвига	очень сильная	слабая	

1	2	3	4
Предел сдвиговой прочности	большой	малый	обладают промежуточными составом и свойствами
Температурная зависимость вязкости при одинаковых скоростях деформирования	меньшая	большая	
Тиксотропные свойства	ярко выражены	слабо выражены	
Когезия	меньше	больше	
Амплитудная чувствительность модуля упругости	сильная	слабая	
Температурная и частотная зависимости модулей упругости	пологие	крутые	
Растяжимость при: 25 °С 0 °С	низкая значительная	большая низкая	
Температура размягчения	высокая	низкая	
Температура хрупкости	низкая	высокая	
Интервал пластичности	широкий	узкий	
Индекс пенетрации	большой	малый	
Устойчивость к старению	низкая	высокая	
Температура вспышки	меньшая	большая	

Из нее следует, что битумы типа «золь» практически по всем показателям превосходят битумы типа «гель». Преимущество последних по температурам размягчения и хрупкости не могут компенсировать присущих им других недостатков.

Раздел 9 | СТАРЕНИЕ БИТУМОВ

Старение битумов – это необратимое изменение их группового состава, структуры и свойств под действием различных факторов во времени. Оно приводит к потере материалами на его основе комплекса эксплуатационных свойств.

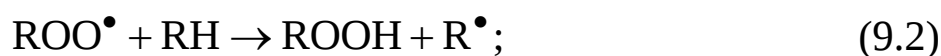
Старение происходит в две стадии. Первая – технологическая, когда битум в объеме или тонких пленках подвергается действию высоких температур. Это происходит при транспортировке битумов – загрузке на НПЗ в битумные цистерны, перевозке, выгрузке в битумохранилищах; в процессе приготовления битумоминеральных смесей – разогрев при высоких температурах, перекачка по трубопроводам в смесительную установку, перемешивание с каменными материалами, выгрузка, хранение смеси в бункерах-накопителях; при перевозке асфальтобетонной смеси к месту укладки и собственно укладке.

Вторая стадия соответствует эксплуатационному этапу, когда битум в составе битумоминерального материала подвергается действию: температуры окружающей среды, кислорода воздуха, воды, солнечного излучения, света, механических нагрузок.

Наиболее влиятельными факторами старения являются совместно действующие высокие температуры и воздушная среда. На технологической стадии изменение свойств, продолжается в том же направлении, как и при производстве из остаточных продуктов нефтеперегонки, но менее активно из-за меньших технологических температур переработки битума, чем при его производстве.

На технологической стадии сущность процесса старения сводится к испарению легких компонентов масел и частично смол, и окислительной полимеризации.

Окислительная полимеризация битумов, как и других нефтепродуктов и органических веществ в расплаве, протекает по радикальному механизму. Согласно Н. Н. Семенову, окисление низкомолекулярных углеводородов представляет собой цепной процесс, включающий несколько стадий: зарождение цепи (9.1); продолжение роста кинетических цепей (9.2); разветвление цепного процесса за счет разложения гидроперекиси (9.3); обрыв цепей и рекомбинация перекисных радикалов за счет введения антиокислителей (9.4).



где RH – олефин (этиленовый углеводород);

$R^\bullet$ – радикал образовавшийся при отрыве атома водорода в аллильной группе пропилена ($CH_2=CH-CH_2-$);

$ROO^\bullet$ – перекисный радикал, полученный присоединением кислорода к первому радикалу;

AH – антиокислители;

A – неактивные продукты.

Механизм реакции заключается в том, что перекисный радикал, обладающий свободной валентностью, отрывает от молекулы низкомолекулярного углеводорода электрон, превращая молекулу в первичный активный радикал. Такие радикалы накапливаются, способствуя умножению процессов распада и взаимодействия. В битумах этот процесс затихает с понижением температур. Он может протекать на всех высокотемпературных стадиях технологического процесса переработки битума (перекачка, транспортирование, выгрузке в битумохранилище, нагрева и хранения в битумоплавильных котлах).

Особенно активны эти процессы при введении битумов в разогретые до высокой температуры каменные материалы. На их поверхности формируются тонкие битумные пленки с максимально развитой поверхностью, включенной в процесс окислительной полимеризации. По данным, приведенным А. С. Колбановской, во время кратковременного пребывания тонких пленок в зоне высоких температур свойства битума изменяются больше, чем после 19-летнего пребывания в дорожном покрытии, температура которого в жаркое время года достигала 70 °С.

Процесс окислительной полимеризации приводит к переходу масел в смолы, а смол в асфальтены. По данным А. С. Колбановской

и А. Р. Давыдовой наступлению критического старения, оцениваемого падением когезии после прохождения во времени ее максимума, отвечает определенный и одинаковый для битумов разных структурных типов групповой состав: асфальтенов 36–38 %; смол – 17–20 %; углеводородов (масел) – 42–44 %. При этом время достижения критического состояния при равных температурах окружающей среды для битумов разных структурных типов находится в пределах: типа «гель» – 3–9 часов; «золь-гель» – 11–25 часов; «золь» – больше 30 часов.

Процесс необратимого изменения состава, структуры и свойств битумов, согласно А. С. Колбановской, проходит в три этапа: формирование коагуляционной структуры асфальтенов из смол; образование и развитие жесткого пространственного каркаса асфальтенов; разрушение каркаса за счет формирования жестких контактов между асфальтенами из-за лиофобности асфальтенов в среде нерастворяющих их парафино-нафтовых углеводородов и тяжелых охрупчивающихся спиртобензольных смол с температурой хрупкости около 22 °С. В западноевропейской практике считается, что дорожные битумы достигают критического уровня старения, когда их температура размягчения близка к 90 °С, а глубина проникания иглы при 25 °С – 20×0,1 мм.

Окислительное старение битумов при температуре окружающего воздуха протекает существенно медленнее, чем при технологических температурах, что обусловлено торможением процессов образования свободных радикалов. Под влиянием солнечного света процесс старения усиливается, за счет его поглощения составляющими битумов, которые становятся инициаторами старения. Такими составляющими в битуме могут быть карбонильные группы: кетоны $R_1 \diagup C=O$, альдегиды $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ и перекиси, содержащие карбонильную группу $\diagup C=O$.

Под действием света и воды поверхность пленок битума становится неоднородной, на ней могут образовываться трещины. Действие воды также ускоряет старение за счет вымывания из битумной пленки водорастворимых соединений, окислительных реакций компонентов битума с растворенным в воде кислородом. Процесс старения усугубляется механическими воздействиями, которым подвергается битум, находящийся в тонких пленках между минеральными зернами.

В условиях эксплуатации в асфальтобетонных покрытиях процесс старения носит преимущественно физический характер и связан с испарением в окружающую среду легких фракций битумов – масел (табл. 9.1). Если принять во внимание температуру кипения (T_k) входящих в битум низкомолекулярных углеводородов и их плотность при 20 °С (ρ), то по скорости испарения от большей к меньшей они расположатся таким образом: *n* – Гептан, *n* – Гептилен, *n* – Ксилол.

Таблица 9.1

Физические свойства углеводородов

Название	Формула	Температуры, °С/°К		Плотность, г/см ³
		плавления	кипения	
Предельный <i>n</i> – Гептан	C_7H_{16}	–90,6	$\frac{98,5}{371,5}$	0,684
Непредельный <i>n</i> – Гептилен	$CH_3-(CH_2)-CH=CH_2$	–119	$\frac{93,6}{355,6}$	0,697
Ароматические <i>n</i> – Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	+13	$\frac{138,4}{411,4}$	0,861

Предельные и непредельные углеводороды достаточно близки по значениям температур кипения и плотности, тогда как ароматические существенно отличаются от них. Согласно правилу Трутона теплота испарения ($L_{кип}$) жидкостей при температурах кипения и атмосферном давлении прямо пропорциональна температуре кипения в градусах Кельвина. Коэффициент пропорциональности тем больше, чем более ассоциированы жидкости. Если принять, что коэффициент пропорциональности разных углеводородов близок к 22, то необходимая теплота испарения для углеводородов будет такой: для предельных $3,41 \times 10^5$ Дж/моль, непредельных $3,36 \times 10^5$ Дж/моль, ароматических $3,8 \times 10^5$ Дж/моль.

В тоже время скорость старения определяется и скоростью химических реакций, обуславливающих старение. Эти реакции зависят от температуры, они ускоряются с повышением температуры, поскольку при этом возрастает количество активных молекул, участвующих в реакции. При изменении температуры от 27 °С до 50 °С количество таких молекул возрастает почти в 20 раз, а до 100 °С почти в 20×10^3 раз. Это позволяет понять, почему жидкий гудрон при температуре окисления около 270 °С становится вязким битумом за 7–9 часов, а состав вязкого битума в эксплуатационных условиях достигает критического по содержанию асфальтенов предела за $1,64 \times 10^5$ часов, т.е. в 20×10^3 раз дольше.

Раздел 10 | БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ*

Эмульсии – это гетерогенные дисперсные системы, состоящие из двух взаимонерастворимых жидкостей, в которых одна жидкость является непрерывной средой, а другая, нерастворимая в среде, – фазой, представленной в виде очень мелких капелек, отделенных от среды слоем эмульгатора. В общем случае *дисперсные системы* – это системы, состоящие из мелких частиц дисперсной фазы, распределенных в дисперсионной среде.

Под это определение попадает множество повседневных продуктов (масло, молоко, соусы, майонезы), предметов обихода (кремы, мази), материалов (краски, пропиточные составы, латексы) и др. Название «эмульсия» (*emulsus*) в переводе с латинского означает выдоенное (извлеченное) молоко. Битумные эмульсии применяют в дорожном строительстве с 20-х годов прошлого столетия.

Дорожные эмульсии состоят из битума, воды и специального поверхностно-активного вещества (ПАВ) – эмульгатора, обеспечивающего стабильность эмульсии, т.е. препятствующего ее разделению на слои среды и фазы. Первый патент на истинно битумную эмульсию на основе французского опыта ее применения был получен английским химиком Н. А. Маскау в 1922 году. После этого битумно-эмульсионные технологии бурно развивались. В 1923 году во Франции использовано 2500 тонн, а в 1925 году уже 6000 тонн эмульсий. В настоящее время во Франции около 27 % от всего применяемого в дорожном строительстве битума используют в эмульгированном состоянии. В 2005 году из 75,5 млн тонн произведенного в мире битума 8 млн тонн переработано в эмульсии.

Битумные эмульсии применяют для устройства поверхностной обработки, пропитки, получения холодных битумоэмульсионных смесей и асфальтобетонов на их основе, литых битумоэмульсионных асфальтобетонов, подготовки поверхности нижнего слоя перед укладкой на него верхнего слоя и др. работ. Как и другие вяжущие, битумные эмульсии классифицируются по нескольким признакам.

* При написании этого раздела использованы материалы «Les emulsions de bitume » (глава 1), Paris: SFERB-RGRA-USIRF. – 2007. – P. 26–59.

По природе дисперсной среды и дисперсной фазы эмульсии делятся на прямые и обратные. Прямые – это эмульсии, в которых средой является вода, а фазой – битум. Обычно органические жидкости в эмульсиях объединяются понятием «масла». Прямые эмульсии обозначаются (М/В) (рис. 10.1). Обратные эмульсии (В/М) представляют собой системы, в которых средой выступает масло, а фазой – вода. При строгом подходе битумные эмульсии могут быть трехфазными, поскольку в капельках битума может содержаться вода, попавшая в битум при транспортировке, хранении битума или производстве эмульсии. Принадлежность эмульсии к прямой или обратной, может быть определена по электропроводимости или по растворению метилена голубого в водной среде.

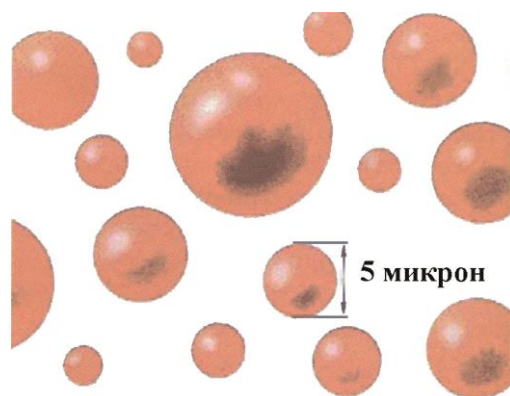


Рис. 10.1. Схематическое представление эмульсии (М/В или В/М)

По дисперсности эмульсии делятся на несколько видов. Микроэмульсии – это системы, у которых диаметр частиц находится в пределах $100 - 500 \text{ \AA}$ ($0,01 - 0,05 \text{ мкм}$). Это очень устойчивые эмульсии, которые приближаются к истинным растворам, поскольку межфазное взаимодействие в них приближается к нулю. Эти эмульсии могут образовываться самоэмульгированием без механического диспергирования одной жидкости в другой. Они требуют большого содержания эмульгатора. Их используют в качестве топлива, понизителей температуры сгорания и вредных выбросов в двигателях, при добыче нефти, в качестве смазочных масел, для охлаждения режущих инструментов.

С укрупнением частиц, выше $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ ($0,5 \text{ мкм}$), ухудшается стабильность эмульсий. Эмульсии с близким к этому размеру частиц относятся к миниэмульсиям. Эмульсии с размером частиц крупнее $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ ($0,5 \text{ мкм}$) называются макроэмульсиями. К ним

относятся битумные эмульсии. Битумные эмульсии высокого качества имеют размер капелек битума около $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ (1 мкм). Такое деление эмульсий по дисперсности условно, так как размер частиц у технических эмульсий существенно колеблется относительно среднего, поскольку эмульсии полидисперсны. Для характеристики полидисперсности определяют гистограмму распределения частиц (рис. 10.2).

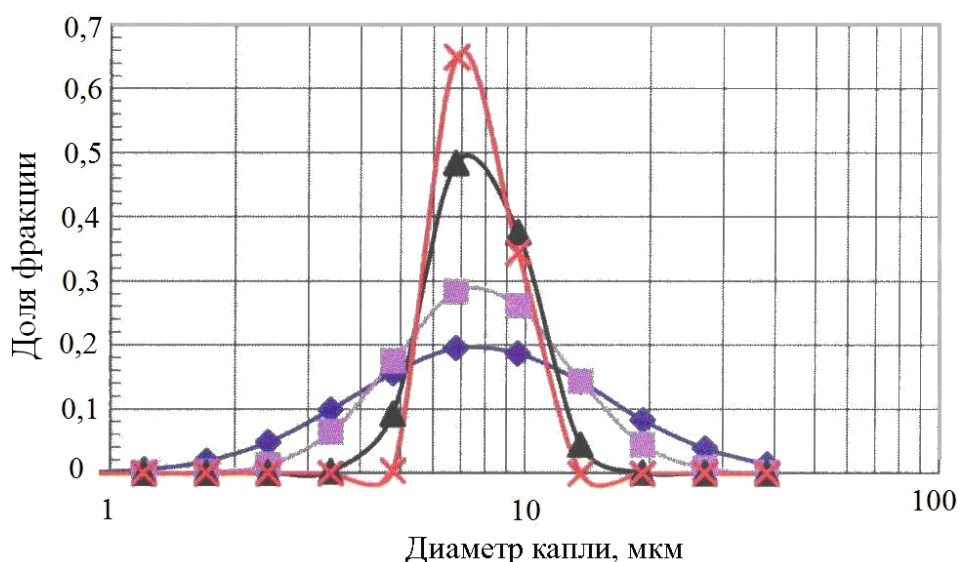


Рис. 10.2. Распределение частиц эмульсии со средним диаметром капли, равным 7 мкм, и стандартными отклонениями: $\blacklozenge$ - 0,3; $\blacksquare$ - 0,2; $\blacktriangle$ - 0,1; $\times$ - 0,05 мкм

По консистенции дисперсной фазы в среде эмульсии могут быть: разбавленными – менее 10 % частиц фазы; полуразбавленными (концентрированными) – 65–74 % частиц фазы в среде; высококонцентрированными с содержанием частиц в среде более 74 %. Идеальной упаковке сферических одноразмерных шаров отвечает концентрация частиц, равная 74 % объемным процентам. В разбавленных эмульсиях частицы фазы свободны в своем перемещении. Вязкость таких эмульсий близка к вязкости среды. Концентрированные эмульсии склонны к агрегации частиц и нарушению стабильности. Их вязкость может в 1–100 раз превышать вязкость среды. В высококонцентрированных эмульсиях капли фазы деформированы в шестиугольники, по аналогии с пчелиными сотами, которые разделены тонкими прослойками среды около $100 \text{ \AA}$ (10^{-2} мкм). Такие эмульсии не распадаются (стабильны), обладают свойствами гелей (студень-желе). Расходы на их транспортировку ниже, чем других

видов эмульсий, но они требуют разбавления водой на месте потребления.

По природе эмульгатора выделяют эмульсии на твердых порошкообразных эмульгаторах (глины, тальк, сажа) и эмульсии на основе поверхностно-активных веществ – эмульгаторов (ПАВ).

Дорожные эмульсии, как правило, приготавливают с помощью органических эмульгаторов. По типу заряда эмульгаторов эмульсии делятся на катионные, анионные, неионогенные и амфотерные. По классификации ЕС (ISO 862) эмульгаторы – это химические вещества, обладающие поверхностной активностью, растворяющиеся в жидкой среде, в частности в воде, понижающие поверхностное натяжение воды или межфазное натяжение двух жидкостей. Особенностью таких эмульгаторов как ПАВ, как уже было показано в главе 5, является их дифильность, т.е. наличие в них двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Полярная группа придает ПАВ гидрофильные свойства. Она поглощается водой. Радикалы придают ПАВ липофильные (маслофильные) свойства, т.е. способность отталкивать воду, не поглощаться ею. Эмульгаторы должны обладать липофобно-липофильным балансом.

Липофобно-липофильный баланс характеризует сродство эмульгатора с полярной средой и неполярной фазой (битумом) эмульсии. Это обеспечивает нерастворимость молекул эмульгатора в какой-либо составляющей эмульсии и способность распределяться на границе раздела фаз между битумом и водой. Такая сбалансированность молекул эмульгатора определяется, главным образом, длиной углеводородной среды и средством полярной или ионогенной группы с водой.

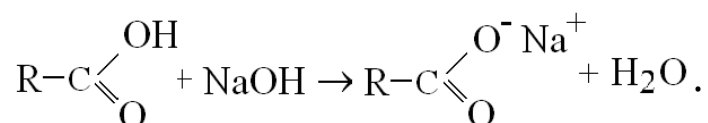
Эмульгаторы способствуют диспергированию жидкостей на капли, обеспечивают агрегативную устойчивость эмульсии, определяют знак заряда поверхности капли эмульсии, обеспечивают прилипание битумных капелек к поверхности каменных материалов.

Согласно международной классификации (EN ISO 862) анион-активные вещества – это вещества, которые ионизируются при растворении в воде и образуют отрицательно заряженные органические ионы, обеспечивающие их поверхностную активность. В мировой практике к классу анионных ПАВ относятся таловое масло, казеины, сульфаты жирных кислот или спиртов, алкиллированные сульфонаты, алкилфосфаты. В странах бывшего СССР в качестве эмульга-

торов анионоактивных эмульсий используют: высшие органические жирные кислоты (их масла), кубовые остатки этих кислот.

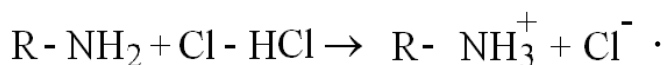
Анионные поверхностно-активные вещества (рис. 5.2, а) были первыми эмульгаторами, использованными для битумных эмульсий во Франции в 1921 году. Обычно это мыла жирных кислот. В середине шестидесятых-семидесятых годов прошлого столетия эти эмульсии были популярны в Советском Союзе. Однако, в связи с тем, что они эффективны только при использовании положительно заряженных карбонатных горных пород, тенденция применения которых для дорожных асфальтобетонных покрытий потеряла свою приоритетность (из-за износа щебня из этих пород в связи с низкой твердостью породообразующих минералов кальцита и доломита), применение анионных эмульсий по существу практически прекратилось к концу XX века.

Для проявления эмульгатором своих эмульсионно-образующих свойств его нужно ионизировать. В качестве инициатора ионизации анионных эмульгаторов используют щелочь. Ионизация анионоактивного эмульгатора происходит по схеме:



Катионные поверхностно-активные вещества (рис. 5.2, б) – это вещества, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженного органического иона, обеспечивающего активность поверхности (EN ISO 862).

Положительный заряд обеспечивается аминной группой. В качестве эмульгаторов этого класса используют первичные, вторичные амины, диамины. Ионизация функциональной группы в этом случае обеспечивается соляной кислотой. Примером ионизации этого ПАВ за счет взаимодействия первичного моноамина с соляной кислотой, растворенной в воде, служит схема:



Наиболее эффективными катионными эмульгаторами в дальнейшем зарубежье являются: жирные пропилендиамины (на основе животных жиров), жирные амидоамины, четвертичные амины, жирные пропиленполиамины. Для катионактивных эмульсий в странах СНГ используют эмульгаторы на основе алифатических аминов (моно-,

ди-, полиаминов) и четвертичных солей аммониевых соединений, окислированных аминов, окисей аминов, амидоаминов, имидазолинов, лигниловых аминов. От качества и количества эмульгатора зависит адгезия глобул (маленьких капель битума) к каменным материалам и скорость распада эмульсии.

Амфотерные поверхностно-активные вещества (рис. 10.3) – это вещества, которые ионизируются в водных растворах и обеспечивают получение положительно заряженных ионов (катионов) в кислой среде и отрицательно заряженных ионов (анионов) в щелочной среде.

Неионогенные поверхностно-активные вещества не ионизируются в водной среде, а обеспечивают взаимодействие с битумом за счет сильного сродства с водой. Они являются конкурентами анионных ПАВ. Их получают путем взаимодействия спиртов с оксидом этилена. Содержание в них оксиэтиленовых групп ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) может колебаться от 1 до 100. Эти ПАВ используют, главным образом, для красок и моющих средств.

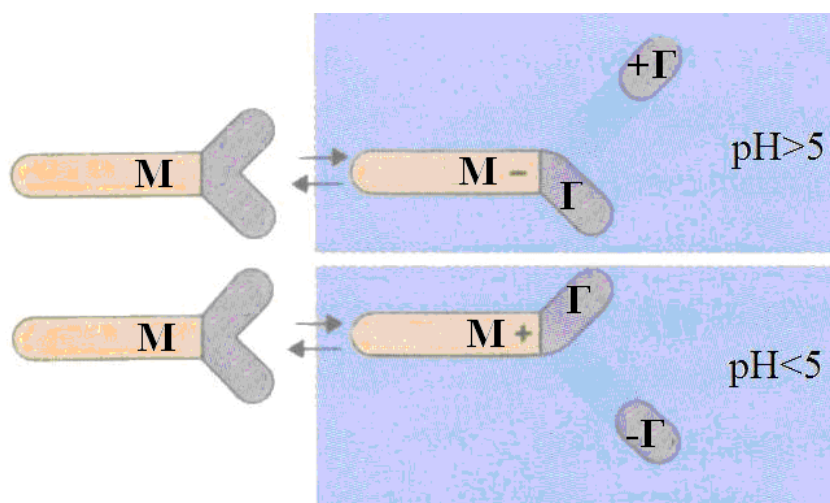


Рис. 10.3. Схематический вид амфотерных ПАВ

В традиционный состав эмульсий входит битум, вода, эмульгатор и инициатор ионизации. Ионизация молекул эмульгатора в кислой водной среде позволяет им адсорбироваться в процессе эмульгирования битума на его поверхности углеводородным радикалом в сторону битума и полярными группами в сторону воды (рис. 10.4–10.5). Все глобулы битума приобретают положительный (катионные эмульсии) или отрицательный (анионные эмульсии)

заряд, что является главным фактором их стабильности при хранении. При ионизации анионных эмульсий в водную среду уходят ионы натрия, а катионной – хлора. При контакте с поверхностью каменных материалов, благодаря противоположному заряду глобул битума, происходит распад эмульсии и прилипание к ним глобул.

