

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ**

**ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВТОМОБИЛЬНО-ДОРОЖНИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**МАЛЯР ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ  
БИТУМОВ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ**

**Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**ХАРЬКОВ 1993**

Диссертационная работа выполнена на кафедре Технологии дорожно-строительных материалов Харьковского государственного автомобильно-дорожного технического университета.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00810489 (U)

Научный руководитель: - Заслуженный деятель науки и техники Украины, доктор технических наук, профессор В.А. Золотарев.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор Б.С. Радовский;  
- кандидат технических наук, доцент В.С. Титарь.

Ведущая организация - Государственное коммунальное подрядное специализированное предприятие по ремонту и строительству автомобильных дорог города Харькова.

Защита состоится "9" декабря 1993 г.

на заседании специализированного совета К 068.12.02 по специальности 05.23.05 "Строительные материалы и изделия" Харьковского государственного автомобильно-дорожного технического университета по адресу: 310078, г. Харьков - 78, ул. Петровского, 25

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим прислать на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан "1" ноября 1993г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

к. т. н., доцент

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

А.В. Космин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема повышения долговечности асфальтобетонных, используемых в качестве дорожных покрытий, является актуальной как на Украине, так и за рубежом. Уменьшение срока службы дорожных одежд влечет за собой дополнительное увеличение затрат на выполнение ремонтных работ, а неудовлетворительное состояние дорожной одежды не обеспечивает условий безопасности движения транспортных средств.

Асфальтобетонные покрытия перестают удовлетворять нормам, предъявляемым к дорожным одеждам нежесткого типа, по двум основным причинам: нарушения в конструкции нижележащих слоев дорожной одежды и дефекты непосредственно в самом асфальтобетонном покрытии. Среди дефектов значительную долю составляют трещины, особенно, характерные для северо-восточной части Украины, где средняя температура января от  $-7$  до  $-8^{\circ}\text{C}$ . Причины трещинообразования в асфальтобетонном покрытии могут быть разнообразными: низкая релаксационная способность наряду с высокой жесткостью при отрицательных температурах, недостаточная усталостная прочность, интенсивные процессы старения, температурные напряжения в слое из-за различия в коэффициентах термического расширения компонентов асфальтобетона и между покрытием и основанием, высокая интенсивность движения тяжеловесных транспортных средств в зимнее время...

Требования ГОСТ 9128 74 на асфальтобетон в отношении показателя трещиностойкости (прочность при  $0^{\circ}\text{C}$  при сжатии) не обеспечивают надежность таких покрытий. Комплекс стандартных испытаний битума при  $0^{\circ}\text{C}$  (пенетрация, растяжимость) и температура хрупкости по ГОСТ 22245-90 в большей степени характеризуют низкотемпературные свойства битума. Однако, и эти показатели не позволяют надежно прогнозировать поведение асфальтобетона при низких эксплуатационных температурах, когда он, переходя в новое физическое состояние, существенно меняет свои свойства.

Основная роль в формировании хрупкости асфальтобетона принадлежит вязкому в контактной зоне. Поэтому, особого внимания заслуживают исследования физических, механических, реологических свойств битумов и микроструктур асфальтобетона, обеспечивающих весь комплекс его эксплуатационных свойств.

Цель работы. Установление закономерностей перехода дорожных битумов в стеклообразное состояние, изучение их свойств при стекловании и разработка на этой основе предложений по улучшению низкотемпературных свойств битумов и асфальтобетонов.

Достоверность научных положений, результатов исследований и выводов обоснована:

- согласованием полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований механических свойств битумов при стекловании с современными теориями стеклования аморфных веществ, в том числе и полимерных материалов;

- соответствием результатов исследований, полученных в независимых экспериментах;

- применением современной, метрологически поверенной измерительной аппаратуры, научно-обоснованных методик экспериментов;

- использованием объективных критериев математической статистики при экспериментальных испытаниях.

Реализация работы в строительстве. На АБЗ управления дорог г. Харькова было приготовлено 8,2 тонны пластифицированного битума и выпущено 100 тонн асфальтобетонной смеси. Эти битумы характеризовались низкими значениями температуры стеклования и повышенной прочностью в области стеклования, а смеси отвечали ГОСТ 9128-84 и характеризовались более низкими значениями прочности при 0°C и температурной чувствительностью, что в совокупности свидетельствует в пользу повышения трещиностойкости асфальтобетона в зимнее время.

Пробация работы. Результаты исследований по отдельным вопросам диссертационной работы докладывались на 53...56 научно-методических сессиях Харьковского государственного автомобильно-дорожного технического университета (1989...1993 г.), на II и III Республиканской научно-технической конференции "Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве" (Харьков, 1987 и 1991 г.); на республиканской конференции "Ресурсо-сберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов" (Харьков, 1989 г.); на областной конференции "Достижения ученых - народному хозяйству" (Харьков, 1990 г.); на XV и XVI симпозиумах по реологии (Одесса, 1990 г. и Днепрпетровск, 1992 г.), на научной конференции "Коллоидная химия и физико-химическая механика природных дисперсных систем" (Одесса, 1993 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано

9 печатных работ.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 181 наименования. Работа изложена на 217 страницах, в том числе 136 машинописного текста, 60 рисунков, 21 таблица.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Состояние вопроса.

