

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**Зверева Ульяна Георгиевна**

**РЕЗИНОБИТУМНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ  
ДОРОЖНОГО БИТУМА И АКТИВНОГО РЕЗИНОВОГО ПОРОШКА (АПДР):  
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
заведующий лабораторией  
доктор химических наук,  
профессор Прут Э.В.

Москва - 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1 Битум, битумные вяжущие .....	9
1.1.1 Фракционный состав битума.....	10
1.1.2 Структура битума .....	12
1.1.3 Свойства и требования дорожного битума .....	19
1.1.4 Применение битумов .....	23
1.2 Модификаторы и модификация дорожных битумов .....	24
1.2.1 Минеральные модификаторы.....	27
1.2.1.1 Известь-пушонка.....	27
1.2.1.2 Цеолит .....	28
1.2.2 Полимерные модификаторы.....	29
1.2.2.1 Термоэластопласты .....	29
1.2.2.2 Этиленвинилацетат .....	32
1.2.2.3 Полипропиленовое волокно.....	33
1.2.2.4 Полиэтилен, как модификатор дорожного битума.....	34
1.2.2.5 Модификатор, типа парафин.....	35
1.2.2.6 Резиновая крошка.....	35
1.2.3 Мировой опыт применения шинной резины в качестве модификатора битума и дорожных покрытий .....	43
1.3 Старение дорожных битумов.....	49
1.3.1 Изменение структуры и свойств в процессе старения дорожного битума.....	49
1.3.2 Старение модифицированного дорожного битума .....	55
1.4 Мировой опыт исследования свойств вяжущих и асфальтобетонных смесей. Метод Superpave (SUPERior PERforming Asphalt PAVements) .....	57
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	62
2.1 Исходные компоненты и объекты исследования .....	62

2.1.1	Битум .....	62
2.1.2	Резиновый порошок полученный методом ВСИ.....	63
2.1.3	Бутадиен-стирольные термоэластопласты.....	64
2.1.4	Этиленвинилацетат .....	64
2.1.5	Полиэтилен.....	65
2.1.6	Минеральный порошок.....	65
2.1.7	Воск.....	65
2.1.8	Полимерно-битумное вяжущее.....	66
2.1.9	Резинобитумные композиционные материалы на основе АПДДР.....	66
2.1.10	Битумные композиционные материалы .....	67
2.2	Методы исследования .....	68
2.2.1	Методы исследования дисперсного состава порошков, структуры порошковых частиц и композитов на их основе.....	68
2.2.1.1	Определение удельной поверхности частиц .....	68
2.2.1.2	Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопии.....	69
2.2.1.3	Определение дисперсного состава в жидкой среде методом лазерной дифракции .....	70
2.2.2	Методы исследования реологических свойств битума и композитов, полученных на его основе .....	70
2.2.2.1	Исследование температур пластичности битумного вяжущего.....	72
2.2.2.2	Исследование линейной вязкоупругой деформации .....	75
2.2.2.3	Исследование воздействия множественных циклов напряжения и упругого восстановления.....	75
2.2.2.4	Реологические модели .....	76
2.2.2.5	Исследование усталостного растрескивания.....	77
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО ПОРОШКА ДИСКРЕТНО ДЕВУЛКАНИЗОВАННОЙ РЕЗИНЫ.....		79
3.1	Исследование дисперсного состава активного порошка дискретнодевулканизированной резины .....	79

3.2	Исследование удельной поверхности частиц резиновой крошки по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) .....	80
3.3	Исследование структуры активного порошка .....	81
3.4	Исследование структуры фрагментов АПДДР, полученных из резинобитумного композиционного материала .....	84
	Заключение .....	87
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР .....		
	Заключение .....	96
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ И УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР		
	97	
5.1	Исследование верхней и средней температуры пластичности битумного вяжущего.....	97
5.2	Реологические исследования на динамическом сдвиговом реометре.....	100
5.3	Реологические исследования в диапазоне линейной вязкоупругой деформации	109
5.4	Исследование стойкости резинобитумных композиционных материалов к образованию остаточных деформаций в виде колеи (MSCR-тест) .....	120
5.5	Исследование стойкости материала к усталостному растрескиванию. ....	125
	Заключение .....	127
Глава 6. СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР С ДРУГИМИ БИТУМНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....		
	Заключение .....	135
ВЫВОДЫ .....		
		136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		
		140

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих десятилетий во всем мире при строительстве и ремонте дорожных покрытий в качестве связующего используют нефтяной дорожный битум. Битум, используемый в дорожном строительстве, является вторичным продуктом переработки нефти. Он представляет собой многокомпонентный материал, в котором в настоящее время различают четыре основные фракции: асфальтены, смолы, предельные и ароматические углеводороды. В мире насчитывается порядка 150 сортов битума, которые, до последнего времени, успешно применялись при строительстве и ремонте дорожных покрытий. Современные реалии автомобильных дорог общеизвестны и одинаковы во всем мире – это колоссальная интенсивность движения в сочетании с многокилометровыми и многочасовыми пробками, а также увеличение доли тяжелых грузовиков в общем транспортном потоке. Все это приводит к высокому темпу накопления дефектов в дорожном покрытии, среди которых особое значение имеют остаточные деформации в виде колеи, трещины, вызванной усталостными явлениями и низкими температурами эксплуатации. Именно поэтому во всем мире постоянно проводятся работы по созданию новых современных дорожных материалов и технологий, корректировке нормативных требований к их физико-механическим свойствам.

Образование дефектов в покрытии может быть связано с разными причинами: здесь и неправильная подготовка основания, и недоуплотнение при укладке покрытия, и ошибки при проектировании покрытия, связанные с неправильным подбором состава каменных материалов или нехваткой, а иногда и избытком битумного вяжущего. Но одной из главных причин, является неправильный подбор битумного вяжущего для верхнего слоя покрытия. К основным факторам разрушения покрытий можно отнести две основные группы: климатические и силовые от транспортной нагрузки.

Хорошо известно, что прочность и долговечность дорожных одежд, устраиваемых с применением битума, в значительной мере зависят от качества битумного вяжущего, обеспечивающего получение после уплотнения, прочного, износо- и погодоустойчивого дорожного покрытия. Одним из существенных условий повышения долговечности покрытий в условиях современного интенсивного движения является правильный подбор битумного вяжущего и использование модифицирующих добавок. В качестве модифицирующих добавок используют органические и неорганические полимеры, кислоты, полимерные отходы, вводимые «мокрым» (на стадии приготовления битумных вяжущих) или «сухим» (на стадии приготовления асфальтобетонных смесей) способом.

Сточки зрения увеличения срока эксплуатации дорожного покрытия, в качестве связующего асфальтобетонов, необходимо применять полимернобитумные композиты

или резинобитумные композиционные материалы. Состав дорожного битума, который представляет собой, малое содержание полимерных компонент и слишком большое низкомолекулярных, определяет его малую упругость, малый температурный интервал пластичности, низкую усталостную стойкость к растрескиванию и т.д.

Использование резиновой крошки в качестве модификатора дорожного битума представляет большой интерес для изготовителей дорожных покрытий. Поскольку, если даже небольшое количество резиновой крошки из утильных шин добавлять в асфальтобетонную смесь в качестве модификатора дорожного битума, асфальтовая промышленность сможет поглотить значительную долю непрекращающегося потока ежегодно накапливающихся шин.

Известны различные способы измельчения резиновых отходов и изношенных шин с целью получения вторичной резиновой крошки и/или порошков для повторного использования в различных изделиях. Измельчение (дробление) шин считается наиболее привлекательным методом их переработки, поскольку он позволяет максимально сохранить физические свойства резины в продуктах переработки.