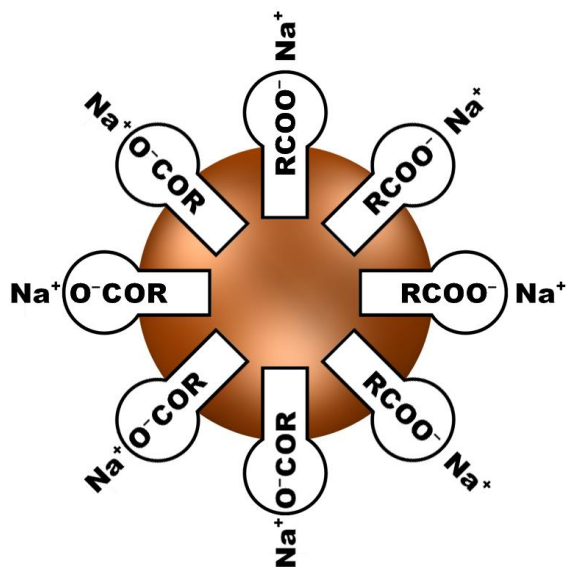


Рис. 10.4. Схематический вид глобулы (капли) битума в анионной эмульсии

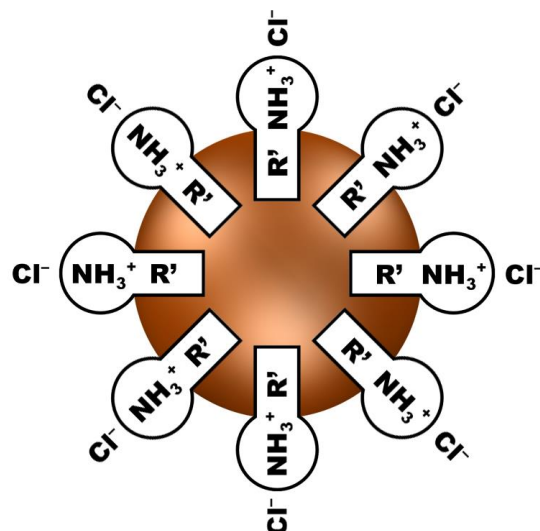


Рис. 10.5. Схематический вид битумной глобулы в катионной эмульсии

Качество эмульсий оценивается по: их вязкости, устойчивости при хранении, скорости распада, гранулометрическому составу, устойчивости при транспортировке, сцеплению с поверхностью с каменных материалов.

Вязкость эмульсии в производственных условиях определяют по времени истечения определенного количества эмульсии при 20 °С сквозь отверстие диаметром 3 мм по Энглери или 4 мм. Принятое в Европе определение вязкости по Энглери представляет собой отношение времени истечения эмульсии ко времени истечения воды. С одной стороны, эмульсия должна быть текучей, чтобы обеспечивалась возможность перекачки, распределения ее на поверхности каменных материалов и других ее технологических свойств. С другой стороны, – вязкой, чтобы она не стекала с поверхности каменных материалов и подстилающего слоя под уклон. Вязкость эмульсий тем больше, чем больше вязкость используемого в ней битума, чем больше его содержание, чем меньше размер капель

битума, и монодисперсные капли, поскольку в таком случае они размещаются более равномерно и компактно в объеме по сравнению с каплями разных размеров (рис. 10.6).

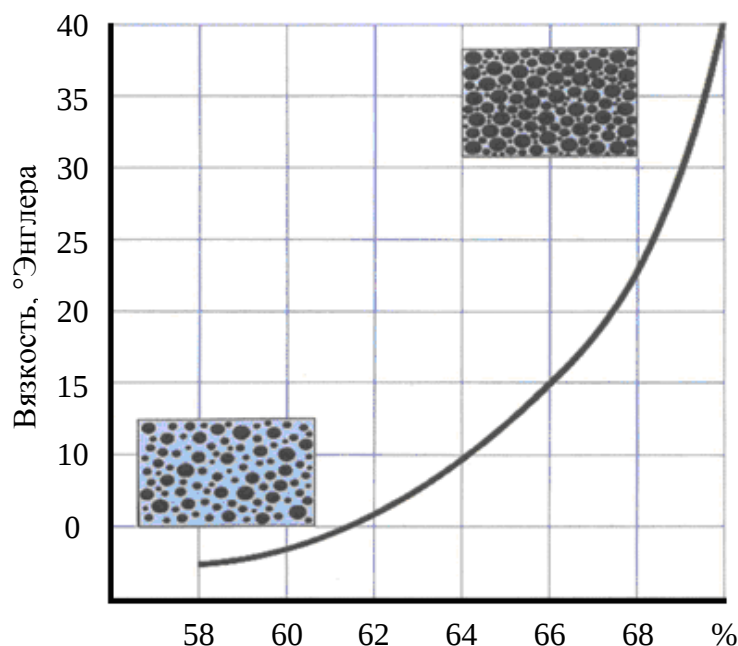


Рис. 10.6. Зависимость вязкости эмульсии от содержания в ней битума

Эмульсии являются легкотекучими жидкостями, которые подчиняются закону Ньютона, когда скорость их течения пропорциональна сопротивлению сдвига до очень высоких, по сравнению с вязкими битумами, скоростей сдвига. Так, для эмульсии с 69 % битума и размерами глобул 7,7 мкм эта скорость при температуре 25 °С отвечает 125 с^{-1} ; 12,5 мкм — 153 с^{-1} ; 25 мкм — 333 с^{-1} . Чем меньше размеры глобул, тем вязкость эмульсии выше. Для приведенного случая она соответственно равна: 0,17 Па·с, 0,12 Па·с, 0,06 Па·с.

Это объясняется увеличением общей поверхности глобул и уменьшением толщины пленки эмульсии между ними. В отличие от битума, вязкость эмульсии с повышением напряжения или скорости сдвига растет, что объясняется агрегированием глобул при сдвиге. Это явление называется дилатансией (рис. 10.7).

Стабильность при хранении и транспортировке является важнейшим технологическим свойством, которое обеспечивает постоянство различных технических и технологических свойств эмульсии в период между изготовлением и использованием ее на дороге. При хранении эмульсия может пройти три стадии (рис. 10.8).

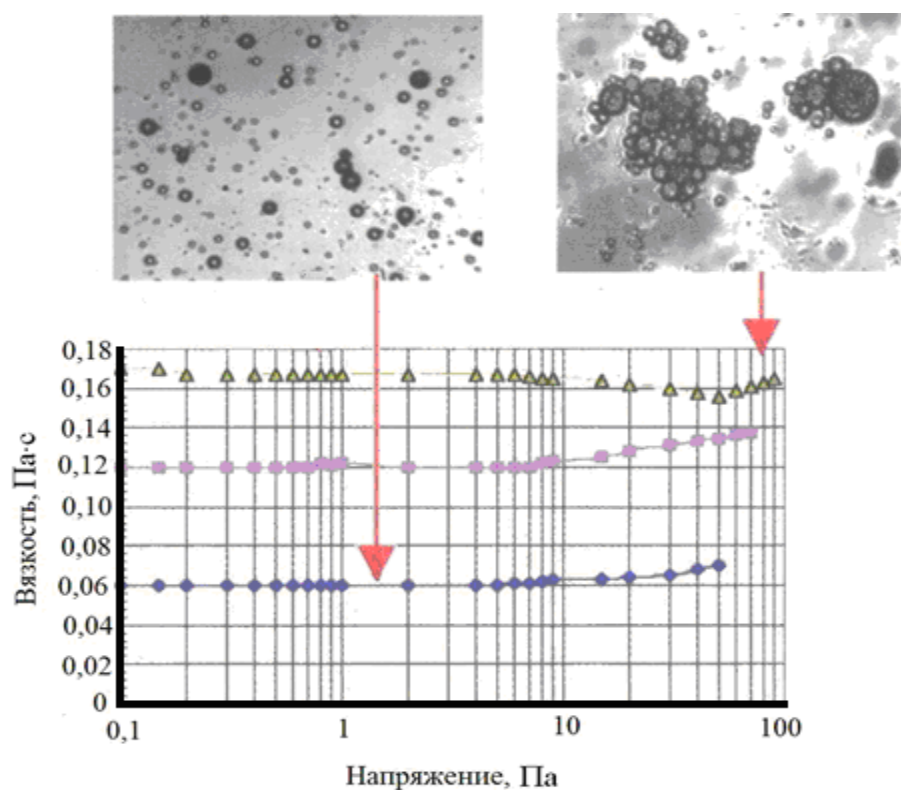


Рис. 10.7. Зависимость вязкости от напряжения сдвига эмульсии, содержащей 69 % битума, и с размерами глобул: ▲ – 7,71 мкм; ■ – 12,53 мкм; ◆ – 25,13 мкм

Первая стадия – это *седиментация* (оседание), в процессе которой глобулы оседают в дисперсионной среде (водный раствор эмульгатора и ионизатора) под действием силы тяжести. В результате происходит осветление эмульсии в верхней части сосуда. Возможно также всплывание капелек фазы (обратная седиментация). Вторая стадия – это *флокуляция* (коагуляция). При флокуляции глобулы фазы приближаются друг к другу на минимальное расстояние. Поскольку между капельками сохраняется прослойка среды, то скоагулированные (флокулированные) капли могут быть возвращены в исходное состояние под влиянием механического перемешивания или теплового воздействия. Третья стадия – *коалесценция*, в процессе которой самопроизвольно образуются агрегаты (глобулы) из отдельных капель, которые затем необратимо сливаются друг с другом и разделяют эмульсию на водную и углеводородную фазу. В процессе коалесценции изменяется гранулометрия эмульсии, возрастает средний диаметр капель. Если при флокуляции (коагуляции) происходит изменение состава эмульсии из-за разного содержания воды в верхнем и нижнем слое, что может

затруднить перекачку и распределение эмульсии, то при коалесценции эмульсия уничтожается из-за необратимого расслоения.

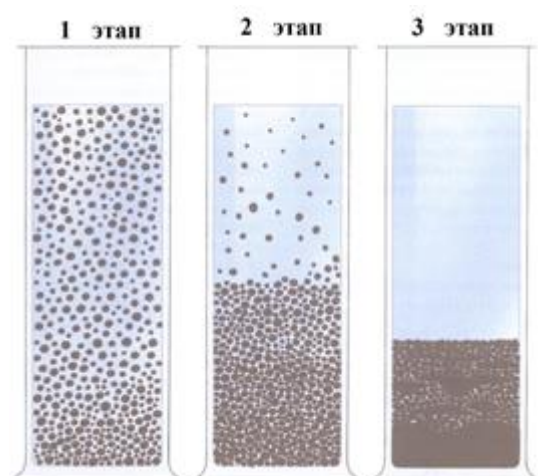


Рис. 10.8. Три стадии разделения эмульсии при хранении: 1 – седиментация (декантация); 2 – флокуляция; 3 – коалесценция (слияние капель)

Скорость седиментации подчиняется закону Стокса

$$v = \frac{2}{9} g \frac{R^2 (\rho_b - \rho_c)}{\eta}, \quad (10.1)$$

где g – ускорения силы тяжести;

ρ_b – плотность битума;

ρ_c – плотность водной среды;

R – радиус частиц;

η – вязкость водной среды.

Седиментацию можно замедлить: уменьшением размеров частиц, уменьшением разницы плотности битума и водной среды; увеличением вязкости водной среды. Флокуляция и седиментация обусловлены взаимодействием частиц эмульсии на близких расстояниях. Частицы, размещенные далеко друг от друга, стремятся сблизиться на расстояние, соответствующее минимуму потенциала взаимодействия и находятся в равновесии, соответствующем обратимой агрегации – флокуляции. Для удаления частиц на большее расстояние и возвращения эмульсии в исходное состояние необходимо небольшое механическое воздействие, поскольку между частицами сохранилась маловязкая водная прослойка. Частицы же, преодолевшие энергетический барьер, соответствующий максимуму энергии отталкивания, необратимо соединяются, т.е. коалесцируют.

Эмульсия устойчивее к флокуляции и коалесценции тогда, когда в ней больше эмульгатора, когда снижено до некоторого уровня рН среды, когда выше дисперсность эмульсии. В тоже время компенсировать дестабилизирующее действие повышенного рН в катионных эмульсиях можно за счет увеличения содержания эмульгатора.

Эмульгатор, распределяясь на поверхности капель (глобул), придает им электрический заряд, который создает электрокинетический потенциал, обеспечивающий стабильность эмульсии. Уровень электрокинетического потенциала оценивают по дзета-потенциалу. Дзета-потенциал – это электрокинетический потенциал, определяемый как разность зарядов в зоне контакта жидкости и твердого тела и характеризующий энергию взаимодействия на границе раздела фаз. Его определяют методом электроосмоса или электрофореза. Приведенная на рис. 10.9 зависимость показывает, что величина дзета-потенциала растет с увеличением содержания в битуме катионного эмульгатора.

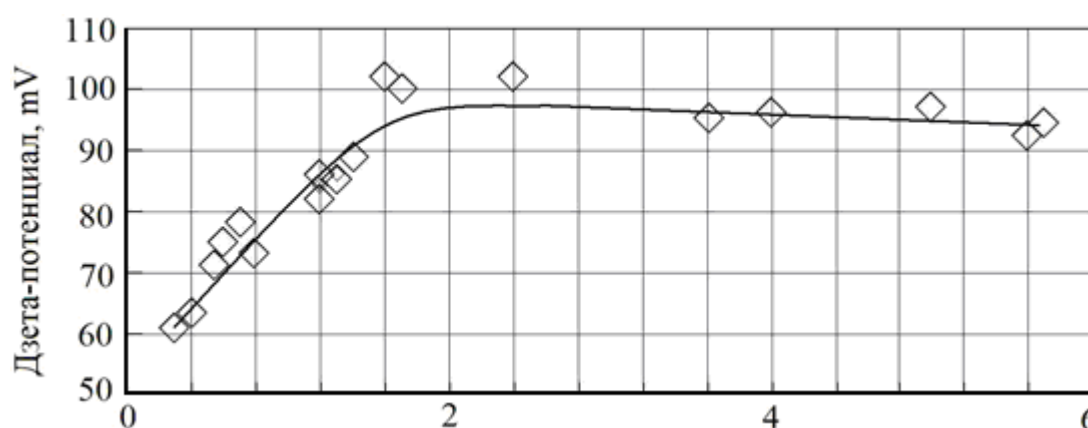


Рис. 10.9. Зависимость дзета-потенциала (электрокинетического потенциала) капель битума от концентрации катионного эмульгатора в % *

Гранулометрический состав эмульсий, согласно ДСТУ Б В.27-129 и ГОСТ 11659, определяют содержанием частиц меньше 0,14 мм. Это достаточно грубый метод, если учесть, что у качественных битумных эмульсий средний размер частиц соответствует 4–6 мкм. Используемый в странах ЕС лазерный метод определения размера капель имеет разрешающую способность около 1 мкм. С уменьшением размера капель растет их удельная поверхность, что влияет практически на все свойства эмульсий.

* Дзета-потенциал – электрический потенциал (усилие), образующийся при скольжении фаз друг относительно друга или «разрыве двойного электрического поля».

Для увеличения устойчивости эмульсии необходимо, чтобы молекулы ПАВ покрывали большую поверхность битумной фазы. Это приводит к необходимости увеличения расхода эмульгатора. В то же время увеличение содержания эмульгатора способствует уменьшению размера капель. Считается, что средний размер капли с ростом содержания эмульгатора уменьшается по логарифмической зависимости. На размеры капель влияет температура составляющих при приготовлении эмульсий.

Скорость распада эмульсии – это ее способность при контакте с поверхностью каменных материалов распадаться так, чтобы выделенный из нее битум покрыл поверхность однородным слоем. Скорость распада эмульсии назначается с учетом области ее применения: поверхностная обработка; пропитка; смешение на месте; приготовление эмульсионно-минеральных смесей. Стандарты Украины и России предусматривают три вида эмульсий по скорости распада (табл. 10.1): быстро-, средне- и медленнораспадающиеся. В странах ЕС скорость распада эмульсии определяется индексом распада (табл. 10.2).

Распад эмульсии при контакте с минеральной подложкой заключается в слиянии отдельных глобул эмульсии или их агрегатов и образовании на поверхности зерен непрерывной битумной пленки. Процесс распада завершается созреванием эмульсии, в результате чего вода уходит из битумной среды, и битум обретает свои механические и физические свойства.

Метод определения индекса распада эмульсии основан на оценке устойчивости эмульсии при взаимодействии ее с кварцевым мелким песком определенного состава. Кварцевый песок в нормированном режиме добавляют к 100 г битумной эмульсии. Количество песка, при котором в процессе перемешивания смеси нарушается ее однородность, и образуются сгустки, является показателем распада.

Распад эмульсии, также как и нарушение стабильности эмульсии, проходит в три стадии (рис. 10.10): на первой стадии имеет место скопление глобул у поверхности каменных материалов; на второй – флокуляция с тонкими прослойками воды; на третьей – коалесценция (слипание) глобул и вытеснение воды на поверхность или в межчастичное пространство. Технологические свойства битумных эмульсий носят противоречивый характер. Стабильность их при хранении должна быть длительной, а распад эмульсии при контакте с каменными материалами – достаточно быстрым. Распад эмульсии происходит за счет локального разрушения пленки эмульгатора.

**Технические требования по ДСТУ Б В.2.7-129
к дорожным битумным эмульсиям в Украине**

Наименование показателя	Нормы для эмульсии марки					
	ЕК-Б ЕКМ-Б	ЕК-С ЕКМ-С	ЕК-П ЕКМ-П	ЕА-Б ЕАМ-Б	ЕА-С ЕАМ-С	ЕА-М ЕАМ-М
1	2	3	4	5	6	7
1. Внешний вид	Однородная темно-коричневая (черная) жидкость					
2. Показатель концентрации водородных ионов, pH	1,5 – 6,5			8,0 – 12,0		
3. Однородность (остаток на сите № 0,14), %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4. Содержание битума с эмульгатором, %	45–70	50–70	50–70	50–0	50–70	50–70
5. Условная вязкость, с, не более:						
– при температуре 20 °С на аппарате с диаметром сточного отверстия 3 мм;	65	66	65	65	65	65
– при температуре 25 °С на аппарате с диаметром сточного отверстия 4 мм	20	20	20	20	20	20
6. Устойчивость при хранении, остаток на сите с размером отверстий 0,14 мм, % не более:						
– после 7 суток	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8
– после 14 суток	0,8	0,8	0,8	1,2	1,2	1,2
7. Сцепление вяжущего, выделенного из эмульсии, с поверхностью минерального материала, %, не менее	90	90	90	75	75	75
8. Смешиваемость со смесями зерновых составов (скорость распада)	пористого	нет	да	да	нет	да
	плотного	нет	нет	да	нет	да
9. Индекс распада	80–220	221–260	>260	–	–	–

Таблица 10.2

**Технические требования к дорожным катионным
битумным эмульсиям в странах ЕС**

Наименование показателей	Класс эмульсии						
	2	3	4	5	6	7	8
1	2	3	4	5	6	7	8
Индекс распада	≤80	50–100	70–130	120–180	170–230	≥220	
Стабилизация цементом, г	≤2	>2					
Время смешения с порошком, с	≥180	≥300					
Содержание битума, %	38–42	48–52	53–57	58–62	63–67	65–69	67–71
Время истечения при 40 °С сквозь отверстие 2 мм, с	≤20	15–45	35–80	70–130	–	–	–
Время истечения по Энглеру: при 25 °С, сквозь отверстие 4 мм, с	≤2	1,3–6	5,5–1,2	10–20			
при 40 °С сквозь отверстие 4 мм, с					10–45	30–70	50–100
Остаток на сите с размером 0,5 мм, %	≤0,1	≤0,2	≤0,5				
Содержание частиц размером 0,5–0,16 мм, %	≤0,25	≤0,5					
Остаток на сите 0,5 мм через 7 дней хранения, %	≤0,1	≤0,2	≤0,5				
Адгезия, %	≥75	≥90					

Нарушение равновесного состояния защитного слоя может быть вызвано изменением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) эмульгатора, изменением рН среды, увеличением ионного взаимодействия в среде, десорбцией ПАВ из межфазного пространства между битумом и водной средой. Сцепление битума, выделившегося из эмульсии после ее распада, с минеральным материалом определяют по доле поверхности каменных материалов, оставшейся покрытой им, после выдерживания в течение определенного времени в дистиллированной воде при заданной температуре.

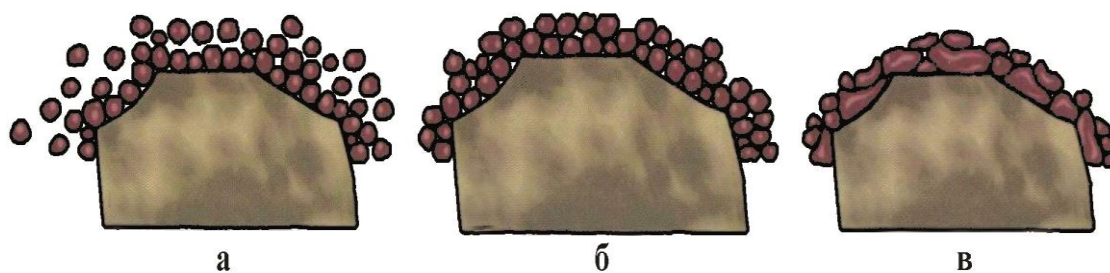


Рис. 10.10. Этапы процесса распада эмульсии: а – агломерация (скопление глобул); б – флокуляция (коагуляция); в – коалесценция (слипание)

Режим выдерживания назначают в зависимости от скорости распада эмульсии. В случае катионных эмульсий положительные заряды эмульгатора, расположенные на поверхности битума, притягиваются отрицательными зарядами поверхности каменных материалов из кислых горных пород. При достаточном количестве эмульгатора формирование битумной эмульсии определяется условиями удаления воды. Принято считать, что скорость распада зависит от гранулометрического состава и размеров глобул эмульсии. С уменьшением размера глобул распад эмульсии замедляется (рис. 10.11).