Исследования свойств асфальтобетонов и битумов при отрицательных температурах посвящены работы: Богуславского А.М., Волкова М.М., Гезенцева А.Б., Горелышева Н.В., Гохмана Л.М., Губача Л.С., Золотарева В.А., Малиновского В.В., Козгового В.В., Никольского В.Е., Печеного Б.Г., Писомаевой С.Г., Распопова И.М., Свины Г.К., Таращанского Е.Г., Титаря В.С., Фрязинова В.В., Яцевича И.К., Jäegerle R., Quedeville A. и др. В отношении битумов больше внимания уделялось отдельным их свойствам, нежели закономерностям температурных переходов и взаимосвязи между структурой вязущего и свойствами системы при низких эксплуатационных температурах.

Принципиальной основой научного подхода к изучению низкотемпературных свойств битумов являются фундаментальные исследования кинетических переходов в аморфных системах проведенные Тамман Г., Коберко П.П., Бартеневым Г.М., Сандитовым Л.С., Розенбергом Б.А., Волькенштейном М.В. и др. В них представлено три аспекта процесса стеклования: кинетический, термодинамический и структурный. Кинетический связан с теорией жидкости Френкеля Я.К., теорией свободного объема, развитой впоследствии Ферри Дж., теорией Волькенштейна-Птицина и др. Термодинамический, заключающийся в соотношении времени достижения равновесия набора внутренних параметров системы и времени воздействия на систему (время эксперимента), нашел отражение в работах И. Пригожина, Р. Дефея и др. Структурный состоит в индивидуальном подходе каждой группе веществ (линейные или сетчатые полимеры, силикатные стекла, битум). Этот аспект определяет какие именно кинетические единицы торозятся при стекловании. В связи с этим представляет интерес изучение взаимосвязи между структурой битума и его физико-механическими, реологическими свойствами битума в свободном и структурированном состоянии при стекловании.

### Задачи исследований.

Выполнить теоретический анализ особенностей поведения в процессе стеклования битума как материала со сложным химическим, группным составом и надмолекулярным строением. Показать роль минерального порошка в изменении свойств битума при стекловании. Намечить принципиальные возможности направленного регулирования качества битума с учетом свойств при низких температурах.

Экспериментально изучить процессы стеклования неплавленых и наполненных битумов общепринятыми методами (дилатометрия, долговременная прочность, динамические исследования...) и раскрыть природу низкотемпературного перехода.

Установить взаимосвязь между структурой битума и его свойствами при стекловании и на этой основе показать возможность направленного регулирования низкотемпературных свойств битума.

Выполнить производственную проверку предложений по улучшению низкотемпературных свойств битума и асфальтобетона.

### Теоретические предпосылки.

По аналогии с аморфными полимерами, переход битума в хрупкое состояние обусловлен процессом стеклования. Принимая во внимание сложную структуру битума, многообразие в нем органических веществ и их изомеров можно предположить, что наличие малых долей кристаллизовавшихся с понижением температуры компонентов не может принципиально сказаться на общем процессе стеклования. Это позволяет использовать для описания процесса стеклования битумов положения, развитые для стеклования аморфных веществ.

Основопологающим в этом отношении является соотношение вида:

$$\Theta \nu = 1 \quad (1)$$

где:  $\Theta$  - время релаксации;  
 $\nu$  - скорость процесса...

Скорость  $\nu$  может быть скоростью охлаждения (структурное стеклование) или скоростью механического, акустического и т.д. воздействия (механическое стеклование). В принципе и механическое и структурное стеклование есть регистрация того, что группа кинетических единиц не успевает релаксировать при времени внешнего воздействия меньшего времени релаксации. За структурное и механическое

стеклование отвечают одни и те же кинетические единицы. Различным может быть характер движения этих единиц. Например: линейные и вращательные движения во всех направлениях при свободном расширении, одно линейное и вращательное движение при простом сдвиге. Одновременное воздействие охлаждения и силового поля способно приводить к аддитивности двух явлений.

Такой подход в описании различных экспериментов позволил бы оценить и сопоставить энергии активации процессов структурного и механического стеклования. С учетом экспоненциальной зависимости времени релаксации условие (1) записывается как:

$$[\theta_0 \exp(U_g/RT_g)] \nu = 1 \quad (2)$$

где:  $T_g$  - температура при которой наблюдается стеклование.

После логарифмирования это выражение имеет вид:

$$C_0 - U_g \frac{\lg e}{R} \cdot \frac{1}{T_g} = \lg \nu \quad (3)$$

где:  $C_0 = -\lg \theta_0$  - константа;

$R$  - газовая постоянная.

Скоростные зависимости температур перехода в стеклообразное состояние могут описываться прямыми линиями в координатах  $\lg(\nu) = f(1/T_g)$ . В таком случае энергия активации любого процесса стеклования определяется как:

$$U_g = -2,3 R \Delta \lg \nu / \Delta (1/T_g) \quad (4)$$

На величину энергии активации, полученную из этой формулы, не влияет предэкспоненциальный коэффициент  $\theta_0$ , значение которого для различных кинетических единиц может быть разным. Графически энергия активации  $U_g$  может быть представлена тангенсом угла наклона зависимости (3).

Таким образом, энергия активации процесса стеклования может иметь смысл энергии молекулярных перегруппировок при  $T_g$  и косвенно характеризовать время релаксации при температуре стеклования. Значения  $U_g$ , полученные для различных битумов, могут свидетельствовать о размерах кинетических единиц, торможение которых происходит при  $T_g$ . По подобью с показателем пластичности  $\alpha$ , хорошо коррелируемым с тангенсом угла механических потерь и зависящим от вида напряженного состояния, энергия активации  $U_g$ , также может меняться для одного битума в различных экспериментах.