Использованный в настоящей работе метод высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) резины основан на использовании явления множественного растрескивания практически любых твердых полимеров и резин в условиях интенсивного сжатия и деформирования сдвигом. С помощью метода ВСИ, при сравнительно низких энергозатратах, получают резиновый порошок с очень высокой удельной поверхностью и микроблочной структурой. Именно поэтому, его, в отличие от резиновых порошков, полученных другими способами, целесообразнее использовать при получении резинобитумного композиционного материала.

В процессе эксплуатации дорожного полотна на дорожный битум оказывают воздействие кислород, ультрафиолетовое излучение и изменения температуры. Эти внешние воздействия вызывают изменения химического состава, реологических и механических свойств битума. Различают две стадии старения: первая – это химическое старение, связанное со смешиванием горячего битума с горячими минеральными компонентами при получении асфальтобетонных смесей; вторая – происходит на протяжении всего срока эксплуатации покрытия, она зависит от состава смеси, местного климата, толщины пленки битума и пористости смеси. За прошедшие годы был накоплен колоссальный опыт проектирования составов асфальтобетонных смесей. В США в 1930–1950-х гг. были разработаны два основных метода проектирования составов асфальтобетона: метод Хвима и метод Маршалла. Однако применение этих методов позволяет оценить лишь стойкость дорожного покрытия к образованию колеи, в то время как, не менее значимыми показателями являются его усталостная прочность и низкотемпературная устойчивость. Именно по этой причине в 1980-х годах начали

разрабатывать новый метод проектирования состава асфальтобетонной смеси, который позднее получил сокращенное название Суперпейв (Superpave – Superior PERforming Asphalt PAVements) – высококачественные асфальтобетонные покрытия. Система Суперпейв позволяет в лабораторных условиях подобрать битумное вяжущее и состав каменных материалов, а также спрогнозировать поведение асфальтобетонного покрытия.

В данной работе, при исследовании свойств битумных вяжущих в качестве методов исследования были использованы методики, представленные в системе Суперпейв, поскольку только они позволяют в лабораторных условиях оценить эффективность применения того или иного битумного вяжущего.

#### **Цель работы.**

- Разработка резинобитумного композиционного материала с улучшенным комплексом реологических свойств и эксплуатационных показателей.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Исследование дисперсного состава и структуры активного порошка дискретнодевулканизированной резины.
- Исследование структуры композиционного материала на основе битума и активного порошка дискретнодевулканизированной резины.
- Исследование процесса структурирования композиционного материала на основе битума и АПДДР.
- Исследование особенностей вязкоупругих свойств и усталостных характеристик композиционного материала на основе битума и АПДДР.
- Проведение сопоставительного исследования композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами.

**Достоверность полученных результатов** определяется сходимостью результатов параллельных испытаний, выполненных с использованием современных поверенных приборов, оборудования и методов испытаний.

#### **Научная новизна:**

- Проведен анализ дисперсного состава и структуры полученного активного порошка дискретнодевулканизированной резины.
- Изучена структура композиционного материала на основе битума и активного порошка дискретнодевулканизированной резины.
- Найдено подтверждение структурообразованию в композиционном материале на основе битума и АПДДР.
- Исследованы особенности вязкоупругих свойств и усталостных характеристик композиционного материала на основе битума и АПДДР. Определен наиболее

эффективный состав резинобитумного композиционного материала, на основе АПДДР.

- Проведено сопоставительное исследование композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами. Выявлен наиболее эффективный состав битумного композиционного материала с точки зрения улучшения реологических свойств и эксплуатационных показателей.

**Практическая значимость:**

- Полученные в работе данные могут быть использованы как при оптимизации существующих, так и при создании новых битумных композиций.
- Использование битумного композиционного материала на основе АПДДР, увеличит срок эксплуатации дорожного покрытия.
- Материалы работы могут быть использованы при определении состава резинобитумного композиционного материала, содержащего резиновый порошок, полученный методом ВСИ, с целью получения необходимых свойств битумного вяжущего.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 8 статей, в том числе 6 в журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа из введения, шести глав, заключения, содержит 149 страниц, а также включает 53 рисунка, 21 таблицу и библиографический список из 130 литературных ссылок.



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Битум, битумные вяжущие

Под термином битум понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода, содержащие небольшое количество кислород-, серу-, азотсодержащих веществ и металлов, а также значительное количество асфальто-смолистых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях. Битумы могут быть природного происхождения или полученные при переработке нефти, торфа, углей и сланцев.

Битумы – большая группа нефтепродуктов, играющая важную роль в народном хозяйстве, главным образом жилищном и дорожном строительстве, в качестве органического вяжущего и гидроизолирующего материала. Битум встречается в природе, но большая его часть получается промышленным путем: окислением мазута и гудрона.

(Рис. 1.1) [11]

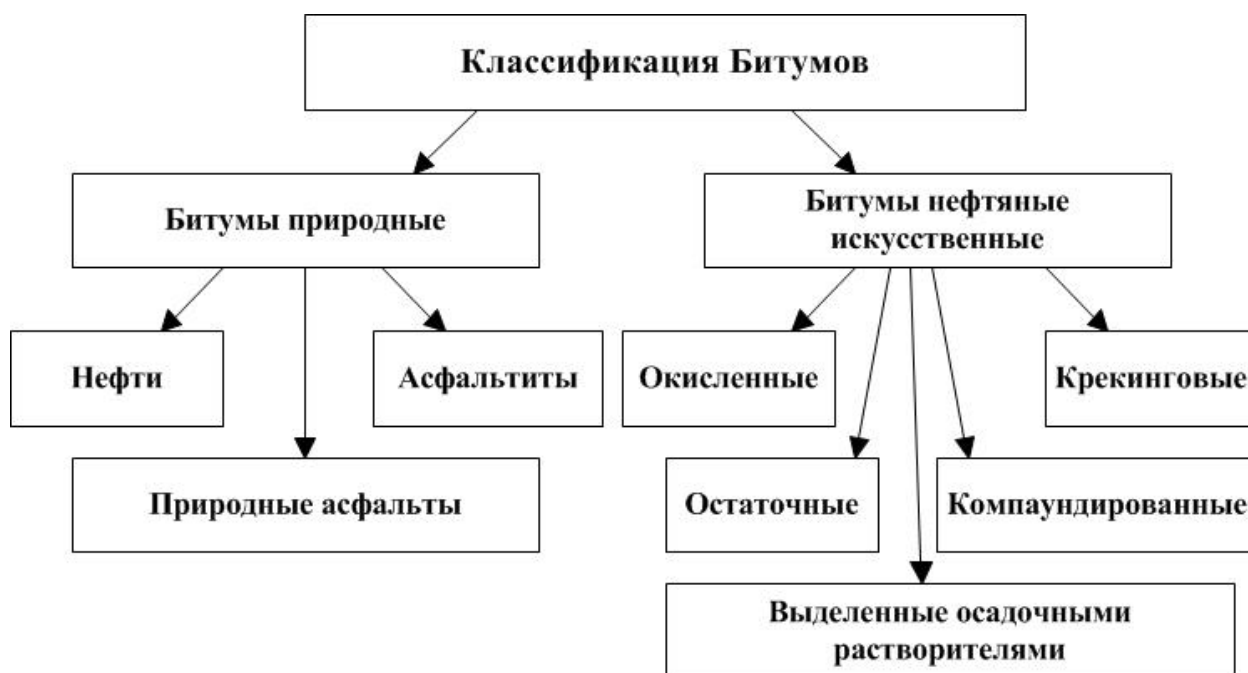


Рис. 1.1 Классификация битумов.