Сцепление выделенного из эмульсии битума должно быть достаточным для обеспечения водоустойчивости материалов, полученных с ее применением. Оно обусловлено электростатическим взаимодействием противоположно заряженных частиц битума, покрытых слоем эмульгатора, и поверхности каменных материалов. Максимальная адгезия достигается при рН среды, находящейся в пределах 3–5. Сцепления эмульгированного битума существенно зависит от качества эмульгатора и его поверхностной активности. Благодаря ей, связи, образующиеся между поверхностью битума и подложкой, остаются прочными при химическом или температурном воздействии и не разрушаются под действием воды.

Одним из противоречий, возникающих при выборе состава эмульсии, является конкуренция между адгезионными и когезионными свойствами эмульсии. Достижение высокой адгезии эмульгированного битума предполагает необходимость обеспечения хорошего смачивания эмульсией поверхности каменного материала. Это возможно при понижении вязкости эмульсии за счет понижения вязкости входящего в нее битума, поэтому применяют битум с

высокой пенетрацией. Однако следствием этого является снижение прочности битума в тонком слое, т.е. уменьшение его когезии, что может привести к пластическим деформациям покрытия или отрыву зерен поверхностной обработки в жаркую погоду.

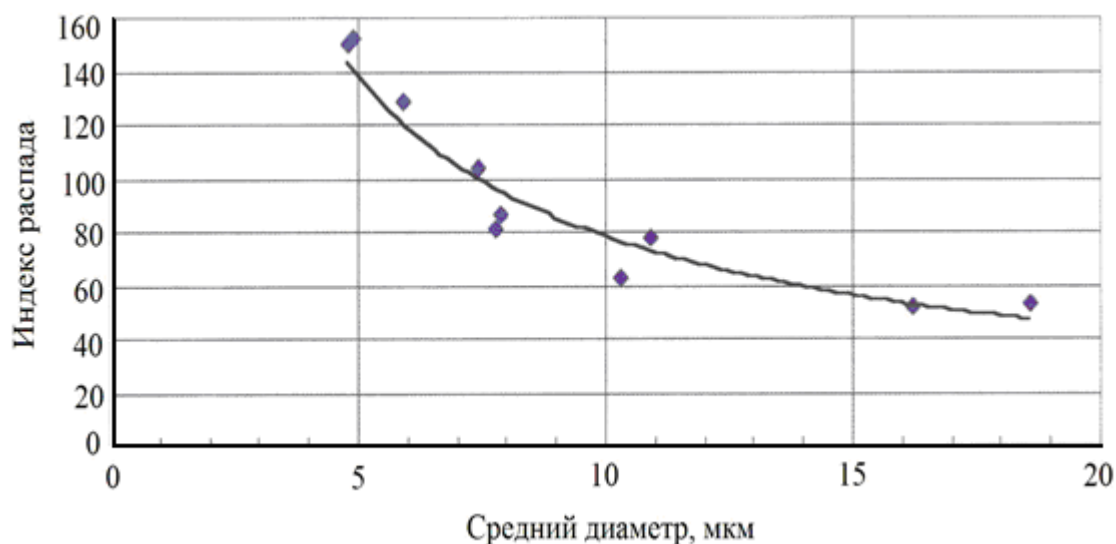


Рис. 10.11. Изменение скорости распада эмульсии (уменьшение индекса распада) в зависимости от среднего диаметра глобул

Эмульсии получают механическим диспергированием (раздроблением) битума в водном растворе эмульгатора. Сущность процесса производства битумных эмульсий состоит в необходимости распределения битумных капель определенного размера в водной среде с обеспечением при этом требуемой устойчивости во времени на технологической стадии хранения и транспортирования. Это достигается выбором соответствующих материалов, их соотношением, технологическими параметрами и соответствующими механизмами.

Материалами служат дорожные битумы, вода, эмульгаторы, инициаторы ионизации (соляная или ортофосфорная кислота), а при необходимости уменьшения вязкости битума — разжижители. Диспергирование битума в водном растворе эмульгатора и кислоты обеспечивается благодаря механическим процессам измельчения и физико-химической энергии, процессов взаимодействия битума со специально подготовленной средой. Введение эмульгатора при технологической температуре снижает межфазное (между битумом и кислой средой) поверхностное натяжение, вследствие чего битум, попадающий в рабочий узел, дробится на мелкие капли. Чтобы

диспергирование битума было интенсивным, составляющие нагревают до определенной температуры в соответствии с эмпирическим «правилом 200 °С». Обычно битум нагревают до температуры около 150 °С, а водную среду до 40–50 °С. Температура эмульсии на выходе при этом не должна превышать 95 °С.

Совмещение и диспергирование битума в водной среде осуществляют в специальных установках. Как правило, такими установками являются коллоидные мельницы, рабочий узел которых может быть дисковым, цилиндрическим или коническим (рис. 10.12). Между вращающимся ротором и статором обеспечивается регулируемый зазор. Величина зазора, давление, под которым подаются составляющие в рабочий узел, скорость вращения роторов обеспечивают возможность регулирования дисперсности эмульсии. Как правило, коллоидные мельницы работают в непрерывном режиме.



Рис. 10.12. Рабочий узел коллоидной мельницы

Схема изготовления битумной эмульсии включает блоки: подготовки битума и водной среды, коллоидного измельчения составляющих и складирование готовой эмульсии (рис. 10.13). В некоторых случаях возможно введение эмульгатора непосредственно в битум.

Широкое распространение в дорожном строительстве битумных эмульсий обусловлено, прежде всего, тем, что они открывают возможности производить разнообразные дорожные материалы и развивать современные битумо-эмульсионные технологии на месте производства работ.

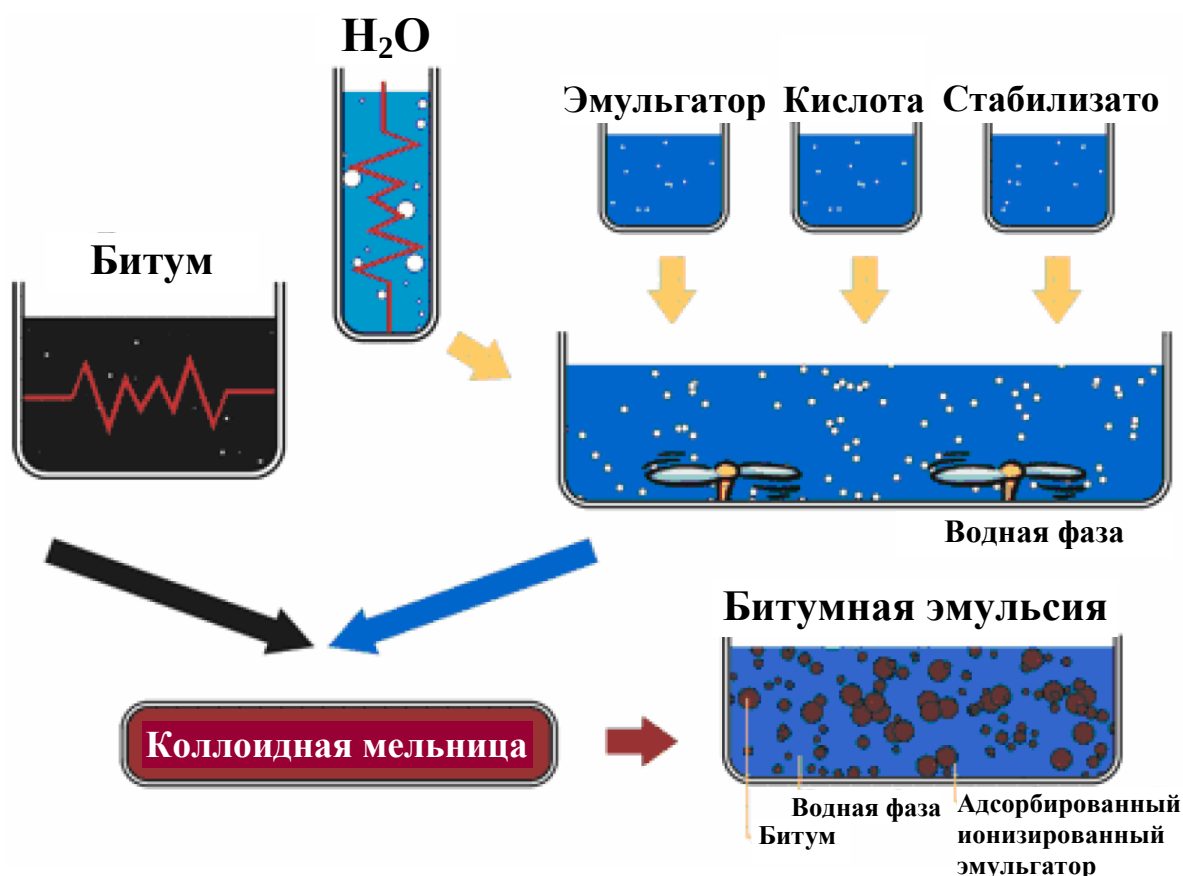


Рис. 10.13. Схема изготовления битумной эмульсии

В то же время эмульсионные технологии сопряжены с глобальными проблемами. Прежде всего, это проблема охраны окружающей среды. Благодаря особым свойствам эмульсий выполнение основных работ производится при температуре окружающего воздуха. При этом в 2 раза, по сравнению с традиционными горячими технологиями, в перерасчете на CO₂, уменьшаются выбросы парниковых газов. Одновременно в 1,5 раза снижается потребление энергоресурсов, а газа – в 2,2 раза. Растущие объёмы битума, используемого в эмульсионных технологиях, свидетельствуют о прогрессе дорожной отрасли страны.

11.1. Система SHRP SUPERPAVE США

Традиционные показатели оценки качества битумов на протяжении многих десятков лет, используемые в стандартах разных стран, были подвергнуты жесткой критике в самом конце XX столетия. Основной аргумент в отношении их несостоятельности сводился к тому, что эти показатели не отвечают условиям работы битума в дорожных конструкциях и базируются только на практическом опыте и эмпирических зависимостях, а не на фундаментальных физико-химических принципах и законах.

В США в 1987–1995 г.г. была выполнена стратегическая дорожная исследовательская программа (SHRP-Strategic Hightway Research Program). Стоимость этой программы в части битума и асфальтобетона составила 50 млн долларов. Разработанная система стандартов названа Superpave (Superior Performing Asphalt Pavement – высококачественные битумные покрытия).

В соответствии с этой системой вся территория США разделена на 37 дорожно-климатических зон (PG-Performance Grades). В основу деления положены условия работы битумов при низких (температура самого холодного зимнего дня) и самых высоких летних (средняя температура семи самых жарких дней) температурах. По этим температурам воздуха рассчитаны отвечающие им на глубине 2 см температуры верхнего слоя асфальтобетонного покрытия.

Обозначение марки вяжущего, например PG 82–34, означает, что оно должно хорошо работать при высокой температуре покрытия (до 82 °С) и низкой его температуре до минус 34 °С, а в зоне PG 46–34, соответственно, при температурах 46 и минус 34 °С. Между этими крайними, по условиям работы битума в покрытии, температурными зонами расположено еще 35 зон.

Принцип назначения и применения вяжущих состоит в том, что значения всех включенных в стандарт показателей качества при нормированных температурах должны быть одинаковыми, т.е. в

любой зоне все вяжущие должны обеспечивать одинаковые эксплуатационные свойства асфальтобетонов. При температурах от + 46 до +82 °С они должны быть достаточно когезионнопрочными, а при температурах от – 10 °С до – 46 °С обладать одинаковой деформативностью (не растрескиваться). Градация зон по низким и высоким температурам принята с шагом, равным 6 °С.

В качестве показателей оценки применимости вяжущего для каждой из зон используют: истинную вязкость, показатель сдвига до и после старения в тонком слое или под давлением, модуль жесткости при ползучести, критическую деформацию разрушения, коэффициент пластичности (табл. 11.1).

Истинная вязкость является технологической характеристикой, позволяющей оценить возможность перекачивать вяжущее по трубопроводам и его способность объединяться с каменными материалами. Ее определяют при 135 °С с помощью ротационного вискозиметра Brookfield'a (рис. 11.1).

Принцип определения вязкости заключается в измерении сопротивления слоя битума, находящегося в зазоре между ротором и статором, сдвигу с определенной скоростью вращения ротора. По известным крутящему моменту и скорости вращения автоматически определяется вязкость. Принято, что вязкость вяжущего при температуре 135 °С для всех вяжущих должна быть не более 3 Па·с.

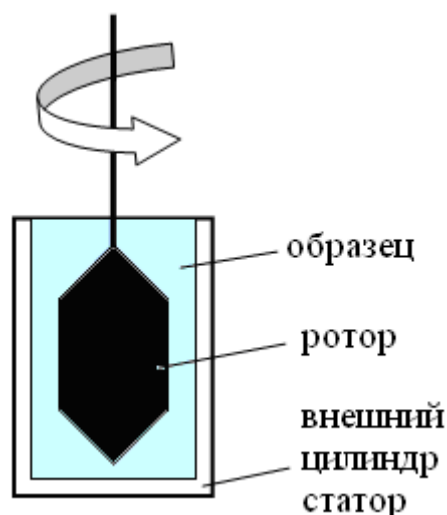


Рис. 11.1. Ротационный вискозиметр Brookfield'a

Таблица 11.1

Требования к битумным вяжущим, классифицированным по дорожно-климатическим зонам США, в соответствии с системой SHRP Superpave (извлечение)

Наименование показателя	PG 46				PG 82				
	–34	–40	–46		–10	–16	–22	–28	–34
Максимальная летняя температура покрытия, °С	ниже 46				ниже 82				
Минимальная зимняя температура, °С	выше –34	выше –40	выше –46		выше –10	выше –16	выше –22	выше –28	выше –34
Состояние вяжущего	исходное				исходное				
Температура вспышки не ниже, °С	230				230				
Истинная вязкость при температуре 135 °С, не больше, Па·с	3 Па·с				3 Па·с				
Показатель сдвига $G^* \sin \delta$ (Па) при температурах, °С	не меньше 10^3				не меньше 10^3				
	46	46	46		82	82	82	82	82
Состояние вяжущего	после старения				в тонкой пленке				
Потеря массы, не больше %	1				1				
Показатель сдвига $G^* / \sin \delta$ (Па), не меньше при температурах, °С	$2,2 \times 10^3$				$2,2 \times 10^3$				
	46	46	46		82	82	82	82	82
Состояние вяжущего при температурах, °С	после прогрева				под давлением				
	90				100				
Показатель сдвига $G^* \sin \delta$ (Па) не больше при температурах испытания, °С*	5×10^3 *				5×10^3 *				
	10	7	4		40	37	34	31	28
Трещиностойкость при температурах, °С:	–24	–30	–36		0	–6	–12	–18	–24
Модуль жесткости при ползучести, МПа, меньше	300				300				
Коэффициент пластичности, больше	0,3				0,3				
Деформация разрушения, %	больше 1				больше 1				

* Прогрев под давлением G^* определяют при промежуточной температуре: $T_{пр} = [(T_{max} - T_{min})2] + 4$

Для оценки жесткости битума при высоких температурах, отвечающих той или иной зоне, определяют комплексный модуль сдвига G^* и тангенс угла механических потерь с помощью динамического сдвигового реометра (DSR), осуществляющего синусоидальные колебания по схеме плоскость-плоскость (рис. 11.2).

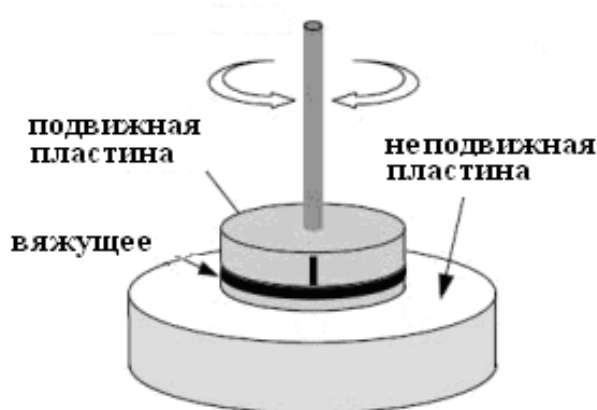


Рис. 11.2. Динамический сдвиговый реометр (DSR), работающий по схеме плоскость – плоскость

Опорная плоскость (пластина), на которую нанесен слой битума определенной толщины, в процессе испытания остается неподвижной, круглая пластина колеблется вокруг вертикальной оси с заданной частотой и амплитудой. Частота определяется количеством полных периодов за 1 с и выражается в герцах. В процессе испытания записывают синусоиды крутящих моментов, пересчитываемых в напряжения, и угловых деформаций.

Если бы битум был упругим материалом, к которому он приближается при температурах стеклования (хрупкости), то синусоиды напряжений и деформаций совпадали бы, и можно было бы определить один модуль упругости G' .

Если бы битум был идеально текучим материалом, то можно было бы также получить один модуль течения G'' , без упругой оставляющей. Поскольку битум является вязкоупругим материалом, то синусоиды напряжений и деформаций не совпадают, а отстают друг от друга на угол сдвига фаз (ϕ) (рис. 11.3).

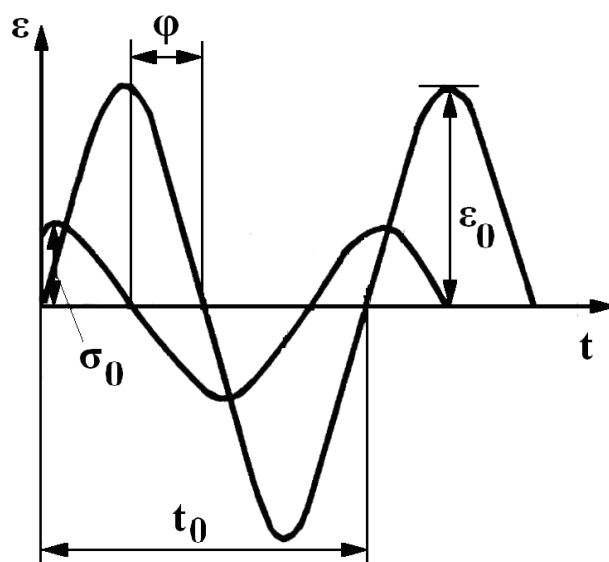


Рис. 11.3. Принцип действия динамического сдвигового реометра:

σ_0 – амплитуда напряжения; ε_0 – амплитуда деформации;

t_0 – период колебаний; φ – угол сдвига фаз

В этом случае модуль упругости является комплексной величиной, рассчитываемой по формуле

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} . \quad (11.1)$$

При этом составляющие комплексного модуля (G^*), модуль накопления (G') и модуль потерь (G'') определяют соответственно по формулам

$$G' = G \cdot \cos \varphi; \quad (11.2)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \varphi. \quad (11.3)$$

Тангенс угла механических потерь (φ), служащий мерой рассеивания упругой энергии при деформировании, представляет собой отношение

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{G''}{G'}. \quad (11.4)$$

В системе SHRP Superpave в качестве характеристики жесткости при высоких температурах принято соотношение: $\sin G^* / \sin \varphi$. Для битумов, применяемых во всех зонах, при максимальной летней

температуре она должна быть: не меньше 10^3 Па для исходных битумов, не меньше $2,2 \cdot 10^3$ Па для битумов, подвергнутых старению в тонкой пленке. Для оценки жесткости битума после старения под давлением в камере старения предложено произведение $G^* \sin \phi$ (т.е. G''), которое при температурах испытания, указанных в табл. 11.1, не должно быть больше $5 \cdot 10^3$ Па. При этом предполагается, что температура испытания, имитирующая климатические условия, должна быть в пределах $80 - 100$ °С.

Для оценки трещиностойкости битумных вяжущих используют несколько показателей: первый – это модуль жесткости при ползучести при температурах на 10 °С ниже минимальной температуры асфальтобетона, принятой для каждой зоны. Значение модуля жесткости должно быть равным или меньшим 300 МПа. Его определяют на специальном приборе, (балочном реометре) позволяющем оценить прогиб шарнирно опертой на двух опорах битумной балки, нагруженной посередине пролета. Этот прибор называют реометром с изгибающейся балкой (BBR) (рис. 11.4).

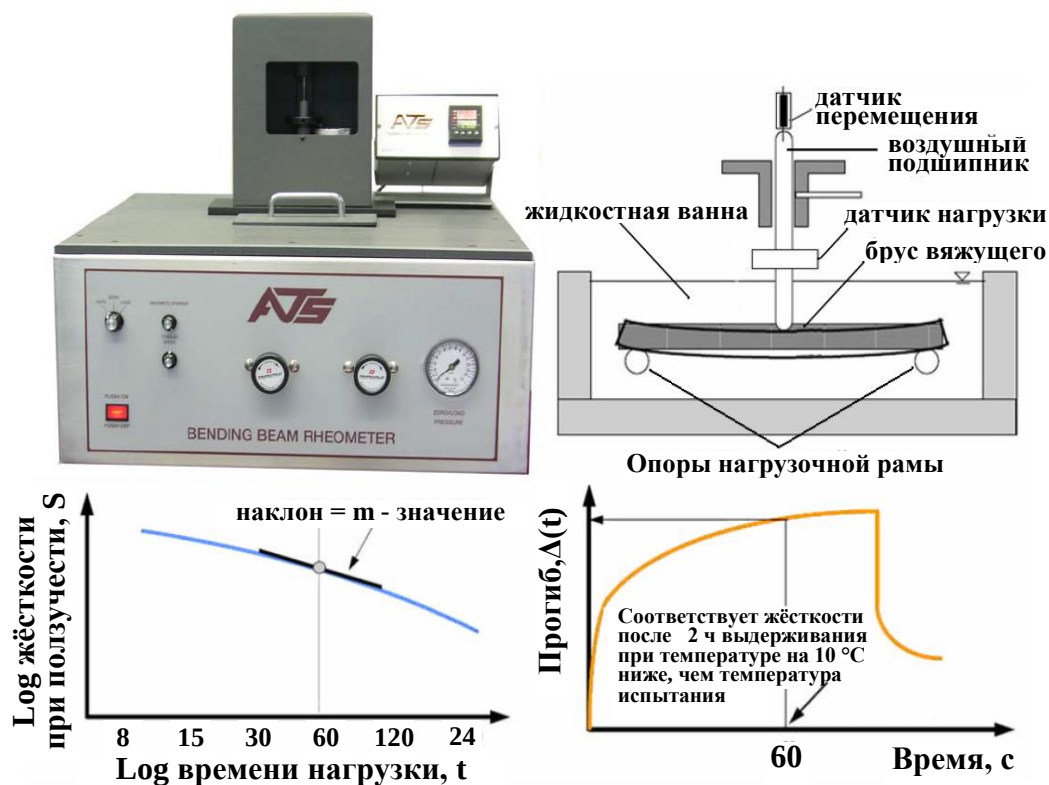


Рис. 11.4. Реометр с изгибаемой балкой (BBR)

Подлежащая испытанию битумная балка имеет следующие размеры: высоту 12,5 мм, длину 125 мм, ширину 6,25 мм. Испытания выполняют в жидкостной холодильной камере. Испытуемые образцы предварительно подвергаются старению во вращающемся сосуде по методу RTFOT и/или в камере старения под давлением. Суть испытания сводится к тому, что охлажденный до нормируемой температуры образец устанавливают на опоры и в течение 60 с подвергают действию усилия, равного 980 мН.