Используя скоростную зависимость температур переходов в стекло-

образное состояние (равенство 3), можно  $T_g$  выразить формулой:

$$T_g = \frac{U_0 \lg e}{R(C_0 - \lg v)} \quad (5)$$

Из формулы следует, что снижение температуры стеклования будет за счет уменьшения значений  $v$  и  $U_0$ . Очевидно, что снижая темп охлаждения или скорость механического воздействия можно получать стеклообразное состояние при более низких температурах (внешние факторы). Аналогично, уменьшая энергию активации процесса стеклования различными способами: пластификация, разжижение, изменение дисперсионной среды битумов и т.д., можно получать более низкие значения  $T_g$  (внутренние факторы).

Наполнение битума ведет к эффекту структурообразования - мобилизации соединений дисперсной фазы битума на минеральной поверхности (адсорбции) и проникновении соединений дисперсионной среды в поры (диффузии) зерен каменного материала.

Влияние фильтрационного эффекта обусловлено избирательной диффузией в поры минерального материала соединений различной молекулярной массы. Интенсивность этих явлений будет определяться пористостью и дисперсностью минеральной подложки, а также диффузионными факторами: вязкостью, составом и температурой вязущего. Фильтрационный эффект, как правило, обедняет вязущее, находящееся в контактной зоне, низкомолекулярными компонентами, что при одит к повышению вязкости битума и, соответственно, должно приводить к повышению температуры стеклования.

Адсорбция соединений битума на поверхности минерального материала определяется их растворимостью в дисперсионной среде. Подобно полимерам, повышение растворяющей способности дисперсионной среды ведет к растворению высокомолекулярных соединений и, следовательно, формированию молекулярных, а значит более тонких, адсорбционных слоев. Потеря низкомолекулярных компонентов, в т.ч. ароматических углеводородов, при фильтрации, наоборот, должна формировать более толстые адсорбционные слои. Какое из этих явлений будет доминирующим, следует рассматривать непосредственно для каждой конкретной бинарной системы.

#### Основные результаты экспериментальных исследований.

Переход аморфных веществ в стеклообразное состояние фиксируется условной точкой - температурой стеклования. Эта температура яв-

ляется характеристикой структурного и физического состояния материала и зависит от многих факторов ее определения. В настоящее время метод определения температур стеклования с помощью кривых температурного расширения (дилатометрии) считается основным. Кроме определения  $T_g$ , этот метод позволяет определять коэффициенты температурного расширения - важнейшее эксплуатационное свойство битумов и асфальтобетонов.

На дилатометре конструкции ХГАДТУ были исследованы битумы марок БНД. I и II типа. Результаты исследований показали, что температурная зависимость относительного удлинения битума не имеет скачка (как это наблюдается для кристаллизующих веществ) в области температур от 20 до минус 40 °С, а коэффициент температурного расширения ( $\alpha$ ) линейно изменяется до и после температурного отрезка, отвечающего за область стеклования. Середина области стеклования принята за условную температуру структурного стеклования. Эта температура битумов изменяется на 8...10 град. при изменении скорости охлаждения - нагрева на один порядок.

При наполнении кварцевым и известняковым минеральными порошками с одинаковой удельной поверхностью наблюдались три участка, отвечающие, вероятно, трем типам структур (рис. 1):

I участок и тип, малой концентрации, когда свойства асфальто вяжущего, в основном, определяются свойствами свободного битума;

II участок и тип, когда происходит интенсивное структурообразование, сопровождаемое достаточно резким повышением температуры стеклования, а контактная зона характеризуется сближением зерен минерального материала на расстояние менее двух толщин структурированного слоя;

III- участок и тип, когда свойства асфальто вяжущего, в основном, определяются свойствами структурированного битума. При этом температура стеклования стабилизируется.

Исходя из концентрационных зависимостей  $T_g$ , структурование интенсивней для битумов более вязких и с более структурированной дисперсионной средой, а также для систем на известняковом минеральном порошке.

Минимально структурированной пленке битума ( $\delta_{стр}^*$ ) отвечает пленка, толщина которой соответствует условной точке между первым и вторым участком. Эти толщины для различных марок и типов битума раз-

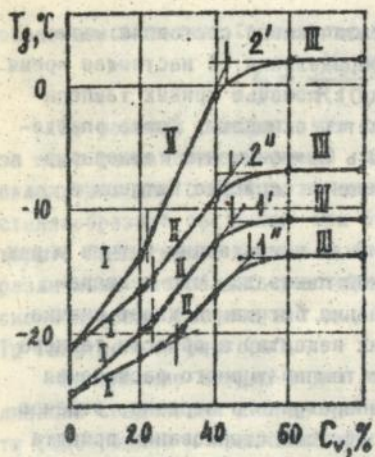


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры стеклования битума первого (1) и второго (2) структурного типа при наполнении известняковым (') и кварцевым (") минеральным порошком.