Битум представляет собой конструкционный материал. Наиболее важной характеристикой и преимуществом битума как инженерно-строительного материала, является его универсальность. [128] Будучи полутвердым при обычных температурах он может быть сжижен путем нагрева, растворением в растворителях или эмульгированием. Битум является сильным связующим, которое обладает высокой адгезией, водонепроницаемостью и прочностью, что делает его полезным для дорожного

строительства. Кроме того, он весьма резистивный к действию большинства кислот, щелочей и солей. [87]

В дорожном строительстве битум широко используют в качестве связующего, когда его смешивают с минеральным материалом при получении асфальтобетонной смеси. Помимо обеспечения жесткости и несущей способности, асфальтобетонные смеси должны быть в состоянии противостоять образованию двух основных дефектов дорожного покрытия: чрезмерной пластической деформации (колеи) и усталостных трещин. Механические свойства асфальтобетонной смеси очень сильно зависят от свойств связующего, поэтому оно должно соответствовать определенным механическим и реологическим требованиям по обеспечению целостности дороги. [128]

Во-первых, битум должен быть достаточно жидким при высокой температуре (примерно 160°C), чтобы его можно было перекачивать, а также для того чтобы обеспечить максимальную однородность асфальтобетонной смеси. Во-вторых, он должен быть достаточно жестким при максимальной рабочей температуре (в зависимости от климатических условий) дорожного покрытия, чтобы противостоять образованию деформационной колеи. В-третьих, он должен оставаться достаточно мягким при более низких температурах (до -30°C в зависимости от климатических условий), чтобы сопротивляться растрескиванию. Таким образом, очень трудно получить битум, который будет работать во всех возможных климатических условиях. Чтобы решить эту проблему производят различные типы битумов, а также модифицированные вяжущие на их основе. [128].

### 1.1.1 *Фракционный состав битума*

Такой многокомпонентный материал как битум, рассматривали различными методами фракционирования, с помощью которых разделяли битум по размеру молекул, реакционной способности или полярности на дискретные и менее сложные фракции. В настоящее время за рубежом получил широкое распространение метод фракционирования битума, регламентированный ASTM D4124-09 (Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions). Данный метод предназначен для разделения битума на четыре фракции, так называемые: Saturates (предельные углеводороды), Aromatics (ароматические составляющие), Resins (смолы) и Asphaltenes (асфальтены). Данный метод разделения носит название SARA-фракционирование, что является аббревиатурой первых букв названий всех четырех фракций. Принципиальная схема SARA-фракционирования приведена на рисунке (Рис. 1.2). [108] Этот метод отделяет сначала асфальтены, как осадок при растворении битума в н-гептане или н-пентане, а затем делит растворенное

вещество (мальтены) путем сорбции – десорбции на три фракции с ростом полярности: насыщенные углеводороды, ароматические и смолы. [109]

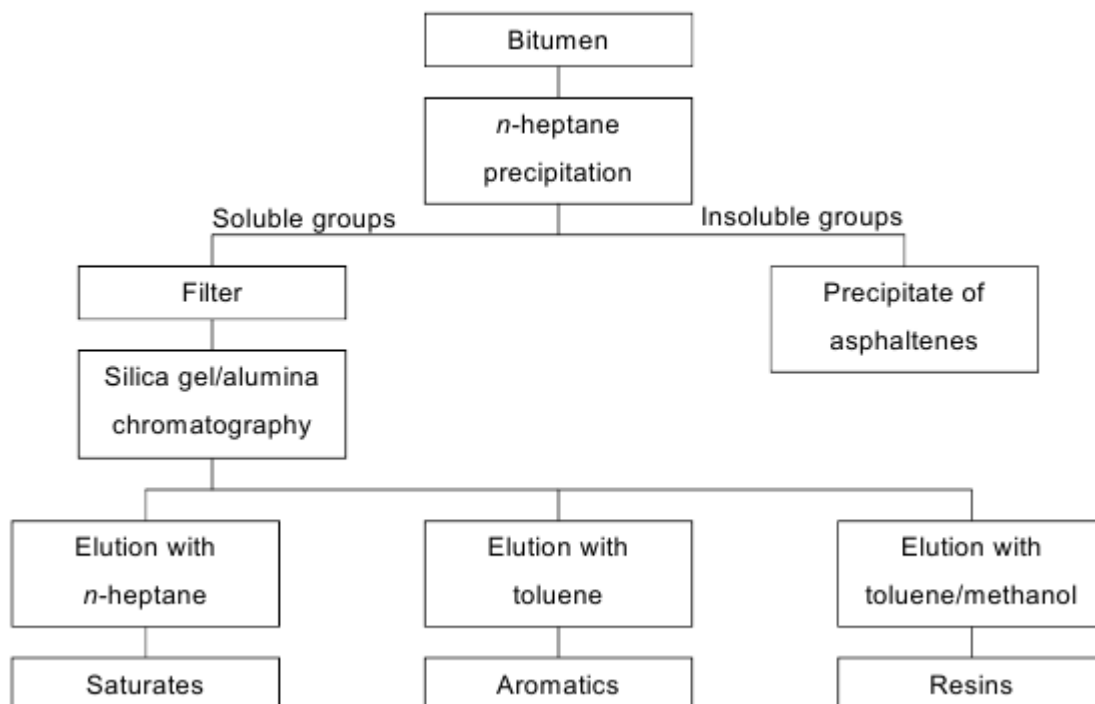


Рис. 1.2 Принципиальная схема SARA–фракционирования.

### Асфальтены

Асфальтены являются фракцией битума нерастворимой в гептане, но растворимой в толуоле, они выпадают в осадок в виде черных твердых тел. Асфальтены отличаются высокой концентрацией полярных гетероатомсодержащих функциональных соединений, высоко конденсированных поляризующихся ароматических колец и особенно конденсированных ароматических структур. [58]

### Смолы

Смолы – твердые при температуре окружающей среды вещества, от красного до темно-коричневого цвета. Эта фракция является промежуточным продуктом процесса окисления масел, которые в дальнейшем превращаются в асфальтены. Наиболее вероятная структура смол содержит от двух до четырех ароматических колец, в то время как в асфальтенах их пять. Степень реакций замещения в ароматических ядрах смол ниже, чем в асфальтенах, но боковые цепи этих компонентов, как правило, больше.

Смолы содержат гетероатомы серы или кислорода, различные функциональные группы, а также кислоты и основания. Они придают битуму полярность, которая определяет молекулярное взаимодействие за счет водородных связей, влияющих на адгезионные свойства битума. [58]

### Ароматические углеводороды

Ароматическая фракция представляет собой темно-коричневую вязкую жидкость, средний молекулярный вес которой 300-2000 г/моль. Эта фракция образуется путем реакции гидрирования нафтенов, ароматизации алифатических и деалкилирования насыщенных молекул. Углеводородные цепи этих соединений являются слегка алифатическими с нафтеновыми ветвями, легко отделяющимися ароматическими и неароматическими кольцами. Кольца могут блокировать гетероатомы серы, кислорода и азота. [106]

#### Насыщенные углеводороды

Насыщенные углеводороды образуют бесцветную или слегка окрашенную жидкость при комнатной температуре. Вязкость этой фракции ниже, чем у ароматической при одинаковых температурных условиях из-за более низкой температуры стеклования, которая составляет  $-70^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с  $-20^{\circ}\text{C}$  для ароматической. Эта фракция образуется в качестве побочного продукта при полимеризации асфальтенов, в ходе которой мостики метиленовых цепей и ответвления разрываются, приводя к образованию менее насыщенных молекул, или путем крекинга и изомеризации парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений. Поэтому эти соединения, прежде всего, являются алифатическими. [88]

В зависимости от парафинового содержания сырой нефти, из которой данный битум получен, эта фракция может включать воскообразные углеводороды в пропорции 0 – 15% по массе. Эти молекулы обычно классифицируют как макрокристаллические или микрокристаллические. Макрокристаллические воски – это набор алканов с числом углерода C15 – C57, с небольшим количеством или совсем отсутствием ответвлений и незначительным количеством изо- и циклопарафинов. Этот тип парафинов кристаллизуется в виде больших плоских пластин и игл в битуме при охлаждении ниже  $20 - 50^{\circ}\text{C}$ . Микрокристаллические парафины различают на алифатические и циклические, изо- и циклоалканы и нафтены, с высокой молекулярной массой и кристаллизующиеся в виде микроскопических игл. Считают, что именно эти кристаллизующиеся фракции имеют негативное влияние на адгезию битум-камень и снижают когезию, в связи с их гидрофобными свойствами и неоднородностью в битуме из-за кристаллов воска, соответственно. [74]

### 1.1.2 Структура битума

Функции и взаимодействие соединений SARA в составе битума характеризуются различными моделями: мицеллярная коллоидная модель Нелленштейна, стерическая коллоидная и непрерывная термодинамическая модели Парка и Мансури и

микроструктурная модель, разработанная в ходе Стратегической Программы Исследования Автомагистралей (Strategic Highways Research Program (SHRP)) США.