В процессе испытания автоматически регистрируют величину прогиба во времени. Жесткость или модуль ползучести вяжущего определяют по формуле сопромата при изгибе сводной опертой на две опоры балки, нагруженной посередине сосредоточенным усилием.

С использованием принятой для этих целей аппаратуры можно определить температуру, отвечающую жесткости 300 МПа, и рассматривать ее как температуру хрупкости по BBR, подобно температуре хрупкости по Фраасу. Различие между этими двумя температурами состоит в том, что в методе BBR балка подвергается постоянному напряжению, а в методе Фрааса – постоянной и циклической деформации.

Вторым показателем трещиностойкости может служить показатель пластичности «*m*», определяемый по скорости изменения величины прогиба или жесткости при ползучести на участке времени, близком к 60 с. Нормируемая величина коэффициента «*m*» для вяжущих любой из 37 зон должна быть равной или больше 0,3.

В дорожном покрытии при низких температурах битумные вяжущие подвергаются растяжению. В связи с этим одним из критериев оценки трещиностойкости является их деформативность при низких температурах. Соответственно, система SHRP Superpave предусматривает определение температуры, при которой испытываемый на растяжение со скоростью 1,0 мм/мин образец разрывается при деформации (относительном удлинении), не меньшей 1 %. Испытание выполняют на образцах специальной формы (рис. 11.5). Для таких испытаний необходимо обеспечить высокую точность изменений, для чего используют лазерный микрометр и поддерживают температуру с точностью $\pm 0,1$ °С.

По существу это испытание близко к испытанию по Фраасу по определению температуры хрупкости с той лишь разницей, что на приборе Фрааса пленка битума, нанесенная на металлическую поверхность, подвергается в нужном режиме растяжению при изгибе. Эти недостатки определения температуры хрупкости упразднены в методе, предлагаемом в Superpave.

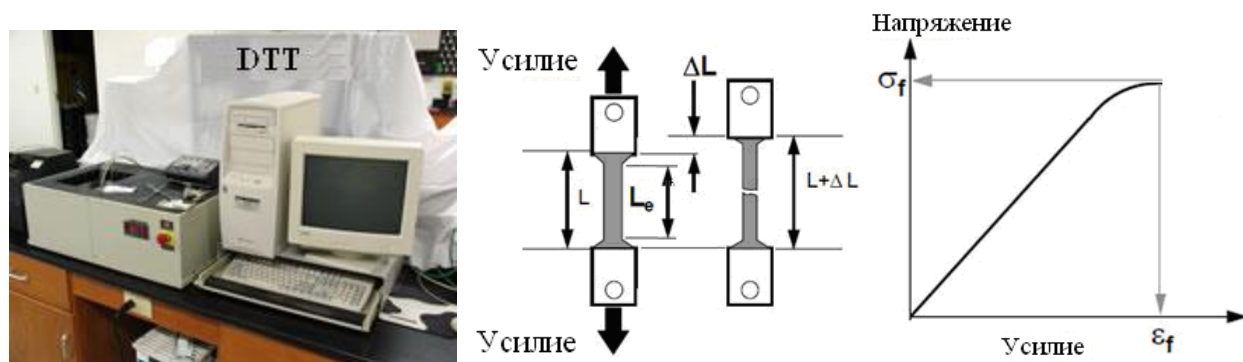


Рис. 11.5. Прибор для испытания на растяжение (DTT)

В американской системе оценки качества битумных вяжущих огромное внимание уделяется изменению их свойств во времени на технологической стадии и в процессе эксплуатации. Это явление в отечественной теории и практике определяется термином «старение». Системой Supergrape предусмотрено два вида испытаний на старение.

Первое испытание на старение выполняют по методу RTFOT в термостате с вращающимся со скоростью 15 об/мин барабаном, в который установлены восемь стаканчиков с тонким слоем битума (рис. 11.6). Каждый образец обдувается струей воздуха, температура испытания 163 °С время 85 минут. Образцы после такого термостарения, имитирующего технологические процессы, испытывают с целью определения потери массы и модулей жесткости. Оставшееся вяжущее соскабливают для испытания на старение под давлением.



Рис. 11.6. Термостат с вращающимся стеклянным сосудом (RTFOT)

Испытание на старение под давлением (PAV) предназначено для определения влияния окружающей среды в процессе эксплуатации асфальтобетона на его трещиностойкость при низких температурах по модулю жесткости при ползучести, коэффициенту

пластичности и/или предельной разрушающей деформации. В камере для старения с помощью сжатого воздуха поддерживается давление 2,07 МПа, температуру термостатирования назначают в пределах от 90 до 110 °С с точностью $\pm 0,5$ °С. Кюветы, содержащие по 50 г вяжущего, выдерживают в камере в течение 20 часов (рис. 11.7). Извлеченные из камеры кюветы дополнительно выдерживают при температуре 163 °С в течение 30 минут, чтобы удалить поглощенный битумом воздух. Выдержанный таким образом битум используют для определения показателей сдвига в динамическом сдвиговом реометре (DSR), трещиностойчивости по изгибу балки (BBR) и осевому растяжению с помощью машины (DTT).



Рис. 11.7. Аппарат для старения вяжущего под давлением (PAV)

Описанная выше система оценки качества и предсказания работоспособности битума в покрытии является самой сложной в мире. Оснащение битумной лаборатории необходимыми приборами стоит очень дорого, технический персонал должен иметь высокую квалификацию. Кроме того, не все показатели однозначно соответствуют условиям работы битума в асфальтобетонном покрытии. Это касается температуры трещиностойчивости и показателей сдвига по значениям комплексных модулей сдвига и тангенсам углов механических потерь. Система не учитывает влияние минеральных подложек на свойства битума, особенно тонкодисперсных минеральных порошков. Она исключает возможность оценки адгезионных и когезионных свойств вяжущих. Тем не менее, она является первой в истории битумов системой, в которой используются реологические показатели, наиболее объективно оценивающие свойства самых

разнообразных вязкоупругих материалов, к которым относятся и термопластичные битумные вяжущие.

Существование системы SHRP Superpave не означает полного отказа от предшествующих ей показателей качества битума. Так, в лабораторной практике в США используют глубину проникания иглы (по ней идентифицируют различные сорта битума АС-20), температуру вспышки, растворимость в органических растворителях, истинную плотность, температуру размягчения. Эти показатели в США относятся к так называемому пакету требований «SHRP PLUS».

11.2. Европейская система оценки качества битумов

В странах Европейского Союза все битумные материалы, применяемые в дорожном и индустриальном (промышленно-гражданском) строительстве, объединяются термином «битумные вяжущие». К битумным вяжущим, применяемым в дорожном строительстве, относятся: битумы дорожные традиционные (EN 14023); битумы, модифицированные полимерами (EN 12591); битумы жидкие и разжиженные (EN 15322); катионные битумные эмульсии (EN 13808). Кроме того, используются дорожные битумы (EN 13924). К битумным вяжущим строительного назначения относятся и очень твердые индустриальные битумы (EN 13305).

Требования к дорожным битумам изложены в стандарте EN 12591, распространяющемся на 31 европейскую страну. Согласно этому стандарту, дорожные битумы делятся на три класса по их консистенции: битумы вязкие с пенетрацией при 25 °С (20–220)×0,1 мм, битумы маловязкие с пенетрацией при 15 °С (250–900)×0,1 мм и жидкие битумы, текущие при температуре 60 °С.

Особенностью европейского подхода к оценке качества вязких дорожных битумов является то, что она включает два уровня требований: обязательные для всех стран и рекомендуемые (табл. 11.2), необходимость соблюдения которых определяется отдельными регионами или странами. Номенклатура битумов по пенетрации отличается от принятой в Украине, России и Беларуси по диапазону глубин проникания иглы при 25 °С от 20 до 220×0,1 мм и по количеству марок внутри этого диапазона. Этих марок восемь. Следовательно, пределы пенетраций каждой марки гораздо уже, чем

в стандартах стран бывшего СССР. В Украине этот класс битумов делится на 4 марки, в России – на 5, в Беларуси – на 5. Сужение пределов пенетрации в пределах марок, является признаком высоких технологий нефтеперерабатывающей промышленности. Но главное заключается в том, что создаются предпосылки для более объективного выбора битума, по своим свойствам в наибольшей степени отвечающих его условиям его работы в дорожной одежде в конкретных климатических условиях на дороге определенной категории по интенсивности движения и нагрузке на ось автомобиля. Отличительной особенностью этого стандарта является включение в него битумов марок 20/30 и 35/45, которые гораздо тверже по пенетрации и температуре размягчения, чем битумы с более высокой пенетрацией, применяемые в Украине и СНГ. Такие битумы применяются в Европе для устройства нижних слоев покрытий и/или верхних слоев оснований, их не применяют для верхних слоев покрытий из-за высокой хрупкости. Набор обязательных показателей свойств мало отличается от тех, что применяются в странах СНГ. Это подтверждается тем, что главными показателями, включенными в европейский сертификат качества битума, являются: глубина проникания иглы, температура размягчения и устойчивость против старения, оцениваемая по остаточной пенетрации, изменение температуры размягчения и массы после прогрева при 163 °С.

В региональные нормы (табл. 11.2), кроме предусмотренных стандартом обязательных, входят требования к индексу пенетрации, динамической вязкости при температуре 60 °С, температуре хрупкости и кинематической вязкости при 135 °С, определяемой с помощью капиллярного вискозиметра.

По значению динамической вязкости при 60 °С судят, насколько принятый битум может обеспечить устойчивость асфальтобетона в покрытии против накопления необратимых (пластических) деформаций в жаркое время года. Температура 60 °С принята с учетом того, что такие покрытия в ЕС, как правило, не нагреваются летом выше этой температуры. По значению кинематической вязкости судят о возможности технологической переработки битумов при загрузке-выгрузке, транспортировании на асфальтобетонном заводе.

Дорожные вязкие битумы, применяемые в ЕС, получают способом вакуумной дистилляции из тяжелых нефтей. По своему составу и свойствам они относятся к структурному типу «золь». Это определяет главные отличия их свойств от свойств битумов, при-

меняемых в Украине, России и странах СНГ, получаемых способом окисления и относящихся к типу «золь-гель». К положительным отличиям западноевропейских битумов, как следует из рассмотренных требований (табл. 11.2, 11.3) и результатов экспериментальных исследований, относятся высокая устойчивость к старению и высокая температура вспышки, что связано с большим содержанием в них смол. Это определяет высокую (около 200 см) растяжимость этих битумов при температуре 25 °С. Такая заведомо высокая растяжимость битумов, обусловленная смолистостью нефтяного сырья, позволила западноевропейским производителям и потребителям битума отказаться от показателя растяжимости.

При равных значениях пенетрации западноевропейские битумы отличаются от выпускаемых в странах (на территории) бывшего Советского Союза меньшей на 3–5 °С температурой размягчения и более высокой на 3–5 °С температурой хрупкости. К недостаткам европейского стандарта может быть также отнесено и отсутствие в нем показателя сцепления битума с минеральной поверхностью. Таким образом, решая вопрос о производстве собственных битумов, подобных европейским, или применении импортных европейских битумов следует учитывать их достоинства и недостатки. Битумы такого класса с малой пенетрацией могут оказаться приемлемыми для районов с малым количеством осадков, с высокими летними и зимними температурами.

При сопоставлении требований к свойствам европейских остаточных и окисленных битумов после старения следует иметь в виду, что они оцениваются разными методами. Европейский стандарт требует выполнять испытания на старение во вращающемся сосуде с одновременной подачей воздуха (EN 12607-1), в то время как принятый в странах бывшего Советского Союза стандарт предусматривает испытание на старение в неподвижном тонком слое, когда старению может подвергаться только поверхностный слой. Стандарт ЕС включает требования ко всем трем классам дорожных битумов, чем выгодно отличается от стандартов стран бывшего СССР, где действуют отдельные стандарты на вязкие и жидкие битумы.

Чтобы увязать систему оценки качества вязких и маловязких дорожных битумов, стандарт ЕС рекомендует для них практически те же показатели свойств (табл. 11.3). В случае маловязких битумов требования упрощены и уменьшены по объему. Ведущим показателем консистенции маловязких битумов является, также как и вязких, пенетрация. В ее пределах от 250×0,1 мм до 900×0,1 мм выделено 4 марки битумов: 250/330; 330/430; 500/650; 650/900.

Таблица 11.2

Технические требования к европейским вязким дорожным битумам (извлечение из EN 12591)

Вид	Показатели свойств	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220
Обязательные	Пенетрация при температуре 25 °С, в 0,1 мм	20–30	30–45	35–40	40–60	50–70	70–100	100–150	160–220
	Температура размягчения, в °С	55–63	52–60	50–58	48–56	46–54	43–51	39–47	35–43
	Устойчивость против старения при температуре 163 °С								
	Остаточная пенетрация при 25 °С, %, не меньше	55	53	53	50	50	46	43	37
	Изменение температуры размягчения, в °С, не больше	8	8	8	9	9	9	10	10
	Изменение массы, %, не больше	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	1,0
	Температура вспышки, в °С, не ниже	240	240	240	230	230	230	230	220
Региональные	Растворимость в %, не меньше	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
	Индекс пенетрации	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7	–1,5 до +0,7
	Динамическая вязкость при температуре 60 °С в Па·с, не меньше	440	260	225	175	145	90	55	30
	Температура хрупкости по Фраасу в °С, не выше	–	–5	–5	–7	–8	–10	–12	–15
	Кинематическая вязкость при 135 °С в мм ² /с, не ниже	530	260	400	370	325	295	230	135

Таблица 11.3

Технические требования к маловязким дорожным битумам (извлечение из EN 12591)

Вид	Показатели свойств	250/330	330/430	500/650	650/900
Обязательные	Пенетрация при температуре 15 °С, 01 мм	70-130	90-170	140-260	180-360
	Динамическая вязкость при температуре 60 °С, Па·с, не ниже	18	12	7,0	4,5
	Устойчивость к старению при температуре 163 °С				
	Относительная вязкость при температуре 60 °С	4,0	4,0	4,0	4,0
	Изменение массы, %, не больше	1,0	1,0	1,5	1,5
	Температура вспышки, °С, не ниже	180	180	180	180
	Растворимость, %, не менее	99,0	99,0	99,0	99,0
Региональные	Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	–16	–18	–20	–20
	Кинематическая вязкость при температуре 135 °С, мм/сек, не ниже	100	85	65	50

В связи с усложнением лабораторного определения пенетрации при высоких ее значениях разработчики стандарта снизили температуру испытания с 25 °С до 15 °С. При этом маркировка проведена по пенетрации при 25 °С, которую получают умножением значения пенетрации, установленного при 15 °С, на коэффициент по среднему значении марки, равный 2,88. Этот коэффициент для вязких битумов в пределах марок с пенетрацией от 50×0,1 мм до 200×0,1 мм меняется от 3,5 до 3,0. При этом он несколько выше для остаточных битумов, температурная чувствительность которых выше, окисленных. Динамическая вязкость маловязких битумов ниже, чем вязких. Она почти в 4 раза уменьшается при переходе от марки 250/330 к марке 650/900, тогда как пенетрация снижается в 2,7 раза.

Устойчивость таких битумов к старению при 163 °С во вращающихся сосудах оценивают по изменению динамической вязкости. После старения она может возрасти не более чем в 4 раза, изменение массы не должно превышать 1,0–1,5 %, а температура вспышки должна быть не выше 180 °С.

Для сопоставимой марки БН 200/300 остаточного битума, включенной в ГОСТ 22245-90, действующий до настоящего времени, температура размягчения должна быть не ниже 33 °С, а температура вспышки не ниже 220 °С, тогда как для окисленного битума марки БНД 200/300 температуры размягчения и вспышки должны быть не меньше соответственно 35 °С и 200 °С. Маловязкие битумы рассмотренных марок рекомендуются для применения.

Битумы жидкие разжиженные (табл. 11.4) маркируются по значениям кинематической вязкости в отличие от жидких битумов стран бывшего СССР, которые маркируются по условной вязкости, оцениваемой в секундах, за которые определенное количество битума (50 мл) должно вытечь сквозь отверстие диаметром 5 мм при той же температуре 60 °С. Очевидно, что кинематическая вязкость является более обоснованным и точным показателем, чем время истечения.

Однако ее определение отличается большей сложностью. Кроме этого, система оценки качества жидких битумов включает устойчивость к старению по изменению массы после прогрева в тонком слое; температуру вспышки; растворимость. В качестве дополнительного регионального испытания допускается определение истинной вязкости в ротационном вискозиметре при температуре 60 °С. При этом предусматривается высокая температура вспышки (не менее 160 °С), что свидетельствует о длительных сроках формирования свойств таких битумов.

Таблица 11.4

Технические требования к жидким битумам (извлечение из EN 12591)

Показатели свойств	$\nu = 1500$	$\nu = 3000$	$\nu = 6000$	$\nu = 12000$
Кинематическая вязкость при 60 °С, мм ² /с	1000–2000	2000–4000	4000–8000	8000–16000
Сопротивление старению при температуре 120 °С: изменение массы, % не больше	2,0	1,7	1,4	1,0
Температура вспышки, °С, не ниже	160	160	180	180
Растворимость, %, не ниже	99,0	99,0	99,0	99,0
Вязкость в ротационном вискозиметре при 60 °С, Па·с, не больше	3,0	3,0	2,5	2,0

Стандарт ЕС не предусматривает ни определения количества испарившегося разжижителя, ни температуры размягчения остатка после прогрева, как это предусмотрено стандартами на жидкие битумы, действующими в Украине, России и Беларуси.

Каждая партия битума сопровождается паспортом ЕС, пример которого приведен на рис. 11.8. В этом паспорте содержатся: информация о его принадлежности сертифицирующему органу ЕС; данные о поставщике; два последние года сертификации; номер сертификата; номер и название европейского стандарта; описание продукта и информации о нормируемых требованиях по каждому показателю, а также вид требований.

ОБЯЗАТЕЛЬНАЯ	РЕГИОНАЛЬНАЯ
 01234	 01234
AnyCo Ltd, P.O. Box 21, B-1050 09 01234-CPD-00234	AnyCo Ltd, P.O. Box 21, B-1050 09 01234-CPD-00234
EN 12591:2009 Paving grade bitumen: 50/70 Penetration at 25 °C..50 – 70×0.1 mm Softening point.....46 – 54 °C Resistance to hardening at 163 °C (EN 12607-1) Retained penetration at 25 °C≥..50 % Increase in softening point≤ 9 °C	EN 12591:2009 Paving grade bitumen: 50/70 Penetration at 25 °C..50–70×0.1 mm Softening point.....46 – 54 °C Resistance to hardening at 163 °C (EN 12607-1) Retained penetration at 25 °C..≥ 50 % Increase in softening point...≤ 9 °C Penetration Index..... –1.5 to + 0.7 Dynamic viscosity at 60 °C.....NPD Fraass Breaking point.....≤ –8 °C

Рис. 11.8. Пример маркировки вязкого битума в ЕС

Раздел 12 | БИТУМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРАМИ

12.1. Структура и свойства полимеров

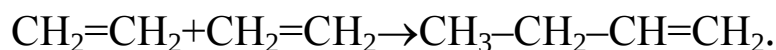
Повышение интенсивности движения на дорогах без встречного движения (автомагистралях), увеличение грузоподъемности автотранспортных средств (нагрузки на ось до 11–13,5 т на ось), жесткие климатические условия работы асфальтобетонов в летнее и зимнее время года приводят к тому, что традиционный битум не может обеспечить необходимую долговечность (18–20 лет) покрытий автомобильных дорог. Начиная с 60-х годов прошлого столетия, возникла необходимость принципиального улучшения его свойств. Даже современные технологии производства битума не представляют таких возможностей, поскольку улучшение одного показателя качества битума непременно ухудшает другой. Например, рост температуры размягчения сопровождается ухудшением трещиностойкости, расширение интервала пластичности уменьшает устойчивость против старения.

Особые свойства полимеров, широко применяемых в различных областях производства, привлекли внимание исследователей, производителей и потребителей битума, что привело к разработке особой разновидности битумных вяжущих, которые классифицируются как *битумы, модифицированные полимерами (БМП)*.

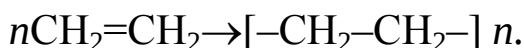
Техническое применение полимеров берет свое начало от открытия в 1775 году природного каучука (латекса), которому, благодаря изобретению вулканизации Ч. Гудийром (США), научились придавать нужные свойства.

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи или другие структурные соединения. Наибольшее распространение получили органические полимеры, содержащие атомы углерода, водорода, азота, серы и другие элементы. Молекулы полимеров представляют собой молекулу его низкомолекулярного аналога–мономера, соединенную с другими такими же молекулами химическими связями, т.е. молекула полимера (Мп) состоит из «*n*» повторяющихся звеньев мономера (Мм). Число повторяющихся звеньев мономеров в структуре полимера называется степенью полимеризации.

Это может быть проиллюстрировано самым простым полимером – полиэтиленом, продуктом полимеризации мономера – этилена. Этилен – ненасыщенный углеводород, обладающий способностью вступать в реакцию присоединения. При взаимодействии двух молекул этилена образуется молекула бутилена

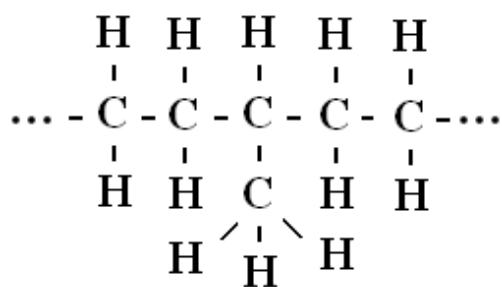


Если же объединяется много « n » молекул этилена (мономера), образуется полимер, называемый полиэтиленом

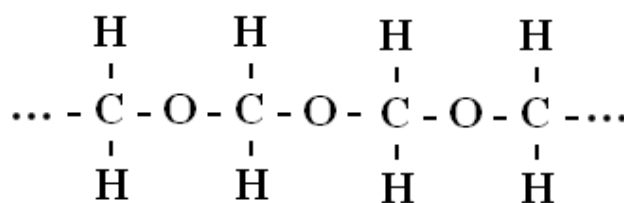


В общем случае $n\text{Мм}\rightarrow\text{Мп}$, т.е. много (поли) « n » молекул мономеров (Мм) образуют молекулу полимера Мп, называемую *макромолекулой*. Полимеры с высокой степенью полимеризации называют высокополимерами, а низкой – олигомерами. Молекулярная масса полимеров может достигать огромной величины 10^4-10^6 . Молекулярная масса вещества – это сумма масс атомов, входящих в молекулу, выраженная в 1/12 массы нуклида углерода. Она составляет $1,66\times 10^{-27}$ кг. Умножив единицу массы полистирола на молекулярную массу, например, полистирола (120×10^3), можно определить массу макромолекулы: $120\cdot 10^3\times 1,66\cdot 10^{-27}=1,99\cdot 10^{-22}$ кг.