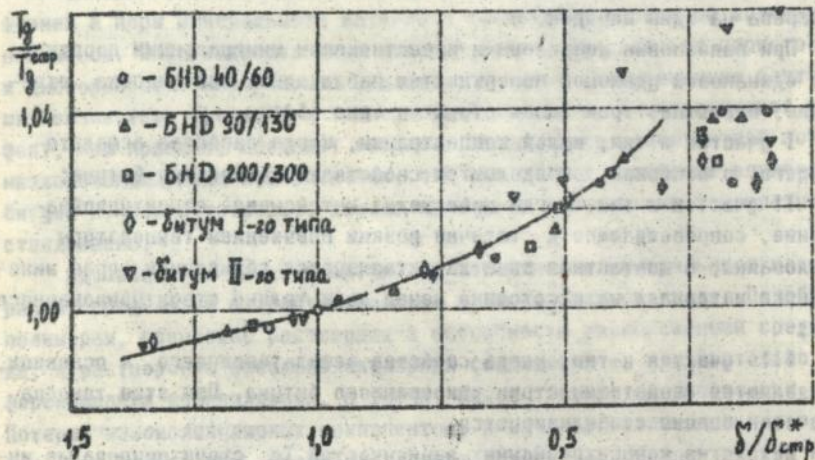


Рис. 2. Обобщенная, в приведенных координатах зависимость температуры стеклования асфальтовяжущих от толщины пленки битума. Наполнитель: известняковый (светлые значки) и кварцевый (темные значки) минеральный порошок.

личны и лежат в пределах 1,2...3,9 мкм. При таком подходе, значения толщины близки к значениям, полученным по концентрационным зависимостям прочности асфальтоважущих. На кварцевом минеральном порошке адсорбционно-сольватные оболочки тоньше, а температуры стеклования асфальтоважущих ниже, чем в случае известнякового порошка. Для последнего вероятно фильтрация низкомолекулярных компонентов битума в поры. А для кварца можно предположить избирательную поверхностную адсорбцию высокомолекулярных компонентов.

Соотношение объемного и структурированного битума имеет большее значение в структурообразовании асфальтобетона на его микро-, мезо- и макроуровнях. Для асфальтоважущих на битумах разных марок, типов и на разных по генезису минеральных порошках получена обобщенная зависимость (рис.2), которая показывает, что повышение температуры стеклования любой взаимодействующей пары битум-порошок определяется степенью отклонения фактической толщины пленки от адсорбционно-сольватного слоя. Это справедливо при отклонении не превышающем 0,4-0,5, что подтверждает данные Золотарева В.А. о максимально допустимой структурированности пленок, равной 0,54. Выше этого значения  $T_g$  асфальтоважущего не изменяется.

С высокой степенью корреляции (0,88), обобщенную зависимость можно описать выражением, подобным основной формуле в структурной теории прочности асфальтоважущего Рыбьева И.А.:

$$T_g = T_g^{cnp} \left( \frac{\delta^{*cnp}}{\delta} \right)^{0,03} \quad (6)$$

где:  $T_g, \delta^*$  - соответственно температура стеклования и толщина пленки битума в асфальтоважущем произвольного состава;  
 $T_g^{cnp}$  - температура стеклования асфальтоважущего при толщине адсорбционно-сольватного слоя битума ( $\delta^{*cnp}$ ).

Испытания по схеме на сдвиг битумов разных марок показали, что зависимости предельного сопротивления сдвигу от скорости сдвига в области температур, достаточно удаленных от  $T_g$  (рис.3), описываются степенным уравнением вида:

$$\frac{\sigma_{\tau 2}}{\sigma_{\tau 1}} = \left( \frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{m_{\tau}} \quad (7)$$

Значения  $m_{\tau}$  изменяются в пределах от 0,37 для битума 31 до 0,80 для битума 35.

Рис.3. Зависимость предельного сопротивления сдвигу ( $\sigma_{\tau}$ ) от скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) для битумов:

- 1 - БНД 40/60
- 2 - БНД 60/90
- 3 - БНД 90/130
- 4 - БНД 130/200
- 5 - БНД 200/300

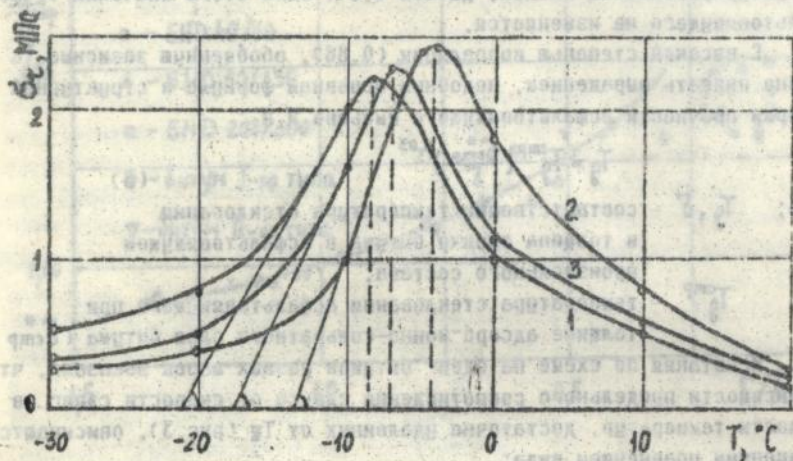
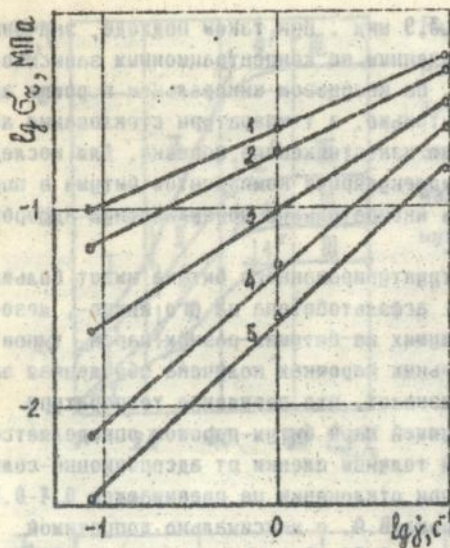


Рис.4. Температурная зависимость предельного сопротивления сдвигу битумов первого (1), второго (2) и третьего (3) структурного типа.