### Коллоидная модель

Росинджер и Нелленштейн были в числе первых исследователей, определивших битум, как коллоидную систему асфальтенов, диспергированных в мальтенах (смолах). В качестве доказательства этой теории были использованы исследования броуновского движения частиц асфальтенов, проведенные с помощью микроскопии, а также неспособность асфальтовых растворов диффундировать через пористые мембраны. Более строгое подтверждение агрегаций асфальтенов в органическом растворителе найдено при исследовании битума методами электронной микроскопии, рентгена и метода нейтронного рассеяния. Кроме того, работа Марка [90], Пфайффера и Саала [107] в частности, по изучению этой модели, объясняет различия в реологии золь и гель битума по измерениям пенетрации и вязкости, и поэтому рекомендовала коллоидную модель, как наиболее успешную для объяснения структуры битума. [88]

В гетерогенной системе асфальтенов, диспергированных в мальтенах, дискретные дисперсии полиароматических молекул растворяются в алифатическом растворителе. Как полагают, дисперсная фаза состоит из смол, находящихся внутри асфальтенов. Адсорбированные ароматические соединения асфальтенов и растворитель образуют систему, в которой нет границ раздела между фракциями SARA. На рис. 1.3 представлено схематическое изображение коллоидов.

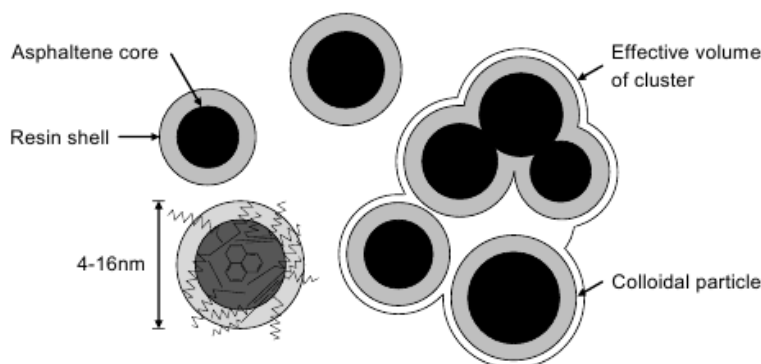


Рис. 1.3 Схематическое упрощенное представление коллоидной структуры битума. Для того, чтобы проиллюстрировать слой сольватации мицелла представлена сферической формы. [74]

Исследования формы агрегированных частиц достаточно полно описано в работе [86]. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей при изучении коллоидных частиц в сырой нефти, указывает, либо на монодисперсную эллипсоидальную макроструктуру для коллоидов, либо на полидисперсную сферическую геометрию с радиусом инерции 30-40Å. При использовании этого метода для изучения асфальтовых дисперсий в бензоле и мальтене коллоиды определяют, как распределение дисков, с толщиной 3.4Å и радиусом

13-800Å. При использовании малоуглового рассеяния нейтронов для изучения асфальтенов в растворе бензола, пиридина и тетрагидрофурана, показано, что интенсивность рассеяния характерна для монодисперсных дисков с постоянной толщиной 3.4Å и радиусом 130-850Å.

Структура битума зависит от происхождения и способа производства битума и определяется относительным содержанием в битуме ароматических углеводородов с алифатическими цепями различной длины. Высокое содержание ароматических соединений в мальтеновой части битумов противодействует стремлению молекул асфальтенов к ассоциации в более крупные агрегаты, приводя к образованию небольших мицелл, в результате чего битум находится в состоянии золя. Наоборот, низкое содержание ароматических соединений ведет к образованию крупных агрегатов, и битум находится в состоянии геля. (рис. 1.4) [97].

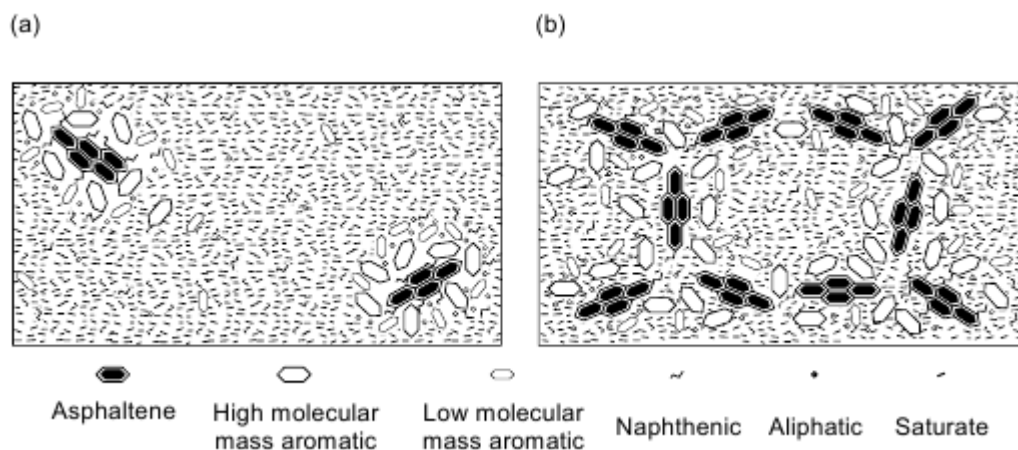


Рис. 1.4. Схематическое изображение структуры битума а) Золь и б) Гель типа. [74]

В то время как многие часто конкурирующие модели были предложены, для объяснения вязкоупругого поведения битума, понятие коллоидной структуры поддерживается из-за отсутствия категорического доказательства обратного. Определение точности вида коллоидной дисперсии асфальтенов в мальтенах вызывала страстные дискуссии. [113]. Недавние модели, включая микроструктурную модель и модель растворимости, описывают битум, как однородную жидкость типа раствор в растворе, в которой углеводороды равномерно распределены и стабилизированы. [106]

#### Микроструктурная модель

В соответствие с исследованиями, доказывающими несостоятельность коллоидной теории и объясняющими физико-химические связи в битуме, включая отсутствие каучукоподобной эластичности и упругого плато, характерного для геля, была постулирована альтернативная микроструктурная модель. [85] Эта модель была задумана используя более строгие и принципиальные аналитические методы, в том числе эксклюзионную и ионообменную хроматографию, чтобы понять взаимодействие и вклад

фракций SARA в работу битума; и ядерный-магнитный резонанс, чтобы определить их химический состав и установить, как изменения в структуре фракций изменяют реологию битума.