Полимеры, состоящие из одинаковых мономеров, называются гомоцепными; соединения, которые включают несколько различных мономеров, называются *сополимерами*. Среди гомогенных выделяют карбоцепные (например, полиэтилен), главная цепь которых состоит только из атомов углерода, и гетероцепные, содержащие в своей основной цепи не только атомы углерода, но и другие химические элементы (например, полиформальдегид). Название полимера состоит из названия мономера и частицы «поли»: полиэтилен, полипропилен, полизобутилен и др.



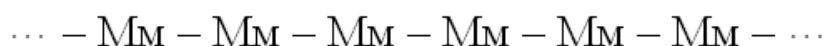
полипропилен



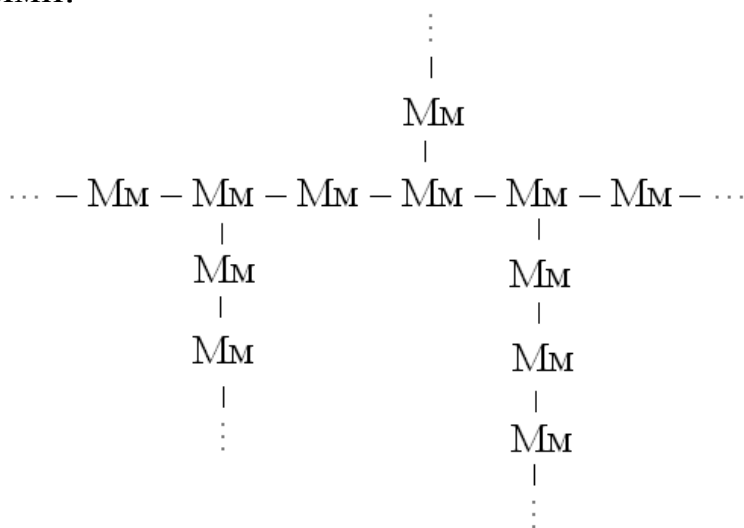
полиформальдегид

Свойства полимеров, как и других тел, определяются составом, молекулярной массой и строением (структурой). Чем выше молекулярная масса, тем больше консистенция полимера (от жидкости до твердого тела). Макромолекулы могут иметь различное строение: линейное, разветвленное, сетчатое, пространственное.

Макромолекулы с *линейным строением* представляют собой системную цепь из мономеров (Мм):

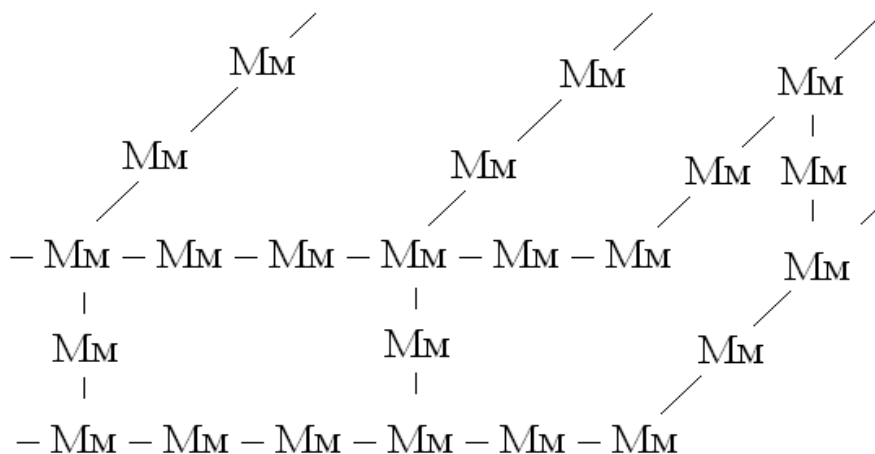


Разветвленные полимеры имеют основную цепь из мономеров с боковыми цепями:



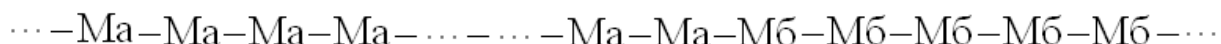
Сетчатые полимеры состоят из длинных цепей, соединенных между собой химическими связями в одной плоскости.

Пространственные полимеры состоят из длинных цепей, соединенных между собой химическими связями в трех измерениях. Они могут образовывать огромную макромолекулу.

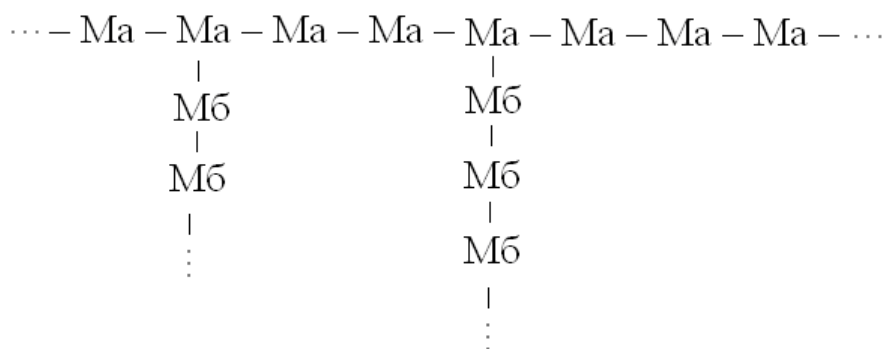


В молекуле сополимера мономеры могут размещаться регулярно или беспорядочно, тогда сополимеры соответственно называются регулярными или статистическими.

Смеси полимеров, в которых звенья каждого полимера образуют длинные непрерывные включения, называют *блоксополимерами*:



В случае, когда главная цепь состоит из одних мономеров, а боковые ответвления – из других, образуются *привитые* сополимеры



В молекулярных цепях линейных и разветвленных полимеров атомы соединяются между собой химическими связями (с энергией ~200–1000 кДж/моль) длиной около 1,5 Å, а между цепями – слабыми межмолекулярными связями длиной около 3–4 Å, (с энергией около 2–40 кДж/моль). Между этими крайними по энергии взаимодействия связями располагаются: ковалентная (до 710 кДж/моль) и водородная (до 50 кДж/моль). В сетчатых и пространственных полимерах между цепями существуют поперечные химические связи. Чем больше расстояние между узлами пространственной структуры, тем больше система приближается к полимеру. При отсутствии длинных связей и наличии только химических связей (менее 1,5 Å) вещество теряет свойства полимера и приближается к твердым телам.

Полимеры получают из низкомолекулярных соединений по реакциям полимеризации или поликонденсации. Полимеризация – это реакция соединения нескольких молекул мономеров, не сопровождающаяся изменением элементарного химического состава и выделением побочных продуктов. Полимеризация протекает по механизму, близкому к тому, который описан в технологии получения битумов (Раздел 6). Радикальная полимеризация возбуждается нагревом (окисление битума) световой энергией, ионизирующим облучением, химическими инициа-

торами, например перекисью бензоила. Полимеризацией получают преимущественно термопластичные полимеры.

Поликонденсация заключается в химическом соединении нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающимся выделением простейших низкомолекулярных веществ.

По реакции на температуру органические полимеры делятся на *термопластичные и термореактивные*. Первые, как было показано в отношении битумов, изменяют свои механические свойства в соответствии с изменением температуры, механические свойства вторых на температуру не реагируют. Для регулирования свойств битумов используют, как правило, аморфные термопластичные полимеры, не имеющие кристаллического строения.

Термопластичные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*.

Стеклование – это процесс перехода легкотекучей жидкости в твердое стеклоподобное тело, когда вязкость близка к 10^{12} Па·с. Высокоэластическое состояние характеризуется способностью полимера к развитию больших (сотни процентов) деформаций под влиянием внешнего механического воздействия и их обратимости после снятия такого воздействия. Вязкотекучее состояние характеризуется способностью полимеров течь с низкой вязкостью. Это происходит за счет способности макромолекул перемещаться друг относительно друга.

Эти переходы хорошо иллюстрируются термомеханической кривой, предложенной В. А. Каргиным. Ее получают путем измерения деформации полимера под действием определенной нагрузки при повышении температуры (рис. 12.1). При низких отрицательных температурах полимеры находятся в застеклованном состоянии, границы которого определяются их составом и структурой (участок 1). С повышением температуры выше температуры стеклования ($T_{ст}$) формируется участок 2 перехода к высокоэластическому состоянию (участок 3), а при достижении некоторой высокой температуры (T_T) деформация резко растет, что свидетельствует о переходе в вязкотекучее состояние (участок 4). Характер термомеханической кривой зависит от молекулярной массы вещества. Низкомолекулярные вещества не обладают способностью к эластическим деформациям из-за малых размеров их молекул. Из застеклованного состояния они сразу переходят в вязкотекучее (пунктирная кривая).

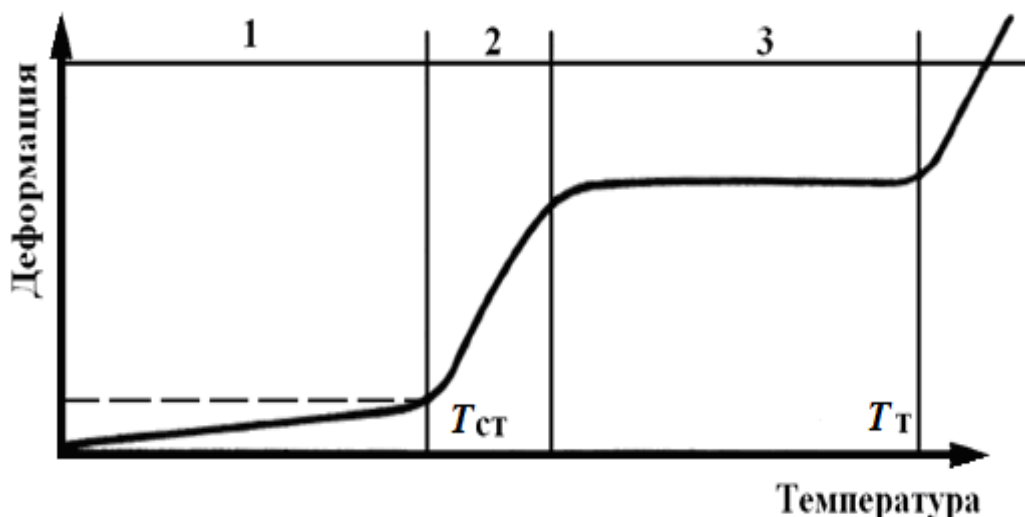


Рис. 12.1. Термомеханическая кривая высокополимера с областями деформирования: упруго-хрупкости (1); вязкоупругости (2); высокоэластичности (3)

Это относится и к битумам. Тем не менее, при повышении молекулярной массы битумов, что аналогично переходу от марок с высокой пенетрацией (130/200) к маркам с низкой пенетрацией (40/60), область перехода в вязкотекучее состояние смещается в сторону более высоких температур. Это можно сравнить с изменением температуры хрупкости. Она растет при таком изменении пенетрации.

Если условно приравнять температуру стеклования ($T_{ст}$) битума к температуре хрупкости ($T_{хр}$), а температуру вязкого течения (T_t) к температуре размягчения (T_p), то переход от битумов с малой пенетрацией к битумам с большой пенетрацией, т.е. с уменьшением средномолекулярной массы битумов, можно представить термомеханическими зависимостями, подобными к той, что приведена на рис. 12.2 в левой его части.

Из него следует, что интервал температур между температурой размягчения и хрупкости, т.е. интервал пластичности, очень близок для битумов разных марок, что характерно и для низкомолекулярных полимеров. Согласно стандарту на битумы в пределах пенетрации от $40 \times 0,1$ мм до $200 \times 0,1$ мм интервал пластичности изменяется всего на 5°C : от 61°C для битумов марки БНД 40/60 до 56°C для битумов марки БНД 130/200.

При повышении молекулярной массы полимеров одного гомологического ряда интервал между температурой стеклования (T_c) и текучести (T_t) растет гораздо больше. Для высокополимеров,

например, дивилинстирольного термоэластопласта, интервал между температурой стеклования ($-93\text{ }^{\circ}\text{C}$) и температурой текучести ($56\text{ }^{\circ}\text{C}$) составляет $149\text{ }^{\circ}\text{C}$, для полиэтилена этот интервал пластичности достигает $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, для полиизобутилена – $178\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пластификация полимеров приводит к уменьшению интервала пластичности. Так, введение в полиметилметакрилат 10 % пластификатора снижает интервал между температурой стеклования и текучести на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

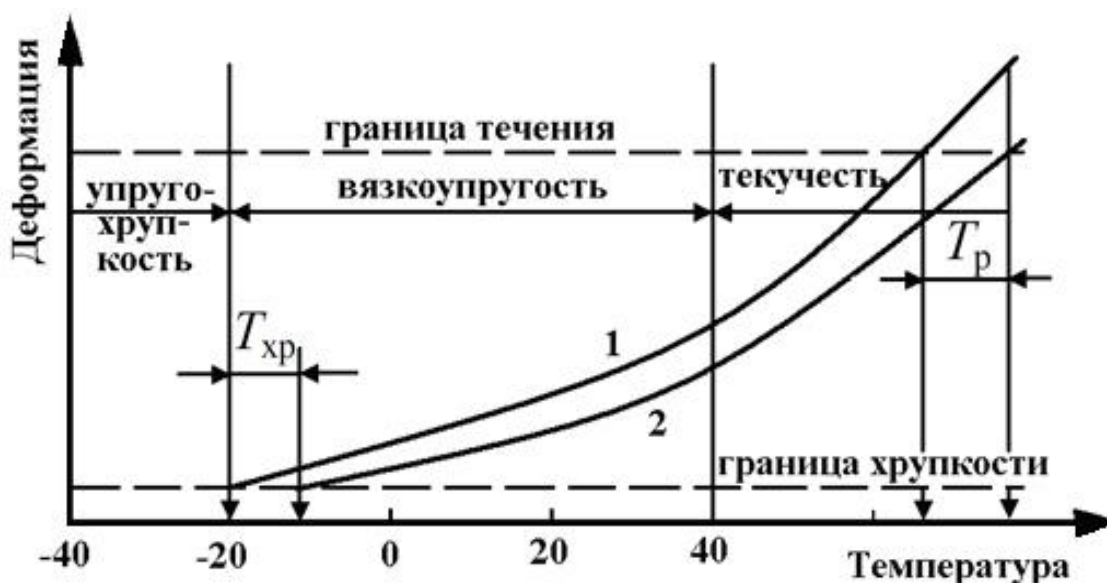


Рис. 12.2. Термомеханическая кривая по температурам хрупкости ($T_{хр}$) и размягчения (T_p) битумов марок БНД 130/200 (1) и БНД 40/60 (2)

Интервал эластичности полимеров определяется гибкостью их цепей. У высокомолекулярных полимеров с гибкими цепями (линейной и разветвленной структуры) интервал эластичности между T_c и T_t очень широк – от $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокомолекулярные полимеры с жесткими цепями макромолекул имеют менее широкий интервал эластичности – от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. При малой гибкости цепей полимеры имеют высокие значения $T_{ст}$, а разность температуры $T_p - T_{ст}$ настолько мала, что они вообще не проявляют высокой эластичности даже при высоких температурах. Переход из стеклообразного (хрупкого) состояния в вязкотекучее осуществляется непосредственно через размягчение. Подобный переход характерен и для битумов, макромолекулы которых (асфальтены) являются достаточно жесткими, способными к образованию пространственного каркаса (Раздел 4). Изложенные выше особые свойства полимеров стали весомым аргументом в пользу модификации ими битумов.

12.2. Структура, состав и свойства битумов, модифицированных полимерами

На основе накопленного опыта наибольшее применение в асфальтобетонных технологиях к настоящему времени получили термоэластопласты: сополимеры стирол-бутадиен-стирол – СБС (или дивинстирольные термоэластопласты – ДСТ), сополимеры стирол-изопрен-стирол – СИС; сополимеры стирол-бутадиен – СБ; статистические сополимеры стирол-бутадиен – СБР. На первом этапе, а в некоторых случаях и до настоящего времени, достаточно широко применяли термопласты: сополимеры этилен-винилацетаты – ЕВА; сополимеры этилен-метилакрилаты; сополимеры этилен-бутил-акрилаты. Кроме того, используют латексы: полихлопреновые, каучуко-бутадиеновые, каучук натуральный, а также каучуковую пудру.

Среди перечисленных модификаторов преобладают сополимеры. Причем термоэластопласты обладают высокой эластической деформацией, а термопласты – низкой. Все перечисленные полимеры обеспечивают физическую (т.е. межмолекулярную) модификацию битумов.

В то же время существуют полимерные модификаторы, в основе модификации которых лежат химические процессы. Считают, что к таким относится применяемый в США, Украине и России – «Элвалой» – этилен-глицидил-акрилат и различные его модификации. Мировая практика использования полимеров в асфальтобетонах показала, что наиболее соответствующим задачам улучшения качества битумов являются термоэластопласты типа СБС. Такие полимеры выпускают во многих странах под различными фирменными названиями «Кратон», ДСТ, «Карифлекс», «Калпрен» и др.

Свойства этих сополимеров могут регулироваться за счет изменения соотношения между бутадиеновой и стирольной составляющей. При этом за эластичность СБС отвечают бутадиеновые цепи, а за прочность стирольные домены (рис. 12.3). Так, при изменении содержания стирольной составляющей с молекулярной массой $M_m = 1,8 \times 10^5$ от 15 % до 60 % прочность СБС при 20 °С возрастает от 2,4 МПа до 11 МПа, т.е. в 4,6 раза. Но при этом предельная растяжимость до разрыва падает в 1,9 – 2,5 раза. Для примера предел текучести стали Ст.3 при растяжении близок к 240 МПа, а предельная деформация – 25 %.

Для дорожного строительства принимают обычно СБС и ДСТ с содержанием стирола, близким к 30–32 %. Такой полимер, как и битум, растворим в толуоле, имеет температуру размягчения 56–70 °С,

температуру стеклования минус 90–93 °С. По сравнению с полиизобутиленом его эластичность по отскоку почти в пять раз выше (61 % против 12 %), а по сравнению полибутадиеном в 1,3 раза ниже (61 % против 80 %), эластичность СБС после испытания на разрыв близка к 84 %. Сополимеры СБС могут иметь линейную и радиальную структуру (рис. 12.3), что влияет на технические и технологические свойства БМП. Для оценки качества БМП используют стандартные показатели качества, применяемые для вязкого битума, кроме того, определяют их когезию, эластичность, стабильность при хранении.

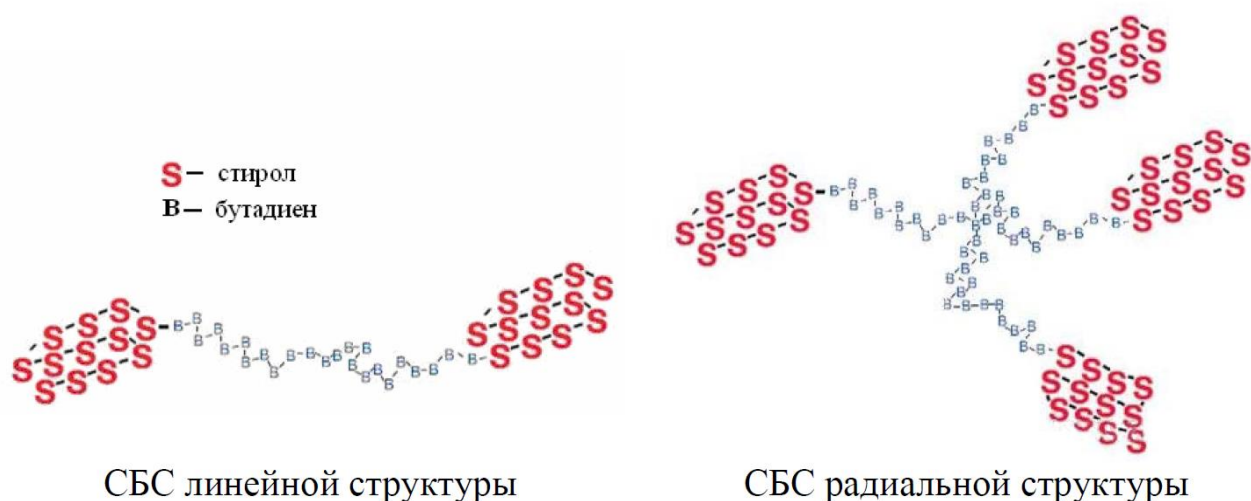


Рис. 12.3. Схемы структуры блоксополимера СБС

Важнейшим фактором, влияющим на свойства БМП, является его состав. Соотношение между содержанием битума и полимера сказывается на структуре БМП и приводит, в свою очередь, к изменению его свойств. Оптимальным можно считать такое соотношение, при котором достигается требуемый технический уровень качества, технологическая доступность и экономическая целесообразность БМП. В настоящее время, в зависимости от области применения, в битумы вводят от 1,5 до 10 % полимера типа СБС. Естественно, что содержание для других видов полимеров может изменяться в ту или иную сторону.

Электронно-микроскопические исследования, выполненные во Франции, показали, что в зависимости от содержания полимера в битуме могут образоваться три типа коллоидно-дисперсных систем и соответствующих им структур (рис. 12.4). При малом содержании полимера его частицы размером в несколько микрон являются дисперсной фазой, как в эмульсиях капли битума, и размещаются в

битумной (дисперсионной) среде. Эта среда состоит из смеси масел и смол – мальтенов. Частички полимера не контактируют между собой, несмотря на то, что их объем увеличивается из-за набухания (приблизительно в 6 раз), главным образом, в маслах. Средой в такой системе является битум. При большом содержании полимера его частицы, набухшие в битумных углеводородах, образуют достаточно регулярную сплошную сетку, которая становится средой, а битум, размещаясь в межполимерном пространстве, дисперсной фазой. Это называется инверсией фаз, при которой роль составляющих меняется. Между этими двумя крайними структурами существует еще одна переходная, подобная структуре «золь-гель» в битумах – структура со смешанным характером распределения и взаимодействием битумной и полимерной составляющих.