Увеличение когезионной прочности битума с ростом скорости деформирования можно объяснить релаксационными процессами, которые происходят в объеме вещества при деформировании. При повышении скорости сдвига доля упругих деформаций увеличивается по сравнению с вязкотекучей деформацией, обусловленной необратимым скольжением молекул битума относительно друг друга.

Когезиограммы битумов разных типов показывают, что наибольшую прочность при 20°C имеет битум второго типа по сравнению с битумами первого типа. Битумы третьего типа занимают промежуточные значения. Это хорошо согласуется с данными А.С. Колбановской. Для этих условно эквивалентных битумов, по-видимому, большое значение имеет содержание смолистых компонентов, которых в битуме 2 на 20,6% больше, чем в битуме 1. Для этого битума выше значение показателя пластичности  $m_c$ .

Температурные зависимости когезионной прочности битумов характеризуются максимумами (рис. 4), значения которых находятся в пределах 2-2,4 МПа. Температуру, соответствующую максимуму прочности, обычно принимают за температуру механического стеклования ( $T_g$ ). Сдвиг температуры стеклования от скорости деформирования подтверждает кинетический характер этого температурного перехода, оно определяется энергией активации процесса стеклования и равно 6-7°C при изменении скорости деформирования на порядок. Значения температур механического стеклования выше температур структурного стеклования, определенных dilatометрическим способом с примерно одинаковой скоростью охлаждения.

Исследования когезии битумов разных марок, полученных окислением одного сырья, показывают их идентичность в отношении характера зависимостей, сдвигающихся параллельно самим себе по температурной шкале, при изменении глубины проникания иглы. Максимальные значения когезии для этих битумов примерно одинаковы - 2,2 МПа.

Условно эквивалентные битумы разных структурных типов имеют разную максимальную прочность (рис. 4.). При охлаждении до температуры стеклования большей прочностью обладают битумы второго структурного типа, так как они содержат большее количество смол. Битумы первого структурного типа имеют более высокие значения прочности ниже температуры стеклования, так как дисперсионная среда у этого битума менее структурирована нитролейно-бензольными смолами (ПБС). Битумы третьего типа имеют промежуточные значения когезионной прочности. Темп сни-

жения прочности ( $\Delta \sigma_{\tau} / \Delta T$ ) ниже  $T_g$ , также, различен для этих битумов, для первого, третьего и второго структурного типа он соответственно равен - 0.50, 0.88, 1.0. Наибольший темп снижения прочности для битума второго типа, очевидно, связан с внутренними напряжениями, связанными при охлаждении резким торможением релаксационных процессов.

Приспособленный для испытаний на долговременную прочность консистометр Хепплера позволил определять время до разрушения образцов -балочек битума на двух опорах при температурах -20, -30 и -40 °С, когда предельные деформации незначительны, а время релаксации, по всей видимости, намного больше времени эксперимента. В этом диапазоне температур битумы находятся в области стеклования и в области переходной к стеклообразному состоянию ( $T_g = -19 \dots -31$  °С для битумов БНД 40/60 ... БНД 200/300). Значение температур переходов определялись dilatометрическим способом с одинаковым режимом термостатирования.

При нагружении временная зависимость деформации битумов имеет два характерных участка: переходной и участок квазистационарной ползучести. Предразрывной участок не наблюдался, возможно, из-за мгновенного прорастания магистральной трещины при разрушении. Фактографический анализ, также подтвердил хрупкое разрушение битума в этой области температур. Полученные результаты исследований битумов разных вязкостей и разных структурных типов показывают, что в исследованной области температур кривые долговременной прочности хорошо описываются уравнением Журкова С.П. (рис.5).

С охлаждением, в пределах изучаемых температур и принятой погрешности, не наблюдается ни классического веерообразного расположения кривых, ни их параллельного смещения как для асфальтобетона при положительных температурах. При переходе битума в стеклообразное состояние зависимости  $\tau = f(\sigma)$  смещаются в область меньших напряжений. Для битума второго типа это смещение значительней по сравнению с битумом первого типа. Битум третьего структурного типа занимает промежуточное значение. При охлаждении, в этой области температур, возникает "внутренние температурные" напряжения которые, вероятно, изменяют расчетное значение напряжений в принятом уравнении.

Введение минерального порошка в битум до второй структурообразующей концентрации не изменяет характер кривых долговременной прочности. В отличие от битумов, на временной зависимости деформа-

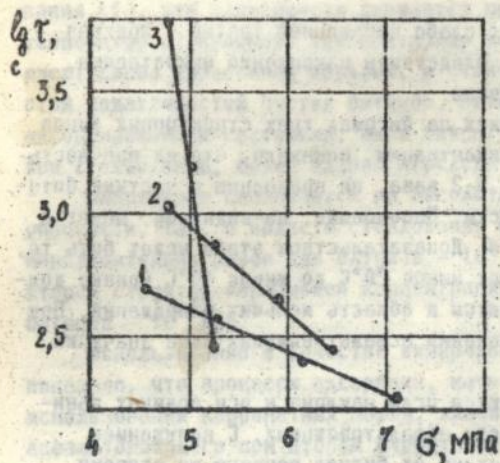


Рис.5. Долговременная прочность битума БНД 60/90 при температуре, °С: 1- -20, 2- -30, 3- -40.