Микроструктурная модель рассматривает битум как комплексный раствор равномерно распределенных молекул углеводородов с широко различающейся молекулярной массой и полярностью, примерно половина из которых является полярными, а половина нейтральными. Нелетучие полярные компоненты находятся настолько близко, что они взаимодействуют с помощью различных нековалентных связей с довольно равномерно распределенной энергией связи до 30 ккал/моль. [111] В этой системе функциональные группы серы, азота или кислорода связаны с некоторыми углеводородами, придавая водородным связям кислотное и основное поведение, так же они способны образовывать дипольные межмолекулярные связи с молекулами противоположной полярности. [58] При надлежащих условиях микроструктуры могут объединяться, развивая цепи и непрерывные трехмерные сетки слабых полярно-полярных связей, которые уменьшают свободный объем битума. (Рис. 1.5) Такое трехмерное структурирование вероятно, достигается через многофункциональные молекулы с высоким содержанием ароматических веществ, которые в дополнение к взаимодействию за счет водородных связей могут образовывать пи-пи связи. Ароматический характер полярных молекул, имеет особое значение в микроструктурной модели. Тип и расположение гетероатомов в молекуле контролирует ее полярность и влияет на разветвленность молекулярной системы.

Эта модель рационализирует упругие свойства битума формированием трехмерной сетки. Считается, что сетка, образованная ассоциациями относительно небольших молекул битума ведет себя так, как будто материал содержит образования с высокой молекулярной массой. Однако, под действием тепла или напряжения сдвига, начинает вести себя, как материала с более низкой молекулярной массой. Это объясняется переориентацией полярных молекул в процессе разрушения сетки межмолекулярных ассоциаций под действием напряжения. Из-за постоянного разрушения и преобразования связей, битум получает вязко-упругий отклик на напряжение и становится метастабильным. [82]



Рис. 1.5 Микроструктурная модель, показывающая цепи между активными центрами в полярных молекулах, образующих различные формы. [83]

### Микроструктура битума

В последние годы стали появляться работы, посвященные исследованию структуры битума с помощью методов атомно-силовой микроскопии, которая в принципе позволяет достигать разрешения структуры материала на уровне нескольких нанометров. В работах Джагера и др. [80] проведена некоторая классификация структур, наблюдающихся в битуме при анализе топографии и фазового сдвига в изучаемых образцах. Исследовались битумы с разной пенетрацией. При комнатной температуре идентифицируются прежде всего «пчелоподобные» структуры - это достаточно протяженные структуры, топографически характеризующиеся наличием выступов и впадин с разницей по глубине до 80 нм и средним расстоянием между максимальными высотами 550 нм. Выступы и впадины различаются также по жесткости, причем наиболее жесткие участки (для всего образца) наблюдаются на выступах «пчелы». Матричную фазу вокруг «пчел» можно разделить на две субстанции, отличающиеся по топографии примерно на 5 нм и по жесткости примерно от 10 до 20% в зависимости от индекса пенетрации, причем более мягкая фаза практически совпадает по своим параметрам с мягкой (светлой) фазой в «пчелоподобных» структурах. По данным отражательной световой микроскопии «пчелы» служат центрами организации более масштабной структуризации битума. Данные авторы соотнесли «пчелоподобные» образования с наличием в образце асфальтенов.

Другая группа исследователей – Массон, Леблонд и др. [92] исследовала целый ряд битумов (13 образцов, различных по содержанию насыщенных углеводородов, нафтенов, полярной ароматики и асфальтенов) в целях детализации встречающихся микроструктур. Были описаны три группы битумов, в одной из которых размер различных доменов не превышал 0,1 мкм, другая – где размер доменов составил порядка 1 мкм, и в третьей группе, где наблюдали 4 типа различных доменов (или фаз) с различными размерами и формой. На рис. 1.6 приведены АСМ-фотографии такого типа битума с обозначением фаз. Это «пчелоподобные» образования, обозначенные как «катанафаза», и окружающие их участки, называемые «перифазой» (темные участки на фазоконтрастной поверхности),



светлые участки на фазоконтрастной поверхности, обозначенные, как «парафаза», и яркие точки в «парафазе», так называемая, – «солевая» фаза.

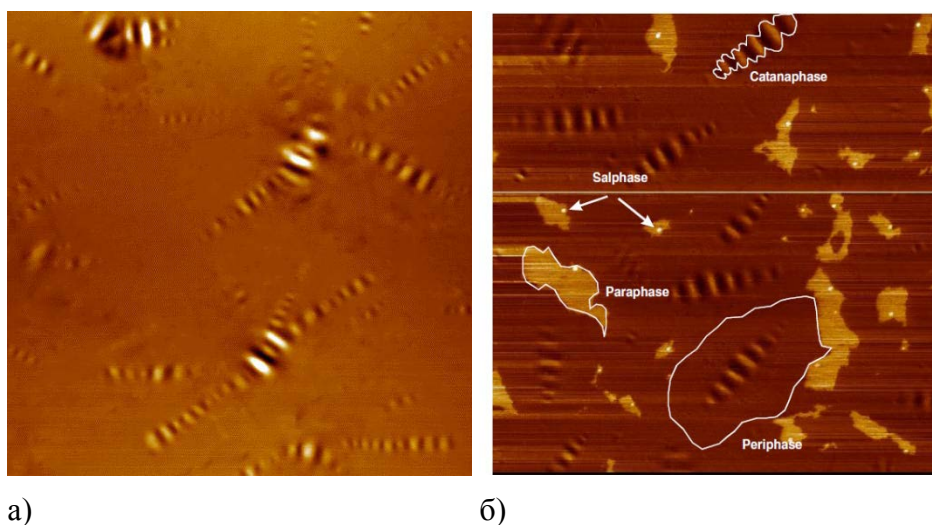


Рис. 1.6 АСМ фотографии поверхности битума, размер изображения 15x15 мкм: а) топография поверхности; б) изображение, полученное в режиме фазового контраста.

Для других битумов, описанных в статье, отмечено отсутствие в структуре катанафазы, за то для них наблюдается «хлопьевая» структура доменов с размерами порядка 1 мкм, причем структура этих доменов не является гомогенной, а в фазе вокруг хлопьев наблюдается и солевая фаза (рис. 1.7).

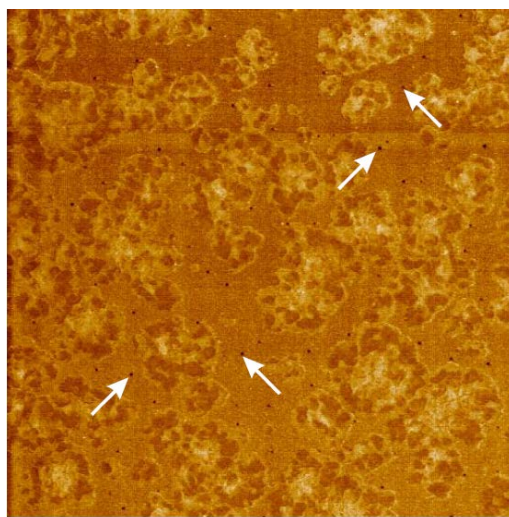


Рис. 1.7 АСМ изображение в режиме фазового контраста поверхности битума с наличием хлопьевидных доменов (стрелки указывают на солевую фазу).

Для сложной смеси углеводородов, которую представляет собой битум, изображения, полученные методом отображения фазы, показывают, что эта смесь не вполне гомогенна и что не все углеводороды взаимно растворимы при комнатной температуре. Для 13 битумов, исследованных в работе Мэссона и др. [92] была найдена

корреляция между площадью, занимаемой катано-фазой и содержанием таких металлов как ванадий и никель, которые могут входить в состав металлопорфиринов или хелатов, обуславливая полярность этих соединений.

Попытка установления связи между картиной, наблюдаемой при изучении битумов методами АСМ и структурой битума на нано- и микроуровне была сделана в работе Массона, Леблонда и др. [93] при применении криогенного атомно-силового микроскопа с помощью метода анализа топографии профиля и метода отображения фазового контраста. В работе изучались битумы, имеющие в своем составе катано-фазу при комнатной температуре.