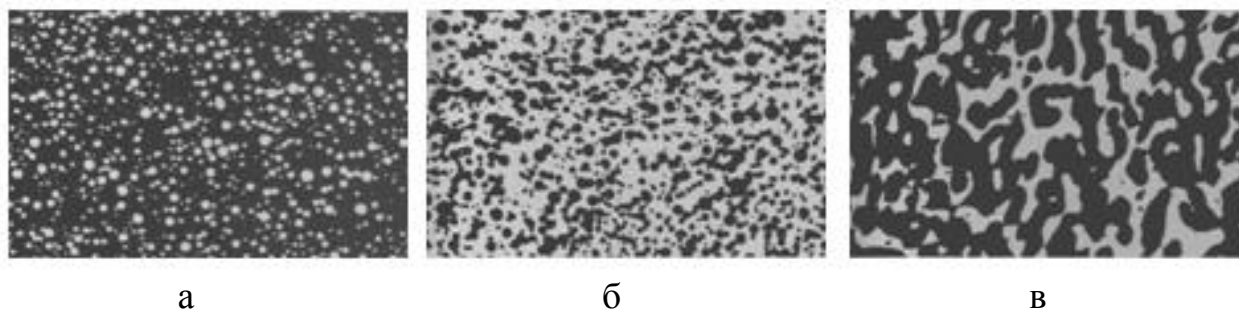


Рис. 12.4. Фазовые состояния битумов, модифицированных полимерами:
а – среда – битум; фаза – полимер; б – среда – полимер; фаза – битум;
в – переходная система

Из-за перехода масел в полимерные частицы сам состав битума при большом содержании полимеров претерпевает изменения. Существует предел насыщения каждого битума полимером, выше которого эффективность полимера падает. Этот предел для битумов из одного сырья, полученных по одной технологии, увеличивается с переходом от битумов с низкой пенетрацией к битумам маловязким с большой пенетрацией. Это объясняется большим на 5–7 % содержанием в маловязких битумах, по сравнению с высоковязкими, пластифицирующих полимер масел.

Учитывая роль составляющих в формировании структуры, можно выделить по аналогии с битумами три типа структур БМП. Первый (I) – это битумополимер, когда среда представлена битумом, а фаза – полимером, второй (II) – это полимербитум, когда средой является полимер, а битум – фазой и третий (III) переходный между ними в тип БМП.

Такой характер изменения структуры битума под влиянием полимера приводит к изменению всех свойств вяжущего (рис. 12.5.).

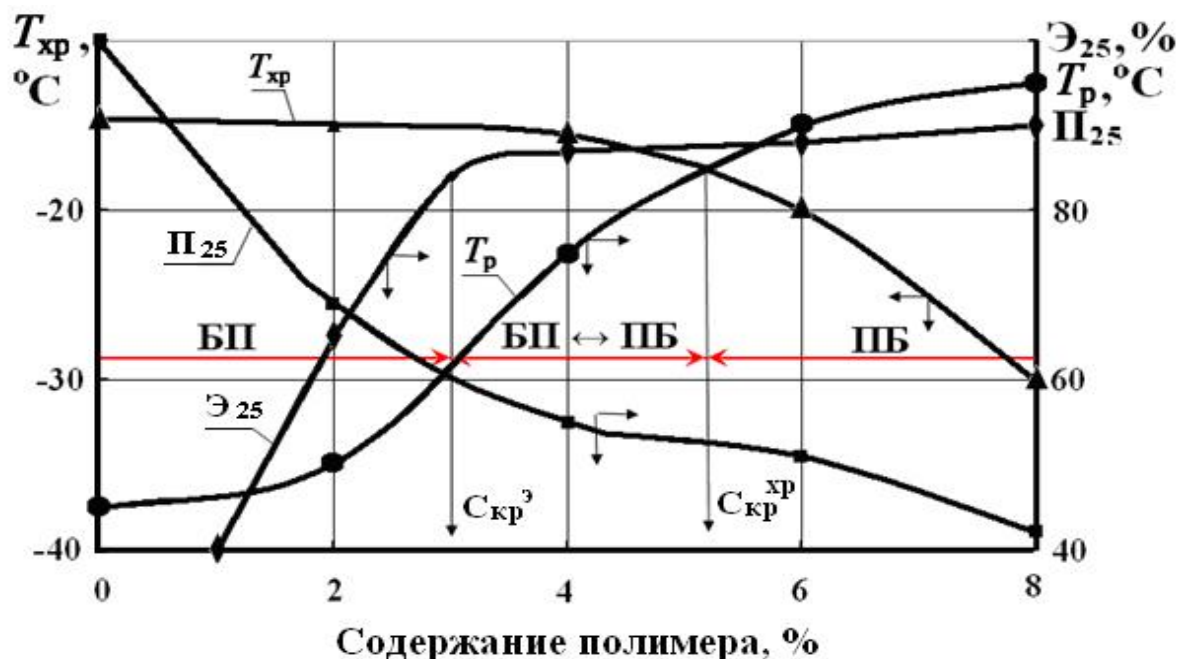


Рис. 12.5. Зависимость эластичности (◆- $\mathcal{E}_{25}$), температуры размягчения (●- T_p), хрупкости (▲- $T_{кр}$) и пенетрации (■- P_{25}) от содержания полимера.
БП – битумополимер, ПБ – полимербитум

В первую очередь это касается традиционных показателей. С увеличением содержания СБС от 3 до 10 % *пенетрация* уменьшается. Особенно интенсивно она падает на участке, близком к 3 % полимера. Однако никаких характерных участков на этой зависимости не наблюдается. *Температура размягчения* растет по S-образной кривой. Кривая роста эластичности в области 3 % полимера претерпевает достаточно крутой излом, достигая эластичности, близкой к 86 %. Причиной этого могут быть контакты по периферии набухших полимерных частиц и их собственная эластичность. Неизменность температуры хрупкости в этой зоне свидетельствует о том, что средой в таком БМП остается битум. Эта среда близка к переходной системе, которая формируется в пределах содержания 3–5 % полимера. Выше этого содержания полимера начинается резкое снижение температуры хрупкости, что отвечает формированию системы, в которой средой становится полимер, температура стеклования которого очень низка. Однако препятствием этому может послужить недостаток углеводородной среды, которая необходима для смачивания и пластификации посредством набухания полимера. Степень понижения

температуры хрупкости за счет повышения содержания СБС зависит от достаточности углеводородной среды в битуме: чем меньше вязкость битума, тем более благоприятны условия для образования полимерной сетки в нем и тем ниже будет температура хрупкости БМП.

Содержание полимера, при котором формируются разные структурные типы, зависит от того, из каких углеводородов состоят масла. Если в маслах преобладают хорошие растворители для бутadiеновой составляющей, то образуются мицеллы, в которых ядром являются полистирольные блоки. Это означает, что эластичность и температура хрупкости будут активнее изменяться (первая расти, а вторая снижаться) при меньшем содержании полимера и наоборот.

Для прогнозирования растворимости полимера в каком-либо растворителе используют значения параметров их растворимости (δ_c). Этот параметр характеризует способность веществ к взаимному растворению. Чем ближе эти значения, тем лучше растворяется полимер. В случае СБС эта задача усложняется, поскольку параметры растворимости его бутadiеновой и стирольной составляющих различны.

Лучшими растворителями для полибутadiеновых блоков [$\delta_c \sim 16,7$ (Мдж/м³)^{1/2}] являются циклогексан и метилизобутилен [$\delta_c \sim 16,4$; $16,9$ (Мдж/м³)^{1/2}], а для полистирольных блоков [$\delta_c \sim 19,0$ (Мдж/м³)^{1/2}] – бензол, ксилол [$\delta_c \sim 18,2$; $18,4$ (Мдж/м³)^{1/2}]. Поскольку избирательное растворение отдельных компонентов СБС в случае битума, вероятно, невозможно, то можно предположить, что уровень растворения СБС и изменения его свойств будет во многом определяться соотношением насыщенных (парафиновых и парафинонафтеновых) и ароматических углеводородов в битуме. Полибутadiеновая составляющая СБС хорошо совмещается с вазелиновым и трансформаторным маслом; с полистирольной фазой хорошо совмещается дибутилфталат, этилацетат (ЭА) и метилэтилкетон (МЭК). СБС хорошо растворяется в бензоле, бутилацетате.

Согласно В. В. Моисееву, при высоком содержании ароматических углеводородов полистирольные домены могут или полностью растворяться в них, не образуя пространственной структуры в битуме при малых концентрациях термоэластопласта, или они сильно набухают в ароматических углеводородах, ослабляя узлы сетки, которые разрушаются при небольших сдвиговых нагрузках (Раздел 8). Влияние СБС на свойства битума в этом случае аналогично влиянию обычного каучука, который не способен существенно повысить когезию БМП.

При малом содержании ароматических углеводов СБС не растворяется в битуме, и полимер остается в нем в виде крупных включений. Он играет роль наполнителя, а не модификатора. Этот случай влияния полимера на битумы близок к наполнению битума минеральным порошком, который будет рассмотрен в главе, посвященной асфальтобетону, с той разницей, что полимерный наполнитель является эластичным и частично передает ее битуму. Кроме того, за счет низкой температуры стеклования, СБС понижает температуру хрупкости битума. Отсюда следует, что наибольшая эффективность полимера достигается не за счет растворения его составляющих, а за счет их пластификации и набухания.

Вместе с тем, становится очевидным, что лучший или худший результат модификации зависит от технологии получения, состава и структуры битумов (см. раздел окисленные и остаточные битумы). Что касается влияния молекулярной массы полимера, то ее увеличение ухудшает пластификацию, набухание и растворимость.

Влияние качества битума на свойства БМП можно оценить, сравнив БМП, содержащее одно и то же количество (3 %) полимера в битумах с разной пенетрацией, полученных из одного сырья и по одной технологии. Приведенные в табл. 12.1 данные показывают, что пенетрация всех битумов после введения полимера понижается таким образом, что переводит каждый исходный битум в более твердую марку. При этом пенетрация БМП уменьшается тем больше, чем больше пенетрация исходного битума.

Так, битум с пенетрацией $53 \times 0,1$ мм после модификации переходит в БМП с пенетрацией $36 \times 0,1$ мм (уменьшение в 1,57 раза), а битум с пенетрацией $145 \times 0,1$ мм – в БМП с пенетрацией $70 \times 0,1$ мм (уменьшение в 2,07 раза). Это связано с повышением усиливающего эффекта за счет наличия в битумах с высокой пенетрацией большего содержания масел, что способствует лучшей растворимости полимера и структурообразованию БМП.

Подобный эффект имеет место и в отношении когезии: для приведенных выше битумов она возрастает соответственно в 1,54 и 2,22 раза. Существует закономерность, согласно которой нельзя, добавляя в менее консистентный (большей пенетрации) битум 3 % полимера, получить БМП более когезионно прочное, чем то, которое получают при добавлении того же количества полимера в более вязкое вяжущее (см. ряд БМП с пенетрацией 70, 53, 47, $36 \times 0,1$ мм).

Изменить эту тенденцию можно, только добавляя в менее консистентный битум большее количество полимера.

Таблица 12.1

Свойства битумополимерных вяжущих на основе битумов разной марочной консистенции, модифицированных 3 % СБС

Наименование показателей свойств	Значения показателей для битумов и БМП							
	40/60	40/60 БМП	60/90	60/90 БМП	90/130	90/130 БМП	130/200	130/200 БМП
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пенетрация, 0,1мм								
25 °С	53	36	75	47	96	53	145	70
0 °С	26	20	25	26	33	27	41	34
Температура размягчения, °С	53	66	49	63	47	63	43	59
Температура хрупкости, °С	–17	–17	–19	–20	–21	–21	–23	–24
Растяжимость при 25 °С, см	20	21	42	38	68	69	67	84
Эластичность при 25 °С, %	–	79	–	82	–	86	–	93
Когезия при 25 °С, МПа	0,102	0,154	0,079	0,132	0,044	0,105	0,036	0,080

Рассмотрим такой пример: используя исходный битум с пенетрацией 53×0,1 мм, можно получить БМП с пенетрацией 36×0,1 мм, а используя исходный битум с пенетрацией 96×0,1 мм, можно получить БМП с пенетрацией 40×0,1 мм, добавляя в битум около 10 % полимера. Такая же тенденция подтверждается и для когезии (прочности на сдвиг битума и БМП в тонком слое), поскольку между ней и пенетрацией существует корреляционная связь, обусловленная тем, что оба показателя характеризуют прочность битумных вяжущих на сдвиг: пенетрация за счет погружения пенетрационной иглы, а когезия за счет смещения слоев битума относительно друг друга.

Температура размягчения растет после введения в битум полимера для всех объектов, но ее прирост значительно меньше, чем пенетрации. Это указывает на меньшую чувствительность температуры размягчения к изменению структуры и состава вяжущего, чем пенетрации или когезии. Более того, температура размягчения БМП (59 °С) значительно выше температуры размягчения чистого битума

с пенетрацией $53 \times 0,1$ мм (53°C), но при этом когезия чистого битума существенно выше ($0,102$ МПа), чем когезия БМП ($0,08$ МПа). Это свидетельствует о низкой информативности температуры размягчения в отношении оценки теплостойкости битумных вяжущих.

Альтернативой этому показателю является температура, при которой игла пенетromетра погружается в битум на определенную глубину. Для идеального битума с ньютоновским типом течения и структурой типа «золь» уже давно установлено, что температура размягчения совпадает с температурой погружения иглы в битум на $800 \times 0,1$ мм. Исходя из этого, температура, при которой пенетрация равна $800 \times 0,1$ мм, в качестве альтернативного показателя оценки сдвиговой прочности битумных вяжущих при высокой температуре, включена в украинский стандарт на битумы, модифицированные полимерами. Чем выше такая температура, тем более когезионно прочным является вяжущее. Такая замена не означает радикального отказа от температуры размягчения, которая используется во всем мире много десятков лет. Напротив, она привязывает температуру размягчения к ее механической сущности. При этом для многих, главным образом дистилляционных битумов из тяжелых нефтей, температура размягчения совпадает с эквивалентной температурой T_{800} .

Для новых разновидностей битумных вяжущих, в частности полимербитумов, может наблюдаться значительное расхождение между ними. Выполненные в ХНАДУ и за рубежом исследования позволяют проиллюстрировать эту ситуацию (табл. 12.1, рис. 12.6). Для установления T_{800} следует определить пенетрацию при нескольких температурах, а затем экстраполяцией или интерполяцией пенетрационно-температурной зависимости до пересечения с горизонтальной линией, соответствующей пенетрации $800 \times 0,1$ мм, установить температуру T_{800} .

Приведенные в табл. 12.2 данные свидетельствуют о том, что с ростом содержания в битумах полимеров различных типов различие между T_p и T_{800} увеличивается. При этом T_{800} обычно меньше, чем T_p . Это означает, что, ориентируясь на высокую T_p при выборе того или иного битумного вяжущего, можно допустить ошибку и назначить для использования в жарком районе вяжущее, которое не обеспечит необходимую сдвигустойчивость и колееустойчивость асфальтобетона.

Влияние содержания полимера на расхождение значений температур T_p и T_{800}

Наименование полимера	Содержание полимера, %	Свойства исходных битумов и БМП					
		$P_{25}, \times 0,1$ мм	$T_p, ^\circ\text{C}$	$T_{800}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p, ^\circ\text{C} - T_{800}, ^\circ\text{C}$	IP по T_p	IP по T_{800}
СБС «Кратон 1101»	0	174	41	39	2	-0,12	-1,10
	3	114	46	44	2	0,09	-0,71
	6	72	79	65	14	5,27	3,00
СБС «Кратон 1186»	0	134	41	42	-1	-1,14	-0,87
	1,5	94	47	47	0	-0,39	-0,39
	3	76	66	51	15	3,35	0,11
	6	59	84	66	18	5,31	2,60

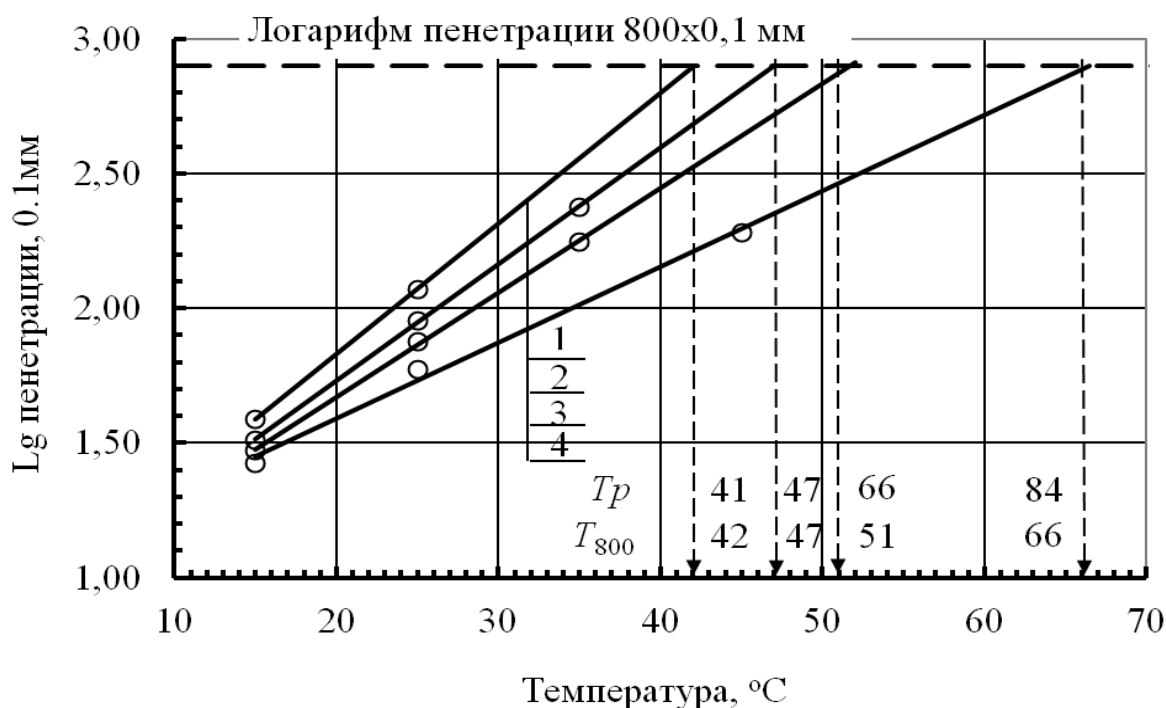


Рис. 12.6. Температурные зависимости пенетрации и эквивалентные температуры T_{800} для битумов с разным содержанием СБС (1 – 0; 2 – 1,5; 3 – 3,0; 4 – 6,0 %) и соответствующими температурами размягчения (41, 47, 66 и 84) °C

Температура хрупкости всех четырех битумополимеров, представленных в табл. 12.1, остается такой же, как и битумов, из которых битумополимеры получены. Это объясняется тем, что температура хрупкости вяжущего определяется мальтеновой составляющей битумов (смесь масел и смол), которая остается в такой же степени

деформационной в битумополимере, как и в исходном битуме. В связи с поглощением битумных масел частицами полимера, необходимых для их набухания и пластификации, можно было бы ожидать повышения температуры хрупкости БМП. Однако этого, как правило, не происходит, поскольку насыщенные маслами полимеры остаются эластичными (деформативно способными) вплоть до их температуры стеклования. Тем не менее, средой в случае 3 % полимера типа СБС в БМП остается битум, и его хрупкость определяет хрупкость битумополимера. Таким образом, в результате модификации создается битумополимер, который *по пенетрации становится более консистентным (твердым), а по температуре хрупкости остается таким же, как исходный, менее твердый битум.* Используя эту закономерность, можно почти безошибочно прогнозировать температуру хрупкости битумополимеров с малым содержанием СБС, зная температуру хрупкости исходного битума.

Таким же образом можно действовать, если есть необходимость в значительной мере снизить температуру хрупкости БМП при незначительном содержании полимера в нем. Для этого необходимо пластифицировать битум до достижения необходимой температуры хрупкости, а затем ввести полимер. Этот принцип используется при изготовлении БМП из маточных растворов, которые создают предварительным смешением пластификаторов (гудрона, индустриального масла или другого) с полимером, а затем добавляют полученный раствор в битум. Эта технология впервые разработана в 70-х годах прошлого столетия в СоюздорНИИ Л. М. Гохманом. При этом, однако, надо иметь в виду, что такое регулирование температуры хрупкости может сопровождаться снижением когезии БМП, которое можно компенсировать только увеличением содержания полимера.

Пенетрация вяжущего при 0 °С часто рассматривается как критерий трещиностойкости битума. Чем она выше, тем лучше трещиностойкость. С введением в битум (табл. 12.1) 3 % полимера, значение пенетрации при 0 °С несколько снижается (за исключением битума 60/90), что вполне понятно, поскольку битумная среда, по причинам загущения мальтеновой составляющей и диффузии в частицы полимера масел, становится более вязкой, прочной. Тем не менее, отрицательное влияние не настолько велико, чтобы уменьшить пенетрацию битумополимера при 0 °С до уровня ниже того, что присущ битуму с той же пенетрацией при 25 °С (сравнить БМП с

пенетрацией при 25 °С, равной 53 и 70×0,1 мм, с одной стороны, и битумов с пенетрацией при 25 °С 53 и 75×0,1 мм – с другой). И все же, пенетрация вяжущих при 0 °С не может быть надежной характеристикой его трещиностойкости, поскольку схема напряженного состояния при определении пенетрации (сдвиг) не отвечает условиям работы битума в покрытии (растяжение).

Деформативными характеристиками БМП является *растяжимость и эластичность*. Значение первой при введении в низкопенетрационный битум 3 % полимера практически не меняется, а может и снижаться из-за загущения битумной среды. При введении полимера в битум с высокой пенетрацией (более 130×0,1 мм) растяжимость может увеличиваться, так как это способствует переходу среды таких битумов из жидкого состояния в смолоподобное.

Вообще, в странах с большим опытом использования полимеров показатель растяжимости в отношении БМП не используется для характеристики его технических свойств. Вместо него в стандарты ЕС и США введены показатели когезии и усилия при растяжении БМП. При этом когезия оценивается по работе, затраченной на растяжение образца, или по соответствующему усилию. Когезию БМП за рубежом также определяют по энергии разрыва образца БМП толщиной 1 мм и площадью 1 см² с помощью маятникового прибора, когда БМП распределяется в слое между твердыми поверхностями.

Эластичность при равном содержании полимера приобретает большее значение в случае менее вязких битумов, поскольку в них создаются лучшие условия для пластификации полимера. При этом, *чем больше эластичность БМП, тем меньше его когезия*. Это подтверждает правило, согласно которому *с ростом твердости полимеров их эластичность уменьшается*. В связи с этим нельзя утверждать, что высокая эластичность БМП способствует их прочности. Можно предположить, что чем выше эластичность при низких температурах, тем выше трещиностойкость и устойчивость при повторяющихся нагрузениях БМП.

До последнего времени не было установлено, как влияют полимеры на водостойкость пленки БМП на минеральных поверхностях и асфальтополимербетона. Исследования *сцепления БМП с поверхностью стекла* по методу ХНАДУ (рис. 12.7) показали, что добавка 3 % полимера типа СБС незначительно (на 6 – 11 %) повышает значение этого показателя.