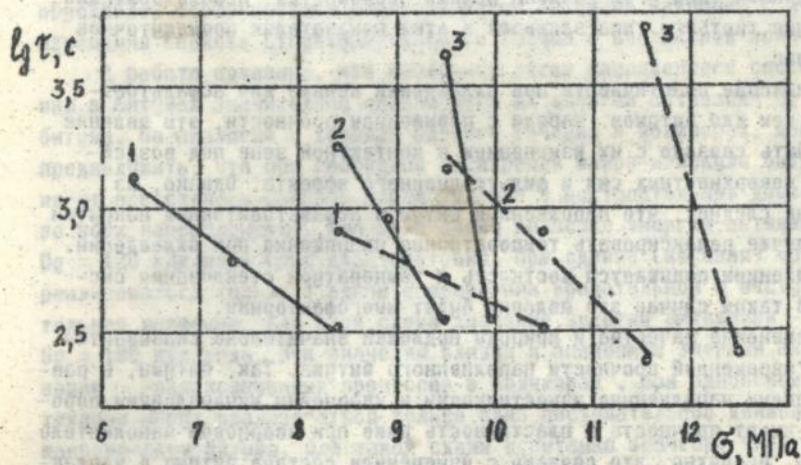


Рис.6. Долговременная прочность асфальто вяжущих: битум БНД 60/90 с 23% известнякового минерального порошка (сплошные линии) и с 29% кварцевого порошка (пунктирные линии) при температуре, °С:

1- -20, 2- -30, 3- -40.

ции асфальтовяжущих наблюдается слабо выраженный третий - предразрывной участок. Это может быть следствием накопления микротрещин, приводящих к нехрупкому разрушению.

Исследования асфальтовяжущих на битумах трех структурных типов первой структурообразующей концентрации показали, что их прочность в области стеклования выше в 1,5-2 раза, по сравнению с чистыми битумами при одинаковой долговечности. Наполнение, по-видимому, ведет к упорядочению структуры вяжущего. Доказательством этого может быть то, что при снижении температуры, от минус 20°C до минус 40°C кривые долговременной прочности не смещаются в область меньших напряжений. При этом значения температур стеклования асфальтовяжущих выше значений  $T_g$  битумов на 5-6°C (рис.6).

Аналогично битумам изменяются углы наклона к оси ординат зависимостей долговременной прочности асфальтовяжущих. С понижением температуры и с переходом в составе от битума первого ко второму структурному типу угол наклона прямых уменьшается. Асфальтовяжущие на битуме третьего типа занимают в этих показателях промежуточное положение.

Снижение пластичности при охлаждении меньше для асфальтовяжущих, чем для битумов. Наряду с повышением прочности, это явление может быть связано с их изменением в контактной зоне под воздействием поверхностных сил и фильтрационного эффекта. Однако, из этого не следует, что наполненный битум в асфальтобетонном покрытии будет лучше релаксировать температурные напряжения при охлаждении. С наполнением повышается жесткость и температура стеклования системы. В таком случае это явление будет многофакторным.

Изменение качества и природы подложки значительно сказывается на долговременной прочности наполненного битума. Так, битумы, в равной степени наполненные известняковыми и кварцевыми минеральными порошками, имеют прочность и пластичность выше при кварцевом наполнителе (рис.6). Вероятно, это связано с изменением состава битума в контактной зоне под воздействием фильтрации низкомолекулярных компонентов пороши известняка и различной избирательной поверхностной адсорбцией различными по генезису порошками.

Зависимости комплексных динамических модулей упругости асфальтовяжущих на битумах разных типов от температуры, определенные на вибростенде ХГАДТУ, показывают, что при изменении частоты деформиро-

вания ( $f$ ), эти зависимости смещаются параллельно оси  $f$ . В области температур стеклования температурные зависимости асфальтовяжущих имеют слабо выраженный перелом, в отличие от температурных зависимостей податливостей чистых битумов. Возможно, битум, находящийся в адсорбированном состоянии, имея более регулярную упаковку молекул при стекловании, более плавно переходит в стеклообразное состояние.

Наполнение сказывается на абсолютных значениях модуля упругости. Так, в области стеклования комплексный модуль упругости приблизительно равен для битумов -  $10^2$  МПа, для асфальтовяжущих второй структурообразующей концентрации -  $10^{3,5}$  МПа, для асфальтобетонів -  $10^4$  МПа.

Использование в качестве минерального порошка молотого  $SiO_2$  показало, что процессы адсорбции, качественно отличающиеся при использовании карбонатных пород, значительно влияют на свойства асфальтовяжущего при второй структурообразующей концентрации. Механизм деформирования такой высоко-наполненной системы также обусловлен особенностями деформирования битумной матрицы, с учетом изменения свойств структурированного битума в контактной зоне.

В работе показано, что различные схемы напряженного состояния в битумах значительно сказываются на энергии активации  $U_g$  битума. По аналогии с теорией вязкого течения в полимерах, можно предположить, что при свободном расширении макро-молекулы битума имеют все степени свободы (вращательные и поступательные движения во всех направлениях). Для этой схемы значение энергии активации  $U_g = 120$  кДж/моль (при дилатометрии). При сдвиге (когезия) могут реализоваться только в одном направлении вращательное и поступательное движение. Для этой схемы значение энергии активации -  $U_g = 190$  кДж/моль. Эти значения близки к значениям энергии активации - релаксационных процессов в полимерах. При одноосном растяжении могут реализоваться только одно поступательное движение макромолекулы битума. Для такой схемы испытания значение энергии активации -  $U_g = 380$  кДж/моль.