Соотнося морфологические изменения эндотермических и экзотермических фазовых переходов, авторы показали, что области вокруг пчело-подобных структур богаты нафтеновыми и полярными ароматическими соединениями. Кроме того, вязкие области, смежные с этой, так называемой парафазой, обогащены неполярными насыщенными углеводородами и сохраняют подобные жидкости свойства, при температурах, намного ниже, чем температура стеклования битума.

В работах [104, 113] описаны исследования изменения структуры битума при введении в него различных парафиновых восков, т.е. предельных углеводородов с размерами цепочки примерно от 17 до 70 атомов С и микрокристаллических восков, которые представляют собой смесь нормальных и разветвленных алканов во многих случаях с нафтеновыми заместителями. Эти два типа восков сильно различаются по кристаллизуемости, образуя в первом случае более грубые кристаллические структуры, а во втором случае более мелкие кристаллы. В своем исследовании авторы наблюдали увеличение числа «пчел» для всех образцов битума, однако при одинаковом содержании введённого воска число и размер пчелоподобных структур были разные.

Авторы [104, 113] делают вывод, что парафиновые и микрокристаллические воска приводят к структурированию системы битума, однако считают, что механизм появления пчелоподобных структур еще недостаточно ясен. Есть предположения, что образование таких волнообразных структур в битуме схоже с поведением систем жидких кристаллов. Весьма вероятно, что кристаллизация является первичным механизмом влияния восковых продуктов на характеристики дорожного битума при средних и низких температурах и понимание этого процесса приведет к более точному предвидению поведения битума при этих температурах.

В работе [67], посвященной исследованию битума методами АСМ при повышенных температурах наблюдали, как термическая предыстория образца влияет на структуру, наблюдаемую методом топографии и фазового контраста. При нагреве и охлаждении образца от 170°C, при достаточно длительной выдержке при определенных температурах было показано, что при температуре 66°C на поверхности бесструктурных

образцов начинают появляться белые пятна (выпуклости на топографии). Лишь при снижении температуры до 56°C в зависимости от времени выдержки при этой температуре можно наблюдать формирование полноценных «пчелиных» структур, которые подобны структурам, характерным для кристаллизации парафинов. Измерения на дифференциальном сканирующем калориметре показали, что для битума наблюдается эндотермический пик между 40 и 60°C, характерный для плавления и кристаллизации парафинов. Таким образом и в этой работе делается вывод, что наблюдаемые на поверхности битума «пчелиные» структуры образованы восковыми материалами.

### 1.1.3 *Свойства и требования дорожного битума*

В настоящее время в России качество битума характеризуется рядом условных показателей, таких как пенетрация (глубина проникновения иглы), температура размягчения по методу Кольцо и Шар (КиШ), температура хрупкости, определяемая по Фраасу, дуктильность (растяжимость), водонасыщение, адгезия к минеральному наполнителю и т.д. Из этих показателей наиболее значимыми принято считать пенетрацию, температуру размягчения и хрупкости, а также дуктильность. Именно эти свойства, а в частности пенетрация определяют марку битума.

Температуры размягчения и хрупкости характеризуют интервал пластического состояния, иными словами, рабочий интервал температуры эксплуатации битума в изделиях. Температура хрупкости битума, как и температура размягчения, повышается с увеличением размеров дисперсной фазы (асфальтенов), так как их каркас становится более жестким и хрупким. Однако это явление можно рассматривать и с другой стороны: температура хрупкости, возможно, повышается потому, что уменьшается количество дисперсионной среды и повышается температура перехода битума в твердое состояние. Иначе говоря, температура хрупкости характеризует момент, ниже которого вся система теряет пластичность, становясь аморфным твердым телом. [44].

Пенетрация косвенно характеризует степень твердости битумов, по существу же она является параметром вязкости и характеризует изменение пластичности среды в зависимости от изменения ее состава.

Битумы обладают высокой вязкостью, а большинство из них – пределом текучести, т. е. они начинают деформироваться и течь только после того, как к ним приложено некоторое напряжение. Существенно, что все реологические свойства битума сильно зависят от температуры [51]. Это позволяет легко наносить подогретый битум на предметы различной, в том числе сложной, формы.

Требования к органическим вяжущим материалам определяются как климатическими условиями, так и условиями движения автомобилей или других транспортных средств по покрытию дороги, моста или аэродрома. Битум может работать

в составе асфальтобетонных покрытий с разной плотностью, с разным составом щебня, гравия и песка. Во всех описанных случаях большое влияние на поведение битума оказывают условия погоды и климата, характер и интенсивность автомобильного движения. В создании прочного и долговечного покрытия наиболее ответственная роль принадлежит битуму – этому важнейшему строительному материалу. Далеко не каждый нефтяной битум способен работать в дорожном покрытии, обеспечивая его высокие транспортно-эксплуатационные качества на протяжении многих лет эксплуатации [51].

Можно сформулировать основные свойства, которыми должны обладать дорожные битумы: 1) иметь необходимый комплекс структурно-механических свойств в широком диапазоне эксплуатационных температур, достаточно высокую когезию, теплоустойчивость при высокой и деформативность при низкой температуре; 2) иметь хорошую адгезию (сцепление) с поверхностью различных минеральных материалов; 3) быть устойчивыми против старения под воздействием погодно-климатических изменений и автомобильного движения [22].

Эти свойства битума с учетом основных процессов, характерных для дорожного строительства, могут быть разделены на технологические (строительные) и эксплуатационные.

К технологическим (строительным) свойствам относится вязкость, которая определяет способность битума быстро и равномерно покрывать поверхность минеральных материалов различной породы и крупности при установившемся температурном режиме. Использование битумов различной вязкости позволило разработать три основных вида битумо-минеральных смесей: горячие, теплые, холодные.

Вязкость битума оказывает влияние на удобоукладываемость битумо-минеральной смеси, обуславливая ее подвижность при приготовлении, распределении и уплотнении. Это определяет затраты труда и механической энергии при выполнении указанных операций.

К эксплуатационным свойствам относятся: а) устойчивость против старения при воздействии погодно-климатических факторов и автомобильного движения; б) теплоустойчивость – способность битума сохранять когезию и не высокую вязкость при повышении температуры эксплуатации; в) эластичность и пластичность при низких температурах; г) адгезионная способность – прочность сцепления битума с поверхностью минерального материала.

Основные требования к органическим вяжущим материалам для покрытий [10]:

1. Температура хрупкости, определяемая по Фраасу, должна быть равна или ниже температуры наиболее холодных суток (СНиП23.01.99) района эксплуатации покрытия.

2. Температура размягчения по методу «Кольцо и Шар» должна быть не ниже расчетной температуры сдвигустойчивости асфальтобетонных покрытий, определенной

по формуле Я.Н. Ковалева, учитывающей радиационный и тепловой баланс на их поверхности при отсутствии ветра и температуру воздуха наиболее теплого месяца (СНиП 23.01.99) района эксплуатации покрытия.

3. Эластичность, определяемая в соответствии с методикой, опубликованной в ГОСТ Р 52056-2003, должна быть не менее 80-85% при 25°C и не менее 70-75% при 0°C.

4. Адгезия к поверхности минеральных материалов, оцениваемая по показателю сцепления в соответствии с ГОСТ 11508 (метод А), должна удовлетворять – «выдерживает по контрольному образцу № 2» как для эталонного мрамора, относящегося к материалам основных пород (в частности минеральный порошок), так и для щебня и песка, представляющих собой, как правило, материалы кислых пород.

5. Устойчивость к старению, оценивается по изменению показателя температуры размягчения после прогрева, должна быть не ниже требований, регламентированных для битумов ГОСТ 22245.