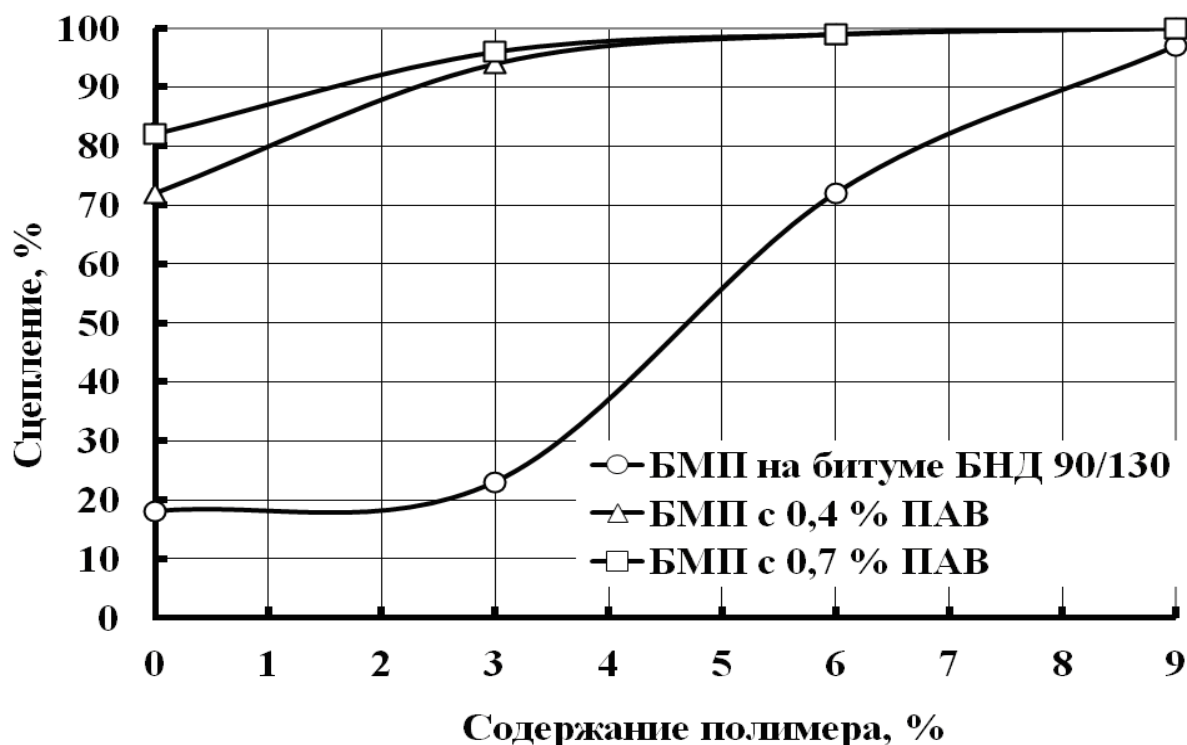


Рис. 12.7. Влияние содержания полимера и ПАВ на сцепление БМП со стеклянной поверхностью

Увеличение содержания полимера в битуме сопровождается ростом сцепления вяжущего с поверхностью стекла в водной среде, достигая при 9 % максимально возможного для использованного метода и принятых условий испытания значения – 100 %. Такой характер зависимости может быть связан с переходом в структуру полимер – битум, когда вяжущее становится клеем, который характеризуется высокой адгезией к твердой подложке. Естественно, нецелесообразно добиваться повышения сцепления БМП с минеральной подложкой за счет увеличения содержания полимера, если это не вызвано необходимостью улучшать другие физико-механические свойства БМП. В этом случае следует выполнить технико-экономическое сравнение вариантов.

Сомнения относительно этого связаны с тем, что БМП имеют смешанную с асфальтенами структуру, которая может затруднять диффузию молекул ПАВ к границе раздела фаз и их взаимодействие с поверхностью каменных материалов. Кроме того, температуры получения и использования БМП значительно выше, чем температуры технологической подготовки битумов. Это может привести к потере ПАВ своей активности.

Сохранение поверхностной активности может быть обеспечено выбором термостабильной ПАВ. Вероятность заторможенности диф-

фузии молекул ПАВ опровергается экспериментальными результатами (рис. 12.7), согласно которым введение ПАВ в БМП при малом содержании полимера обеспечивает почти то же воздействие ПАВ, что и в случае исходного битума. По мере увеличения содержания полимера в БМП вклад ПАВ уменьшается и при 9 % полимера полноценное стопроцентное сцепление обеспечивается полимером, в первую очередь (для СБС) гибкими бутадиеновыми связями. Таким образом, чтобы достичь достаточно высокой адгезии БМП при 3 % содержании полимера, надо добавить к битуму 0,4 % ПАВ. В случае исходного битума для этого было бы необходимо добавить в битум не менее 0,6–0,7 % ПАВ. Это свидетельствует о синергизме (сложении эффектов) адгезионных вкладов полимера и ПАВ.

Для установления температур технологического нагрева вяжущего используют *температурные зависимости вязкости*. Приведенные на рис. 12.8 зависимости показывают, что вязкость БМП при технологических температурах тем выше, чем больше содержание полимера. Так, с увеличением полимера до 6 % вязкость БМП в диапазоне температур 110–160 °С повышается почти в 5 раз. Это означает, что отвечающая хорошему распределению БМП по поверхности каменного материала вязкость, равная 0,5 Па·с в Украине и России (в ЕС – 0,2 Па·с), может быть достигнута при гораздо больших температурах, чем в случае исходного битума.

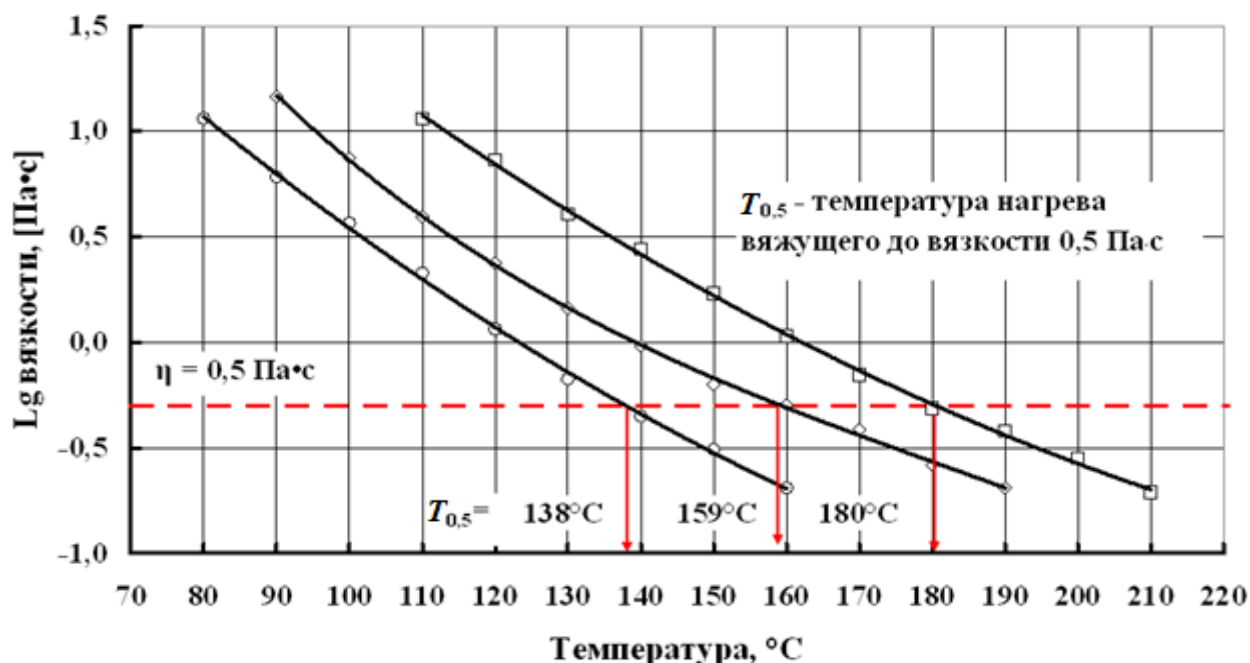


Рис. 12.8. Температурная зависимость вязкости вяжущих от содержания полимера: ○ – 0 %; ◇ – 3 %; □ – 6 %

Действительно, при увеличении содержания полимера на 3 % и 6 %, она увеличивается по сравнению с исходным битумом соответственно на 21 и 42 °С. Таким образом, битумополимерные технологии являются более энергозатратными и экологически неудобными по сравнению с битумами равной пенетрации. В то же время последнее не вполне очевидно, поскольку полимеры загущают масляную среду битума и понижают их температуру испарения, что экологически безопаснее.

Важнейшим технологическим свойством БМП является их стабильность при транспортировке (сохранение состава и свойств вообще), при хранении и смешении с каменными материалами. Она, по существу, определяет пригодность БМП к применению и определяется, как и в случае получения БМП, совместимостью полимера и битума. Степень их совместимости определяется, как было показано выше, разницей параметров растворимости составляющих БМП. Параметр растворимости парафиновых углеводородов битума близок к $16 \text{ (Мдж/м}^3)^{0,5}$, для ароматических – около $18 \text{ (Мдж/м}^3)^{0,5}$. Для хорошей совместимости параметр растворимости полимера должен находиться в этом интервале. Применяемые для модификации битумов полимеры по параметру растворимости можно расположить от лучшей к худшей совместимости в такой ряд: СБС (стирол-бутадиеновый каучук) – 17,6; натуральный каучук – 17,7; полиизобутилен – 18,1; полистирол – 20,4; поливинилхлорид (ПВХ) – $19 \text{ (Мдж/м}^3)^{0,5}$. Решение задачи определения совместимости усложняется тем, что многие модификаторы, применяемые в битумах, являются сополимерами, каждая из составляющих которых имеет свой параметр растворимости. Так, для полубутадиена он составляет $16,6\text{--}17,2 \text{ (Мдж/м}^3)^{0,5}$, а полистирола – $17,4\text{--}19,0 \text{ (Мдж/м}^3)^{0,5}$. Отсюда большая совместимость с битумом характерна для полибутадиеновых блоков, а меньшая – для полистирольных. Совместимость также зависит от молекулярной массы. Лучше совмещаются с битумом полимеры, имеющие меньшую молекулярную массу.

Кроме того, в случае малой разницы параметров растворимости существует температура, выше которой система превращается в однофазную, а ниже – в двухфазную (битум–полимер). Для СБС эта температура находится в пределах 165–175 °С. Значение этой температуры зависит от содержания и качества асфальтенов, растворяющей способности масел, а также от содержания полимера в БМП. Достаточно информативным показателем совместимости является

индекс коллоидной нестабильности битума (Раздел 8), чем он больше, тем лучше в битуме растворяется полимер.

В практическом (производственном) отношении плохая совместимость полимера с битумом приводит к расслоению БМП во время их хранения при высоких температурах. В качестве *показателя стабильности БМП при хранении* принимается разница в процентах значений пенетрации и температуры размягчения вяжущего в нижнем и верхнем слоях туба высотой около 180 мм и диаметром 30–40 мм после его прогрева в течение 24 часов при температуре $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$, отнесенная к средним значениям этих показателей.

В процессе расслоения формируются две системы, которые резко отличаются друг от друга. В верхней части сосудов формируется система, которая состоит из масел и полимера. Для этой системы характерна большая, чем для исходных битумов, пенетрация и очень высокая температура размягчения. Для нее не оправдывается принципиальное для битумов правило, *согласно которому высокая пенетрация соответствует малой температуре размягчения*. В нижней части сосуда сосредотачивается смолисто-асфальтеновая система, обедненная маслами. Для такой системы наблюдается повышенная вязкость при температуре окружающего воздуха, меньшая, чем для исходного битумополимерного вяжущего (из-за малого содержания полимера), и большая, чем для исходного битума температура размягчения (из-за большего содержания асфальтенов и меньшего содержания масел). В то же время эта система может иметь заметную эластичность, которая формируется, как было показано выше, даже при малом содержании в ней термоэластопласта СБС.

Приведенные в табл. 12.3 данные свидетельствуют о том, что наибольшую устойчивость к расслоению модифицированного вяжущего придает линейный термоэластопласт «Кратон Д-1101». При содержании в БМП 3 % этого полимера отклонения показателей вяжущего из верхнего и нижнего слоев от среднего составляют: для пенетрации – 5 %, а для температуры размягчения – 2 %. Для вяжущего с 3 % радиального СБС («Кратон 1186») отклонения достигают: по пенетрации – 54 %; температуре размягчения – 71 %.

Повышение содержания полимера приводит к увеличению расслаиваемости системы. Если БМП с 1,5 % «Кратон Д-1101» практически не расслаивается, то расслаиваемость БМП с 5 % этого полимера составляет: по пенетрации 97 %, а по температуре размяг-

чения 33 %. Это объясняется большей адсорбцией полимером масел из битума и образованием полимермасляной системы в верхней части сосуда.

Таблица 12.3

**Влияние прогрева на изменение свойств БМП
в верхнем и нижнем слоях цилиндрической тубы**

Вид и содержание полимера в вяжущем	Показатели					
	пенетрация при 25 °С, 1/10 мм			температура размягчения, °С		
	верх	низ	разница	верх	низ	разница
1,5 % «Кратон Д-1101»	94	91	3	47	46	1
3,0 % «Кратон Д-1101»	83	79	4	51	50	1
5,0 % «Кратон Д-1101»	130	45	85	94	58	36
1,5 % «Кратон Д-1186»	98	83	15	66	47	19
3,0 % «Кратон Д-1186»	108	62	46	107	51	56
5,0 % «Кратон Д-1186»	103	41	62	113	72	41
2 % «Элвалой АМ»	90	83	7	56	57	1
4 % «Бутонал NS 198»	75	61	14	54,5	49,5	5

Устойчивость к расслаиванию растет при использовании в качестве матрицы вяжущего с большим содержанием масел и малым содержанием асфальтенов. Обычно, это соответствует вяжущим с низкой вязкостью, т.е. большой пенетрацией. Подтверждением этому служат данные табл. 12.4, которые относятся к битумополимерам на основе гудрона и битумов БНД 90/130, БНД 60/90 и БНД 40/60. Особенно устойчиво против расслаивания вяжущее на основе гудрона и 6 % СБС. В таком случае большой объем низкомолекулярных углеводородов (масел) обеспечивает равномерное распределение полимера в дисперсионной среде, а малое содержание асфальтенов снижает вероятность процесса седиментации (расслоения).

Таблица 12.4

**Влияние консистенции исходного битума
на расслаиваемость БМП с 3% СБС**

Исходные Мозырьский гудрон и битумы	Пенетрация при 25 °С, 1/10 мм		Температура размягчения, °С		Эластичность при 25 °С	
	верх	низ	верх	низ	верх	низ
Гудрон	244	258	48	47	95	94
БНД 90/130	125	109	49	46	80	58
БНД 60/90	72	53	58	54	93	47
БНД 40/60	51	32	77	64	94	60

Сравнение влияния различных полимеров на такие свойства битумов, как пенетрация, когезия и температура размягчения, с одной стороны, и на стойкость БМП при хранении, с другой, позволяет сформулировать правило, согласно которому, чем больше усиливающее действие полимера, тем больше БМП подвергается расслоению. Это подтверждается экспериментальными данными в отношении полимеров: «Кратон Д-1101», «Кратон Д-1186», латекса «Бутонал NS 190» и «Элвалой АМ».

12.3. Особенности производства битумов, модифицированных полимерами

Производство БМП включает технологические стадии, представленные на рис. 12.9. Главным рабочим узлом этой технологии является узел перемешивания составляющих, включающий мешалки разных типов и видов и высокоскоростные смесители. В мешалку предварительного перемешивания вводят разогретый до необходимой температуры битум и требуемое количество полимера в виде порошка или гранул, которые смачиваются битумом и набухают до определенной степени. Сюда могут быть введены и различные добавки (пластификаторы, ПАВ и т.д.). После этого смесь подают в высокоскоростной смеситель, где она измельчается до требуемой дисперсности и однородности. Если эти показатели низкие, смесь направляют на дополнительный цикл перемешивания в смесителе.

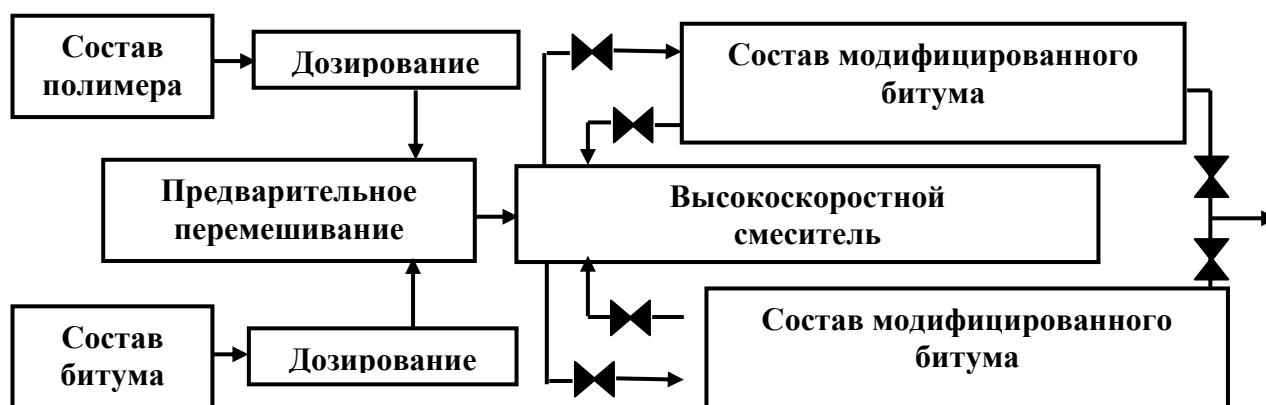


Рис. 12.9. Схема производства битума, модифицированного эластомером

Скорость вращения диспергирующих узлов и сдвигающие напряжения в них регулируют в зависимости от особенностей формирования БМП. Повышение температуры снижает время перемешивания. Однако существует диапазон температур (180 – 200 °С), в

котором обеспечиваются оптимальные условия для смешения. При низкой температуре сложно обеспечить высокую дисперсность частиц полимера размером в несколько микрон, а при более высоких температурах возникает опасность интенсивного старения битума и разложения полимера.

Полученное вяжущее может быть готовым к употреблению продуктом или представлять собой концентрат, предназначенный в последующем для разжижения до нужной консистенции. Эту операцию осуществляют с помощью стационарного смесителя или перекачивающего насоса. Описанная схема приготовления БМП принципиально применима и для самых различных композиций битумов с полимерами. В технологическую линию производства БМП между мешалкой и скоростным смесителем (диспергатором) может быть включена емкость дозирования полимера. Однородность и дисперсность получаемого БМП контролируют по результатам микроскопического анализа либо визуально по виду пленки вяжущего на стекле и характеру его стекания со стеклянной палочки.

12.4. Разновидности полимерных модификаторов

Термоэластопласты типа СБС занимают ведущие место в асфальтовых технологиях. В тоже время существует опыт применения и других полимеров, накопившийся за долгие годы поисков путей улучшения качества битумов. Следующими после СБС, по объему промышленного использования, являются *термопласты*: сополимеры этилена с винилацетатом (ЕВА), этилена и метилметакрилата (ЕМА), этилена и бутилакрилата.

Физические свойства сополимеров этилена зависят от природы и содержания сополимера. К этому классу полимеров относится также полиизобутилен. При модификации битумов различным содержанием этих полимеров, также как и в случае СБС, образуется три типа структуры. Однако содержание полимера, необходимое для достижения эффекта, близкого к достигаемому за счет СБС, должно быть большим в 1,5–2 раза. Кроме того, такие полимеры не обеспечивают высокой эластичности и существенного снижения температуры хрупкости, хотя и повышают температуру размягчения. В технологическом плане эти полимеры отличаются низкой стабильностью при хранении. Повышения стабильности можно достичь

использованием битумов с малым содержанием асфальтенов, т.е. битумов типа «золь» (остаточных) с достаточно высокой пенетрацией, а также системной рециркуляции БМП с помощью насосов или установлением мешалок в емкостях для хранения БМП.

Примером термопласта, обеспечивающего не только физическое, но химическое взаимодействие с битумом, является *терполимер* «Элвалой», производимый американской компанией «DuPont». Он представляет собой комбинацию этиленовой цепи с функциональными группами бутилакрилата и глицидилметилакрилата. Предполагают, что эпоксидные циклы глицидила вступают во взаимодействие с карбоксильными группами, входящими в молекулы битума. Терполимер типа «Элвалой» при малом расходе от 1,5 до 2,5 % от массы битума активно понижает пенетрацию и повышает температуру размягчения БМП. Степень нарастания температуры размягчения тем выше, чем мягче (большей пенетрации) битум. Этот полимер обеспечивает получение БМП большей твердости (меньшей пенетрации) по сравнению с исходным битумом, но с температурой хрупкости исходного битума. Например, вводя 1,5 % «Элвалоя» в битум с пенетрацией при 25 °С $96 \times 0,1$ мм, температурой размягчения 46 °С и температурой хрупкости минус 17 °С, получают более вязкий БМП с пенетрацией $75 \times 0,1$ мм, температурой размягчения 54 °С, и температурой хрупкости минус 18 °С. Эластичность такого БМП, как правило, не превышает 50 %, а сцепление с твердой подложкой возрастает. Когезия БМП по отношению к когезии исходного битума возрастает в 1,5 раза (0,11 МПа против 0,07 МПа). Положительной особенностью термполимера является его хорошая совместимость с битумом и высокая стабильность БМП на его основе при хранении. При этом оптимальное содержание полимера гораздо ниже, чем СБС (3–4 %) и тем более термопластов (6–8 %). Однако стоимость его выше, чем упомянутых ранее полимеров.

Полиолефины – являются сополимерами этилена, пропилена и бутена, который обеспечивает эластичность модификатора. Одной из разновидностей полиолефинов является полипропилен. Эти полимеры редко используются в дорожных битумных технологиях из-за плохого распределения в битуме. БМП на их основе неустойчивы при хранении. По существу они играют роль добавок, поскольку не создают в БМП структурную сетку. Температуры их технологической переработки очень высоки. Несмотря на относительно

низкую стоимость, эти полимеры не получили распространение в дорожной отрасли.

Практически первыми полимерами, использованными для модификации битумов, являются *природные и синтетические каучуки*. *Натуральный каучук* – это полимер, содержащийся в млечном соке (латексе) каучуконосных растений. По составу он близок к полиизопрену. Природный каучук имеет низкую температуру стеклования (от -74 до -69°C) и высокую эластичность, хорошо растворяется в толуоле, бензине, ксилоле и других растворителях. Это свидетельствует об его хорошей растворимости в битумах. Синтетические каучуки бывают: бутадиеновыми, бутадиен-стирольными, изопреновыми, этиленпропиленовыми и другими. Синтетические каучуки являются очень эластичными, но как и природные, подвержены старению при контакте с кислородом воздуха. Недостатками БМП на основе каучуков являются: нестабильность при хранении, зависимость свойств БМП от скорости нагрева и охлаждения, обычно они имеют низкую когезию.

В технических целях каучуки вулканизируют и усиливают наполнителями. Они используются для изготовления резин, шин, прорезинивания тканей и т. п. Молекулы каучуков имеют преимущественно карбоцепное строение. Они способны обеспечивать работоспособность изделия в диапазоне температур от минус 60 до плюс 150°C . Заводской синтез каучука впервые осуществлен в 1932 году в США. Результатом развития технологий производства каучука в отношении битумных модификаторов стало создание термоэластопластов СБС.