Таким образом, энергия активации процесса стеклования битума может быть сравнительной характеристикой времени релаксации при  $T_g$  только в условиях одного напряженного состояния образца.

Анализ энергий активации  $U_g$  для различных битумов показал, что их абсолютные значения близки между собой и при одноосном рас-

тяжении составляют 380-520 кДж/моль. Меньшие значения  $U_g$ , а значит и время релаксации при  $T_g$  имеют битумы с меньшими значениями ПБС/У или с большими значениями Кстд. Степень структурирования среди битума является основным фактором в значении  $T_g$  при изменении скорости деформирования или охлаждения. Близкие абсолютные значения энергии активации доказываются практической параллельностью зависимостей  $T_g = f(\dot{\nu})$ , наблюдаемой в работах Золотарева В.А. для битумов и асфальтобетонов.

В структурированном состоянии битум изменяет свои свойства при  $T_g$ . Динамические испытания асфальтовяжущих показали, что наполнение сближает значения  $U_g$  между собой для различных битумов. Однако, асфальтовяжущее на битуме первого типа имеет меньшее значение  $U_g$ .

Проведенные исследования показали, что энергия активации процесса стеклования является приближенной характеристикой оценки времени релаксации при  $T_g$  для различных битумов марок БНД. При этом она чувствительна к схеме напряженного состояния материала и объясняет близость многих реологических параметров битумов при  $T_g$ .

Подтверждением релаксационного характера стеклования битумов служит близость константы  $C$  основного правила стеклования (около 0,47) к значениям характерным для густосшитых эпоксидных полимеров. Для последних, как известно, присущ микроробъемный физический механизм стеклования.

Проведенные исследования по пластификации битума углеводородами различной растворяющей способности показали, что небольшое количество добавки предельных углеводородов в битум сменяет его структуру к типу "Гель". В результате этого, прочность и пластичность такого битума (при температурах ниже  $T_g$ ) выше по сравнению с исходным.

Для производственной проверки влияния добавок парафино-нафтеновых углеводородов на свойства битума и асфальтобетона была выбрана пушечная смазка ПВК, отпускаемая Харьковской нефтебазой №1, которая содержит преимущественно углеводороды парафино-нафтенового ряда.

Результаты лабораторных экспериментов по пластификации пушечной смазкой нефтяных битумов показывают, что ее введение в количестве 5...6 % допустимо изменяют свойства марочных битумов. При этом вязкость снижается на марку, а структурный тип битума сменяется в направлении первого типа. С этим связано улучшение его свойств при низких температурах. Добавка смазки расширяет интервал пластичности. Изменя

пластифицированных битумов не хуже исходных.

С учетом оптимального содержания смазки ПВК, на смесителе Д-509 АБЗ Харьковского управления дорог было приготовлено 8,2 тонны пластифицированного битума и выпущено 100 тонн асфальтобетонной смеси на этом битуме. Смазка ПВК вносилась вручную в битумный котел смесителя. Ее содержание составило 4,5 %.

Асфальтобетоны на пластифицированном битуме имели показатели допустимые ГОСТ 9128-84. При этом прочность на сжатие при 0°C образцов асфальтобетона в среднем ниже на битуме с добавкой ПВК на 17 %, что наряду с пониженной температурой хрупкости битума является свидетельством повышения трещиностойкости асфальтобетона в зимнее время. Процесс старения в асфальтобетоне на пластифицированном битуме протекает менее интенсивно по сравнению с исходным.

#### Общие выводы.

1. На основе комплексного термодинамически-структурного подхода к низкотемпературным переходам в битумах показано, что структурное и механическое стеклование обусловлено соотношением скорости внешнего воздействия и подвижности кинетических единиц, в роли которых выступают как надмолекулярные образования и асфальтены, так и структурируемые среду спирто-бензольные смолы. Экспериментальным доказательством этого является практическая параллельность зависимостей температур структурного (дилатометрия) и механического (при разных скоростях деформирования и схемах напряженного состояния) стеклования от температур хрупкости. Косвенной характеристикой интенсивности при релаксационных процессах и размеров кинетических единиц является впервые определенная в работе энергия активации процесса стеклования, которая при заданной схеме напряженного состояния более чувствительна к изменению структурного типа битума, чем его марки и степени наполнения минеральным порошком. Это обусловлено, как показывает значение константы "С" основного правила стеклования, микрообъемным механизмом стеклования.

2. Температура дилатометрического стеклования битумов существенно зависит от их группового состава: с переходом от битума типа "гель" к битумам типа "зель" они изменяются более, чем на 12°C, а при изменении марки от БНД 40/60 к БНД 200/300 в пределах 8...10°C. Следовательно, в пределах одной марочной вязкости можно существенно

влиять на трещиностойкость асфальтобетона выбором типа битума. С учетом теории асфальтовязущего получена обобщенная температурно-концентрационная зависимость, раскрывающая влияние структурированности битумных пленок минеральной подложкой на значение ее температуры стеклования. Это позволяет прогнозировать температуру стеклования, а следовательно и трещиностойкость на основе данных по его гранулометрическому составу и содержанию битумов. При содержании битумов, нормируемых ГОСТ 9128-84, переход от асфальтобетона с гранулометрией типа "Г" к асфальтобетону с гранулометрией типа "А" сопровождается понижением температуры стеклования на 4...5 °С.