По стандарту 11954-66 вязкие битумы нефтяные дорожные (БНД) разделяют на пять марок: БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60. Каждой марки соответствуют определенные показатели, характеризующие требования к битумам (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Требования к качеству вязких дорожных битумов, предъявляемые в России

Показатели	Марка битума									Метод определения
	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90	
Пенетрация, 0,1 мм при 25 °С	201	131-200	91-130	61-90	40-60	201-300	131-200	91-130	60-90	ГОСТ 11501
при 0 °С, не менее	300	45	35	28	20	13	24	18	15	10
Температура размягчения по КИШ, °С, не менее	35	40	43	47	51	33	38	41	45	ГОСТ 11506
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6	ГОСТ 11507
Растяжимость, см, не менее										ГОСТ 11505
- при 25 °С	-	70	65	55	45	-	80	80	70	
- при 0 °С	10,0	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-	
Температура вспышки, °С, не менее	220	220	230	230	230	220	230	240	240	ГОСТ 12.1.044
Индекс пенетрации	От -1,0 до +1,0					От -1,5 до +1,0				
Изменение свойств после прогрева при 163 °С в течение 5 часов										
Изменение температуры размягчения, °С, не более	7	6	5	5	5	8	7	6	6	ГОСТ 11506
Изменение пенетрации при 25 °С, %, не более	50	40	40	40	40	-	-	-	-	ГОСТ 11501

Поскольку исследования асфальтобетонных покрытий дорогостоящие, а также занимают большое время и трудоемки, американские исследователи, в свою очередь

сделали попытку сопоставить реологические параметры битума и свойств асфальтобетонного покрытия в целом. Именно поэтому в США последние 25 лет уделялось огромное внимание исследованию битумов, а в частности их реологических свойств, с учетом климатических условий и интенсивности движения в которых будет использоваться данный битум.

В рамках Стратегической Исследовательской Программы по Автомагистралям США (Strategic Highway Research Program – SHRP) была разработана система проектирования асфальтобетонных смесей Superpave (Superior Performing Asphalt Pavement – асфальтобетонные покрытия высококачественного исполнения), которая имеет новую систему классификации битумного вяжущего (система классифицирования по эксплуатационным характеристикам (PG), новую процедуру проектирования состава смесей и процедуры анализа смесей).

Испытания на пенетрацию и растяжимость являются эмпирическими, и не имеют непосредственного отношения к эксплуатационным характеристикам асфальтобетонного покрытия. Также не учитывается полный температурный интервал приготовления и эксплуатации дорожных покрытий. В свою очередь система Superpave учитывает изменение свойств вяжущего в процессе приготовления асфальтобетонной смеси и ее укладке (кратковременное старение), а также последующий 5 – 7 летний период эксплуатации полотна (долговременное старение).

Классификация PG маркирует вяжущие в соответствии с максимальной и минимальной температурой, при которой они должны сохранять работоспособность в покрытии. В основу этой классификации положены характеристики, определяемые при критических температурах эксплуатации для исходного и состаренного вяжущего [100]. PG – градация позволяет выбрать необходимый битум учитывая климат, трафик (включая интенсивность и скорость движения транспортных средств) и уровень надежности [72].

В рамках программы SHRP были выявлены фундаментальные характеристики асфальтобетонных смесей и их компонентов, позволяющие прогнозировать поведение дорожных покрытий в течение всего срока эксплуатации: Комплексный модуль  $G^*$  рассматривают как общую сопротивляемость деформации битумного вяжущего при многократном сдвиге. Он состоит из двух компонентов: модуля накопления  $G'$  или упругой (обратимой) части и модуля потерь  $G''$  или вязкой (необратимой) части. Как температура, так и периодичности нагрузки оказывают сильное влияние на значения комплексного модуля ( $G^*$ ) и фазового угла ( $\delta$ ) у битумных вяжущих. Битумные вяжущие при очень низких температурах, имеют свойства упругого твердого тела, с другой стороны, битумные вяжущие, при высоких температурах (гораздо выше температур дорожного покрытия) имеют свойства вязких жидкостей. Однако, при обычных рабочих температурах дорожного покрытия, большинство битумных вяжущих имеет свойства

вязкоупругих материалов. Параметр колееобразования ( $G^*/\sin \delta$ ) описывает устойчивость вязущего к образованию колеи. Коэффициент усталости ( $G^*\cdot\sin \delta$ ) определяет сопротивление усталостному трещинообразованию. Усталостное трещинообразование обычно рассматривается, как явление, обусловленное напряжением, возникающим в толстом слое дорожного покрытия, и, как явление, обусловленное деформацией в тонком слое. Низкотемпературные трещины оцениваются по параметру жесткости при ползучести и скорости, с которой жесткость при ползучести изменяется в зависимости от времени нагрузки при крайне низкой температуре.

Также в рамках программы SHRP было подобрано или разработано соответствующее лабораторное оборудование для проведения испытаний; созданы испытательные методики и определены оптимальные (или близкие к ним) численные критерии качества; в значительной степени решены вопросы пробоподготовки, позволяющие прогнозировать эксплуатационные свойства покрытий на основании результатов лабораторных тестов.

Поскольку битум является остаточным продуктом перегонки нефти, далеко не все его параметры удовлетворяют требованиям современного дорожного строительства. В частности, для битумов характерны низкие значения теплостойкости и усталостной стойкости к растрескиванию в условиях циклических деформаций, низкая способность к упругим деформациям. Поскольку климатические условия в России резко континентальны, они характеризуются повышенной влажностью и большим числом переходов температуры через  $0^\circ\text{C}$ , особенно жесткие требования предъявляются к битуму при строительстве автомагистралей и объектов с повышенными динамическими воздействиями на покрытиях. В значительной мере таким жестким требованиям отвечает битум, в состав которого введены модифицирующие добавки. [22].

#### **1.1.4 Применение битумов**

Применение битума, как одного из наиболее известных инженерно-строительных материалов основано на широком диапазоне его свойств (теполо- и морозостойкость, пластичность, адгезионно-когезионные свойства, стойкость к агрессивным средам, погодостойкость и др.) и низкой стоимости. Львиную долю (до 75 – 80 %) произведенного битума используют в строительстве и ремонте дорог и аэродромов, около 10 – 15% - в качестве кровельного материала, а 5 – 10% - в промышленности, гидротехнике, для противокоррозионных покрытий и других целей.

Большое значение при выборе марки и типа битума для обеспечения долговечности дорожных покрытий имеют климатические условия местности, где сооружается автомобильная дорога. В районах с теплым климатом определяющим фактором эксплуатационной службы дорожного покрытия будет являться его прочность и

теплостойкость при высоких положительных температурах. Поэтому в этих районах рекомендуется применять более вязкие битумы. В отличие от этого в районах с умеренным и особенно холодным климатом определяющим фактором долговечности дорожного покрытия будет являться его способность сохранять упруго-пластические свойства, а, следовательно, деформативность при отрицательных температурах. Поэтому в этих районах рекомендуется применять менее вязкие битумы [22].

## 1.2 Модификаторы и модификация дорожных битумов

Одно из первых упоминаний об улучшении свойств битума относится к 1843 г., когда был получен первый патент на добавку каучука в битум Генри Остином, который разработал клей для деревянной мостовой «Деготь и каучук, растворенный в нефти». За более чем 165 лет, прошедших с того времени, накоплен богатейший багаж знаний, основывающийся не только на результатах научных исследований, но и на практическом опыте использования модифицированных битумов. При существующей сегодня в крупных городах нагрузке на автомагистрали, необходимая долговечность покрытий, в принципе, не может быть обеспечена, во многих случаях, за счет применения обычных дорожных битумов и требует введения в асфальтобетоны специальных модификаторов.