В дорожном строительстве для модификации битумов также используют продукты переработки изношенных пневмошин. Это порошок с размерами частиц мельче 1 мм . Частицы способны набухать в битумах, в состав которых входят ароматические углеводороды. Однако реализация таких технологий проблематична, поскольку сшитый каучук покрышек плохо растворяется в горячем (до 205°C) битуме. В результате получают неоднородное вяжущее. Чтобы устранить этот недостаток, в битум, с целью разжижения, вводят ароматические масла (3%) и каучуковый порошок (около 8%), а затем смесь диспергируют. Используют также технологию смешения части каучука, полученного из 50% шин легковых автомобилей (преимущественно синтетический каучук) и 50% шин грузовых

автомобилей (преимущественно натуральный каучук). Эта смесь частично растворяется, а частично девулканизируется. БМП из смеси вязкого битума и 14–20 % каучука обладает большой растяжимостью при минус 10 °С (более 200 %), температурой размягчения 55–69 °С.

С целью обеспечения стабильности битумо-каучукового вяжущего на основе регенерированных изношенных шин, каучук девулканизируют и дегидрогенизируют при высокой температуре (около 205 °С) путем введения добавок селена.

Чтобы получить качественный и стабильный при хранении БМП, необходимо смешать малоасфальтенистый битум, характеризующийся высокой пенетрацией (120–180×0,1 мм), с 8–12 % каучукового порошка, полученного из покрышек легковых (20–80 %) и грузовых (80–20 %) автомобилей. Размер дробленых частиц должен быть меньше 1 мм, причем частичек меньше 0,080 мм должно быть не менее 10 %. Такому вяжущему присуща растяжимость при минус 10 °С больше 400 %, а температура размягчения 65–80 °С.

При кажущейся простоте получения этих битумно-каучуковых смесей, они технологично сложны, энергоемки и не обеспечивают существенного повышения когезии БМП. Принимая во внимание низкую информативность температуры размягчения в отношении теплостойкости БМП, нельзя ожидать существенного повышения сдвигоустойчивости асфальтобетонов на их основе. В тоже время проблема утилизации изношенных шин может быть частично решена за счет введения диспергированной модифицированной резины покрышек в асфальтобетонные смеси.

12.5. Эмульсии, модифицированные полимерами

Развитие эмульсионных технологий привело к разработке модифицированных эмульсий. Они подразделяются на два вида: монофазные, которые состоят из капель БМП, и двухфазные, в состав которых входят капли битума и полимера.

Для однофазных модифицированных эмульсий используют битумы, модифицированные термоэластопластами (типа СБС) и термопластами. Для двухфазных эмульсий в качестве эмульгатора используют латексы, представляющие собой водную дисперсию натуральных или искусственных полимеров с диаметром частиц около 1 мкм.

Полимеры, используемые в латексах, не вулканизированы и обладают высокой эластичностью. К ним относятся, прежде всего, натуральные латексы (полиизопрены) с размером капель от 0,3 до 1 мкм. Капельки этого латекса имеют отрицательный заряд. Применяют также латексы синтетического полихлоропренового каучука. Этот латекс также является анионной дисперсией капель размером около 2 мкм. В Украине нашли применение латексы: катионный «Бутонал NS 198» и анионный БМП2–7 классов.

Монофазные эмульсии из готового БМП приготавливают по технологии, подобной применяемой для битумных эмульсий (рис. 12.10).

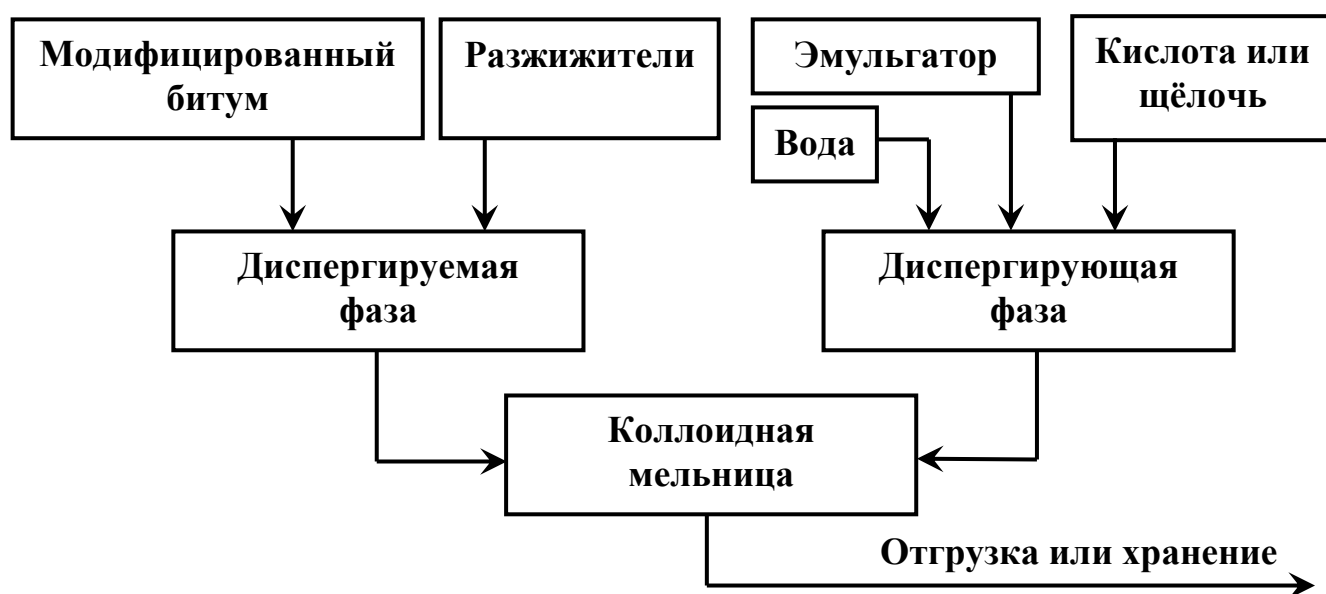


Рис. 12.10. Схема получения модифицированной однофазной эмульсии

Эта технология включает разжижение модифицированного битума при относительно высокой температуре, диспергирование битумополимера с разжижителем в коллоидной мельнице, подготовку водного раствора эмульгатора, состоящего из воды, эмульгатора и кислоты или щелочи (в зависимости от вида эмульсии), смешение битумополимерной и водной составляющих. Температура эмульсии на выходе из-за высокой вязкости БМП близка к 100 °С.

В случае двухфазных эмульсий, состоящих из битума, разжижителя, щелочного или кислого водного раствора эмульгатора и латекса, технология их получения включает такие операции: разжижение битума, приготовление водного раствора эмульгатора, смешение их в коллоидной мельнице. При этом латекс может быть

введен в водную среду, в битум или в коллоидную мельницу. Латексом может быть эмульгирована ранее приготовленная эмульсия. Наиболее эффективно введение латекса в водный раствор и диспергирование в нем. При этом необходимо учитывать совместимость водного раствора эмульгатора и латекса. Для диспергирования эмульсий используют различные устройства.

Как и в случае обычных битумных эмульсий, главным технологическим свойством однофазных модифицированных эмульсий является устойчивость при хранении. Особенно, это относится к двухфазным модифицированным эмульсиям из-за различия физико-химических свойств их составляющих и опасности сосредоточения битума в верхнем слое из-за выделения латекса.

Для контроля изменения свойств в процессе приготовления битума его выделяют из эмульсий. Исследования ученых разных стран показывают, что такие битумы могут существенно отличаться от исходного: изменяется их вязкость, температура размягчения и другие свойства за счет смешения битума с полимером и из-за взаимодействия с водным раствором кислоты или щелочи.

Модифицированные полимерами эмульсии используют для тех же целей, что и обычные: поверхностной обработки, устройства слоев износа, приготовления щебеночно-эмульсионных и эмульсионно-полимерных смесей.

Требования к битумам, модифицированным полимерами, изложены в EN 14023 «Битумы и битумные вяжущие. Требования к битумам, модифицированным полимерами». Эти требования подразделяются на основные (табл. 13.1), обязательные во всех странах ЕС, а также дополнительные (табл. 13.2), принятые в отдельных странах или выдвигаемые к производителям вяжущего потребителями (дорожниками).

Стандарт делит все БМП на 10 классов, среди которых к двум первым классам отнесены БМП со свойствами, гарантированными производителем или выбираемыми потребителем. Для представления о европейской системе оценки качества в табл. 13.1 и 13.2 внесены БМП классов 2–7.

В таблице основных требований выделено четыре свойства, которые нормируются по тому или иному показателю. Так, важнейшим является свойство, определяемое понятием «консистенция», характеризующее степень твердости, плотности битума. Это свойство оценивается по двум показателям: пенетрации при 25 °С и температуре размягчения. Нельзя не согласиться с тем, что это понятие «консистенции» гораздо более содержательное, чем одно из его проявлений «пенетрация», которая в странах Восточной Европы часто рассматривается как условная вязкость, что неправильно, поскольку на самом деле пенетрация является условной эмпирической характеристикой сопротивления битума сдвигу при погружении в него иглы. Игла – это индентор (твердое тело определенной формы), вдавливаемый в поверхность образца при определении твердости материала. На этом основано определение твердости металлов, горных пород (шкала Мооса). Ранее уже было сказано о том, что наиболее информативными показателями консистенции битума являются истинная вязкость, когезия, модули сдвига.

Таблица 13.1

Основные требования к свойствам битумов, модифицированных полимерами (извлечение из EN 14023)

Свойства	Показатели	Метод испытаний	Размерность	Требования к показателям свойств по классам					
				2	3	4	5	6	7
Консистенция при средней температуре	Пенетрация при 25 °С	EN 1426	0,1 мм	10-40	25-55	45-80	40-100	65-105	75-130
Консистенция при повышенной температуре	Температура размягчения	EN 1427	°С	≥80	≥75	≥70	≥65	≥60	≥55
Когезия	Растяжение-деформация (малая скорость)	EN 13589 и EN 13703	Дж/см ²	≥3 при 5 °С	≥2 при 5 °С	≥1 при 5 °С	≥2 при 0 °С	≥2 при 10°С	—
	Растяжение до разрыва при 5 °С (большая скорость)	EN 13589 и EN 13703	Дж/см ²	≥3	≥2	≥3	—	—	—
	Маятниковый копер (удар)	EN 13588	Дж/см ²	≥0,7	—	—	—	—	—
Сопротивление старению	Изменение массы	EN 12607-1* EN 12607-3	%	≤0,3	≤0,5	≤0,8	≤1,0	—	—
	Остаточная пенетрация	EN 1426	%	≥35	≥40	≥45	≥50	≥55	≥60
	Увеличение температуры размягчения	EN 1427	°С	≤8	≤10	≤12	—	—	—
Пожарная безопасность	Температура вспышки	EN ISO 2592	°С	≥250	≥235	≥220	—	—	—

*Для арбитражных испытаний используют EN 12607-1 «Битумы и битумные вяжущие. Определение сопротивления затвердеванию под влиянием температуры и воздуха». Часть 1. Метод RTFOT.

Таблица 13.2

**Дополнительные требования к битумам, модифицированным полимерами
(извлечение из EN 14023)**

Показатель	Метод испытаний	Размерность	Требования к показателям свойств по классам					
			2	3	4	5	6	7
Температура хрупкости	EN 12593	°C	≤0	≤−5	≤−7	≤−10	≤−12	≤−15
Эластичность при 25 °C	EN 13398	%	≥80	≥70	≥60	≥50		
Эластичность при 10 °C	EN 13398	%	≥75	≥50	–	–	–	–
Интервал пластичности		°C	≥85	≥80	≥75	≥70	≥65	≥60
Стабильность при хранении по разнице: температур размягчения, пенетрации	EN 13399	°C	≤5	–	–	–	–	–
	EN 13399	0,1 мм	≤9	≤13	≤19	≤26	–	–
После старения*: уменьшение температуры размягчения	EN 1427	°C	≤2	≤5	–	–	–	–
Эластичность при 25 °C	EN 13398	%	≥70	≥60	≥50	–	–	–
Эластичность при 10 °C	EN 13398	%	≥50	–	–	–	–	–

* Метод старения по EN 12607-1 или 3

В стандарте ЕС пенетрация при 25 °С характеризует консистенцию при усредненной температуре окружающего воздуха. Консистенция при высокой температуре характеризуется температурой размягчения, что, как было выше показано в отношении битумов, модифицированных полимером, не раскрывает их способность противостоять пластическим деформациям (рис. 12.6). Это подтверждается ситуацией, когда, в отличие от традиционной зависимости между пенетрацией и температурой размягчения, в случае модификации маловязких битумов большим содержанием полимера, получают БМП с высокой пенетрацией и огромной (до 90 °С) температурой размягчения. В отношении консистенции БМП при высоких температурах более объективными являются критерии, принятые в SHRP Superpave (модули сдвига) и в украинском стандарте (температура, отвечающая пенетрации 800×0,1 мм).

Введение в стандарт ЕС когезии (прочностной характеристики вяжущих) не компенсирует описанный выше недостаток, поскольку когезию рекомендуют определять при низких температурах и, главным образом, при испытании на растяжение образца-восьмерки, подобного используемому при испытаниях на растяжение (дуктильность). Поскольку прочность на растяжение битума из-за изменяющегося при растяжении поперечного сечения образца определить трудно, разработчики стандарта ЕС предлагают в качестве показателя рассчитываемую по результатам испытания энергию, затраченную на растяжение.

Показатель когезии, определяемый на маятниковом копре Vialit, моделирует отрыв щебенки от слоя поверхностной обработки при проезде пневмоколеса, с помощью этого метода нельзя определить значение когезии при разных скоростях отрыва и температурах.

К основным требованиям Европейского стандарта относится и устойчивость к старению (в прямом переводе устойчивость к затвердеванию). Для этого предлагаются три показателя: изменение массы, *остаточная пенетрация* и увеличение температуры размягчения после прогрева в тонком слое или во вращающемся сосуде, через который продувается нагретый воздух (рис. 11.6).

Высокая устойчивость к старению западноевропейских битумов является их важнейшим достоинством. Она обусловлена тем, что эти битумы получают из тяжелых смолистых нефтей методом вакуумной дистилляции, в результате чего они имеют структуру типа «золь».

Естественно, это свойство присуще и БМП, приготовленным на таких битумах. В стандартах на битумные вяжущие всех стран мира включен показатель температуры вспышки, дающий информацию об их пожароопасности.

Таблица основных свойств (табл. 13.2) содержит многие показатели, которые, с целью адаптации украинских стандартов к европейским и по причине своей обоснованности, включены в украинский стандарт на битумы, модифицированные полимерами. Это касается: температуры хрупкости; эластичности (в EN 14023 – при двух температурах); интервала пластичности; стабильности при хранении и устойчивости к затвердеванию. При этом дополнительно к таблице основных требований вводятся требования относительно возможного уменьшения температуры размягчения и эластичности после прогрева. Она должна уменьшаться не более, чем на 10 %, по сравнению с исходным БМП.

Высокая требовательность стандарта дополняется рядом сведений, которые могут или должны быть включены в паспорт каждой партии БМП. Это относится к дисперсности частичек полимера в битуме (EN 13632), которая должна быть преимущественно в пределах 5–15 мкм; растворимости в растворителях, рекомендуемых поставщиком (EN 12592(4)); технологическим температурам нагрева БМП и минимально допустимым температурам хранения и перекачки; максимальным и минимальным температурам нагрева при перемешивании асфальтополимербетонных смесей и плотности (EN ISO 3838).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный учебник является результатом 50-летнего изучения автором битумов и асфальтобетонов и 30-летнего преподавания курса «Дорожно-строительные материалы». Это изучение включало анализ зарубежных и отечественных источников, экспериментальные исследования, выполненные им в ХАДИ под руководством первого учителя профессора М. И. Волкова, в Центральной лаборатории дорог и мостов Франции под руководством профессора Р. Сотрэ, а также в лаборатории реологии полимеров Института нефтехимического синтеза АН СССР под руководством ведущего реолога страны профессора Г. В. Виноградова.

На протяжении многих десятков лет битумы изучали и продолжают изучать в лучших отраслевых и академических лабораториях мира. Это увлечение битумом вызвано его необыкновенной способностью менять свои свойства под действием температуры и скорости сдвига. Если влияние температуры очевидно – при высокой он течет, а при низкой становится хрупким как стекло, то влияние скорости деформирования не столь наглядно, можно сказать, это таинственное свойство битума. При комнатной температуре он может быть и хрупким, если его нагружать очень быстро за сотые или тысячные доли секунды, и плавно текучим, если его деформировать очень медленно. Эта замечательная особенность битума обеспечила ему непререкаемое первенство среди всех дорожных вяжущих в мире. Этот приоритет завоеван с первых лет XX столетия. Постоянно улучшаясь путем совершенствования традиционных технологий (окисления и вакуумной дистилляции) и создания новых технологий – компаундирования, модификации полимерами, регулирования качества введением поверхностно-активных, энергосберегающих, структурирующих и пластифицирующих добавок, преобразования его в разнообразные эмульсии, битум приобретает все больший авторитет. Ему не грозит забвение. Даже если запасы нефти будут исчерпаны или ее переработка станет настолько глубокой, что из остатков перегонки его нельзя будет получить, битум будет жить потому, что мировые залежи и месторождения природных битумов исчисляются многими сотнями миллиардов тонн. Эти запасы, очень

ограничено используемые последние 100 лет, снова станут востребованными, как это было 5–2 тысяч лет тому. И если в древности область применения природных битумов была чрезвычайно разнообразной, то в будущем она будет преимущественно дорожной, поскольку «Via et Vita» (Дорога – это жизнь), а лучшая дорога – это дорога с покрытием из асфальтобетона. Качество же асфальтобетона, прежде всего, определяется свойствами битума.

Только изучив состав, структуру, способы получения и применения, физические, физико-химические, механические (реологические) и технологические свойства битумов, можно создать долговечный асфальтобетон, которому посвящена вторая часть учебника «Дорожные битумы и асфальтобетоны».

ЛИТЕРАТУРА

1. Братчун В. І. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов. – Донецьк: Ноуліндж, 2013. – 332 с.
2. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки); пер. с англ., под общ. ред. А. Дж. Хойберга. – М.: Химия, 1974. – 248 с.
3. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
4. Гохман Л. М. Битумы, полимербитумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтбетон: учебное пособие / Л. М. Гохман. – М.: ЗАО «Экон-Информ», 2008. – 116 с.
5. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
6. Грушко И. М. Дорожно-строительные материалы / И. М. Грушко, И. В. Королев, И. М. Борщ и др. – М.: Транспорт, 1991. – 356 с.
7. Золотарев В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов / В. А. Золотарев. – Х.: Вища школа, 1977. – 116 с.
8. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
9. Золотарев В. А. Технические, реологические и поверхностные свойства битумов. Избранные труды / В. А. Золотарев. – С.Пб: Славутич, 2012. – Том 1. – 148 с.
10. Золотарев В. А. Битумы, модифицированные полимерами и добавками. Избранные труды / В. А. Золотарев. – С.Пб: Славутич, 2013. – Том 2. – 148 с.
11. Испытание дорожно-строительных материалов. Лабораторный практикум: учебное пособие / В. А. Золотарев, В. И. Братчун, А. В. Космин и др.; под общ. ред. В. А. Золотарева. – Х.: ХНАДУ, 2011. – 368 с.
12. Колбановская А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
13. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы и битумы с добавками в дорожном строительстве / под общ. ред.

В. А. Золотарева, В. И. Братчуна; пер. с франц. – Х.: ХНАДУ, 2003. – 300 с.

14. Руденская И. М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И. М. Руденская, А. В. Руденский – М.: Транспорт, 1984. – 228 с.

15. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

16. Термоэластопласты / под общ. ред. В. В. Моисеева. – М.: Химия, 1985. – 184 с.

17. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Фридрихсберг Д. А. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

18. Whiteoak D. The Shell bitume Handbook, Published by Shell Bitumen, 1991. – 336 p.

19. Les emulsions de bitume – Paris: RGRA, 2006. – 339 p.

20. SUPERPAVE. Performance Graded Asphalt, Binder Specificon and Testing. –U.S.A.: Asphalt Institut, 1995. – 67 p.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Раздел 1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК – ОТ ПРИРОДНОГО БИТУМА К ИСКУССТВЕННОМУ АСФАЛЬТОБЕТОНУ.....	6
Раздел 2. ПРИРОДНЫЕ БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ	20
Раздел 3. ДОРОЖНЫЕ БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ.....	25
Раздел 4. ГРУППОВОЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА БИТУМОВ.....	31
4.1. Групповой состав.....	31
4.2. Структура битумов	38
Раздел 5. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	42
Раздел 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ.....	48
6.1. Сырьевые продукты для производства битумов, получаемые при переработке нефти	48
6.2. Технология получения битумов	51
Раздел 7. НОМЕНКЛАТУРА И СВОЙСТВА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ.....	59
7.1. Вязкие дорожные битумы	60
7.2. Жидкие дорожные битумы	76
Раздел 8. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ	81
Раздел 9. СТАРЕНИЕ БИТУМОВ.....	101
Раздел 10. БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ.....	105
Раздел 11. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА БИТУМОВ И БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ ЗА РУБЕЖОМ	123
11.1. Система SHRP SUPERPAVE США	123
11.2. Европейская система оценки качества битумов.....	132
Раздел 12. БИТУМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРАМИ	140
12.1. Структура и свойства полимеров.....	140
12.2. Структура, состав и свойства битумов, модифицированных полимерами	147
12.3. Особенности производства битумов, модифицированных полимерами	163
12.4. Разновидности полимерных модификаторов	164
12.5. Эмульсии, модифицированные полимерами	167
Раздел 13. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАМИ, В СТРАНАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	175
ЛИТЕРАТУРА.....	177

Навчальне видання

ЗОЛОТАРЬОВ Віктор Олександрович

**ДОРОЖНІ БІТУМНІ В'ЯЖУЧІ
ТА АСФАЛЬТОБЕТОНИ**

Частина I
Дорожні бітумні в'язучі
(російською мовою)

Підручник

Відповідальний за випуск *В. О. Золотарьов*

Редактор *О.Ю. Шапіна*

Комп'ютерна верстка *Н.А. Нестерової*

План 2014. Поз. 7.

Підписано до друку 02.04.2015 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman Cyr. Віддруковано на ризографі.

Ум. друк. арк. 10,5. Обл.-вид. арк. 10,1.

Зам. № 92/15. Тираж 50 прим. Ціна договірна.

ВИДАВНИЦТВО

Харківського національного автомобільно-дорожнього університету

Видавництво ХНАДУ, 61002, м. Харків – МСП, вул. Петровського, 25.
Тел. /факс: (057)700-38-64; 707-37-03, e-mail: rio@khadi.kharkov.ua

Свідоцтво Державного комітету інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції, серія ДК №897 від 17.04.2002 р.