3. Температурная зависимость когезии битумов позволяет разграничить области их текучего, упруговязкого, застеклованного и хрупкого состояния битумов. Температура, отвечающая максимальному значению когезии, может быть принята в качестве температуры механического стеклования. Эта температура является функцией скорости деформирования. При изменении скорости деформирования температурные зависимости когезии сдвигаются параллельно самим себе в сторону положительных или отрицательных температур. Изменение скорости деформирования в 10 раз приводит для разных битумов к изменению температуры механического стеклования на 6...7 °С.

Для битумов одной природы изменение марки практически не сказывается на форме температурных зависимостей и значениях показателей когезии, отвечающих температуре механического стеклования. Существенное изменение группового состава битума из одного сырья сопровождается изменением максимального значения когезии в пределах 15%.

4. Подобие температурных зависимостей когезии битумов позволяет получить обобщенную зависимость когезии с использованием в качестве факторов приведения отношения когезионной прочности при температуре испытания к прочности, отвечающей  $T_g^M$ , и температурного интервала между температурами испытания и механического стеклования битумов. Использование обобщенной зависимости дает возможность по известной температуре хрупкости битумов и значению когезии битума при одной температуре получить ее температурную зависимость во всем диапазоне виле температуры механического стеклования.

5. Прямыми измерениями долговременной прочности битумов и асфальтовязущих установлено, что снижение прочности битума (как свободного, так и структурированного) при  $T < T_g^M$  обусловлено темпера-

турными "внутренними" напряжениями, вероятно, возникающими за счет нерегулярности упаковки макромолекул битума и его комплексов. Наполнение битума минеральным порошком снижает эти напряжения, возможно, по причине процессов ориентации компонентов вяжущего на подложке.

6. Исследованиями деформационных свойств битумов (податливость) и асфальтовяжущих (динамический механический модуль упругости) при низких эксплуатационных температурах, установлено, что маловязкие битумы и битумы с меньшей степенью структурирования дисперсионной среды имеют повышенную деформативность в области стеклования. Использование кварцевого минерального порошка в качестве наполнителя для асфальтобетона предпочтительней с точки зрения как деформационных, так и прочностных свойств при этих температурах (показатель пластичности выше на 10-15%, а прочность до 20%).

7. На основе данных по податливости битумов и математических обобщений, отвечающих реологической модели Биргера, показано, что в области низких температур вязкость меньше, а доля диссипированной энергии и степень эластичности выше для битумов, тяготеющих к типу "гель". С переходом к положительным температурам эти свойства обращаются по отношению к структурному типу битума.

8. Пластификация битумов углеводородами различной растворяющей способности показала, что углеводороды парафино-нафтенного ряда в наибольшей степени влияют на низкотемпературные свойства битумов. Добавки в количестве 6-8% парафино-нафтенных углеводородов, близких по средней молекулярной массе к битумам, снижают температуру стеклования и увеличивают прочность битума в 1,4...2 раза при температурах ниже  $T_g$  на 10...20°C.

9. Предложены способы улучшения свойств битумов и асфальтовяжущих при стекловании путем пластификации битума предельными углеводородами. Проведена опытно-производственная проверка использования в качестве пластификатора смазки ПБК, состоящей, в основном, из предельных углеводородов с целью повышения трещиностойкости дорожного покрытия.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Малаяр В.В. Способ оценки когезионной прочности органических вяжущих. // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве:

- тез. докл. - Харьков, ХИИКС, 1987, с. 54-55
2. Малаяр В.В. Способ оценки когезионной прочности битума. // Автомобильные дороги и дорожное строительство. Р. п. 43. Киев, "Будівельник", 1988, с. 49-52
3. Иданик В.К., Малаяр В.В. О когезионной прочности окисленных вяжущих из составленного органического сырья различной природы. // Ресурсосберегающие технологии, структура и свойства дорожных бетонов: тез. докл. - Харьков, ХАДИ, с. 27-28.
4. Малаяр В.В. Оценка когезионных свойств битума при низких температурах на приборе ХАДИ. // Достижения ученых - народному хозяйству: тез. докл. - Харьков, ХАДИ, 1990, с. 211
5. Малаяр В.В. Дилатометрические характеристики битума в области стеклования. // XV Всесоюзный симпозиум по реологии: тез. докл. Одесса, 1990, с. 139
6. Иданик В.К., Малаяр В.В. Регулирование прочности органических вяжущих на стадии окисления. // Автодорожник Украины. - Киев, "Техніка", 1991, №2, с. 27-29
7. Малаяр В.В. Дилатометрические исследования наполненных битумов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: тез. докл. Харьков, ХИИГХ, 1991, с. 5
8. Малаяр В.В. Долговременная прочность битумов. // XVI симпозиум "Реология - 92": тез. докл. - Днепропетровск, "Пороги", 1992, с. 201
9. Малаяр В.В. Энергия активации процесса стеклования битумов. // Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ. - Одесса: НПО "ВНТУМ", 1993. - с. 122.

Ответственный за выпуск - к.т.н. В.А. Псырник

от 27.10. 1993 г.

Заказ № 250. Объем 1,0 печ. лист. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ротационной участке оперативной печати Харьковского ГАУ.

1163095

1328538  
**AB 28.538**