В мире накоплен значительный опыт материаловедческих решений по повышению усталостной долговечности асфальтобетонных покрытий: снижение пористости асфальтобетона, повышение вязкости битума, введение модифицирующих, упрочняющих добавок (полимерных, армирующих и др.), использование армирующих прослоек. Модификация битумов проводится с целью улучшения различных свойств материалов на их основе, например, расширения интервала рабочих температур, снижения пенетрации, повышения адгезии с минеральным наполнителем. Для этого могут быть использованы методы компаундирования, каталитического окисления и введения в битум различных модификаторов [11, 22]. В качестве модифицирующих добавок рекомендуют различные продукты и отходы химической и нефтехимической промышленности – это сера, органомарганцевые компаунды, резиновая крошка, волокнистые наполнители, нефтеполимерные, инден-кумароновые и прочие смолы, жидкие каучуки типа дивинилакрилонитрильных, дивинилкарбоксилатных и других, различные высокомолекулярные полимеры]. [2, 45, 52]

Модифицированные вяжущие – это битуминозные вяжущие, эксплуатационные характеристики, были изменены в процессе изготовления путем использования одной или более химических добавок, таких как полимер, резиновая крошка или другие типы материалов.

Полимер-модифицированные вяжущие – это модифицированные битумы, в которых в качестве модификатора использован один или более органический полимер.



Классификацию модификаторов битума можно произвести различными способами, например:

- по составу и физической природе модификатора;
- по механизму, посредством которого модификатор изменяет свойства битума;
- по целевым характеристикам битума (эксплуатационным свойствам), которые нуждаются в улучшении.

Последний подход представляет наибольший интерес с точки зрения возможности направленного использования различных модификаторов для улучшения конкретных эксплуатационных свойств вяжущего.

В таблице 1.2 приведен список различных модификаторов [99], используемых в мировой практике, с оценкой их влияния на основные эксплуатационные свойства вяжущего: устойчивость к колееобразованию (PD), усталостному (FC) и низкотемпературному (LTC) растрескиванию, к разрушению под действием влаги (MD) и окислительному старению (AG).

При всей привлекательности такого подхода, тем не менее, следует учитывать, что во многих случаях указанные эффекты основаны на ограниченном объеме экспериментальных данных, и не могут быть без дополнительных испытаний распространены на все виды битумов, с учетом многообразия источников сырой нефти и различий в технологиях получения битумов (таблицы 1.2). [99]

Таблица 1.2 Основные виды модификаторов битума, использующиеся в дорожной отрасли

Тип модификатора	Класс	Эффективность				
		ОД <sup>1</sup>	УТ <sup>2</sup>	НТ <sup>3</sup>	РВ <sup>4</sup>	ОС <sup>5</sup>
Наполнители (fillers)	Технический углерод	х				х
	Минеральные: гашеная известь	х				х
	зола	х				
	портландцемент	х				
	Пыль из рукавных фильтров	х				
Добавки (extenders)	Сера	х	х	х		
	Древесный лигнин				х	
Полимеры - эластомеры	Полибутадиен стирол SB	х		х	х	
	Бутадиен-стирол-бутадиен SBS	х	х	х		
	Изопрен-стирол SIS	х				
	Бутадиен-стирольный каучук (латекс) SBR	х		х		
	Полихлоропрен (латекс)	х	х			
	Натуральный каучук	х				
	Арилонитрил бутадиен стирол ABS	х				
Полимеры - пластимеры	Этилен-винилацетат EVA	х	х			
	Этилен-пропилен-диеновый EPDM	х				
	Этилен акрилат EA	х				
	Полиизобутилен	х				
	Полиэтилен (низкой и высокой плотности)	х		х		
	Полипропилен	х				
Резиновая крошка	Различных размеров, полученная в различных процессах измельчения, в т.ч. с дополнительной обработкой	х	х	х		
Окислители (oxidants)	Соединения марганца	х				
Углеводороды	Ароматические			х		
	Нафтеновые					
	Парафины/воски			х		
	Вакуумный газойль			х		
	Асфальтены: ROSE-процесс	х				
	SDA асфальтены	х				
	DEMEX асфальтены	х				
	Сланцевое масло				х	х
	Талловое масло					
	Природные асфальты: Trinidad	х	х	х	х	
Gilsonite	х			х		
Адгезионные	Амины: амидоамины				х	

<sup>1</sup>ОД – остаточные деформации

<sup>2</sup>УТ – усталостные трещины

<sup>3</sup>НТ – низкотемпературные трещины

<sup>4</sup>РВ- разрушение под действием влаги

<sup>5</sup>ОС – окислительное старение

добавки (antistrips)	полиамины				x	
	Гашеная известь				x	
	Металлоорганические соединения				x	
Волокна	Полипропиленовые	x	x	x		
	Полиэфирные	x		x		
	Стальная фибра	x	x	x		
	Природные: целлюлозные	x				
	минеральные	x				
Антиоксиданты	Карбаматы: Pb			x		x
	Zn			x		x
	Технический углерод	x				x
	Соли кальция					x
	Гашеная известь				x	x
	Фенолы					x
	Амины				x	x

Модификаторы битума, как следует из приведенных выше обзорных материалов, могут быть органическими или неорганическими материалами; они могут иметь разное агрегатное состояние, могут быть инертными по отношению к компонентам битума, или вступать с ними в какое-либо взаимодействие; могут полностью, или частично растворяться в битуме и т.д. В ряде случаев применяют комбинации из двух или нескольких модификаторов.

Немаловажную роль при выборе модификатора играют экономические вопросы, связанные с удорожанием стоимости покрытия, а также необходимость использования дополнительного оборудования, стабильность модифицированного вяжущего при хранении и транспортировке и т.д.

Следует также принимать во внимание устойчивость модификаторов к воздействию окружающей среды, в частности к окислительному старению и влиянию влаги. Известно, например, что процессы деструкции модификатора в процессе приготовления вяжущего и асфальтобетонной смеси, а также в ходе укладки и эксплуатации покрытия могут существенно снижать эффективность модификации. [42]

## 1.2.1 Минеральные модификаторы

### 1.2.1.1 Известь-пушонка

Известь-пушонку начали использовать в дорожном строительстве в конце 50-х годов прошлого столетия в Польше. Исследования S. Luszawski и St. Rolla показали, что введение извести-пушонки приводит к ускорению процесса приготовления литого асфальта, за счет повышения адгезии битума к минеральным материалам. Построенные

покрытия оказались устойчивы к воздействию воды и отрицательных температур, также они были более устойчивы к образованию колеи и других пластических деформаций. [89]

Исследования немецких ученых в конце 90-х годов показали, что введение небольших концентраций извести-пушонки (1-4%) предотвращает набухание асфальтобетона, увеличивает адгезию битума к минеральным материалам. Увеличение ее содержания до 8% снижает рост пенетрации, температуры размягчения и вязкости, увеличивается устойчивость асфальтобетона к образованию колеи. Результаты исследований Р. Норман и его сотрудников указали также положительную роль извести-пушонки в замедлении старения асфальтобетона. [77]

Исследования, выполненные Иваньски М., где известь-пушонку в количестве 30% применяли взамен минерального порошка в асфальтобетоне, показали, что значительно понижается интенсивность процесса кратковременного и долговременного старения асфальтобетона. Такая добавка повышала модуль жесткости асфальтобетона независимо от вида минерального материала. [20]

Однако ни в одной из цитируемых работ не был представлен и проанализирован механизм существенного влияния добавления извести-пушонки в состав асфальтового вяжущего на свойства асфальтобетона.

### *1.2.1.2 Цеолит*

Цеолит – кристаллический алюмосиликат щелочных металлов, представляет собой природный минерал или синтезированный материал, гранулы которого состоят из множества пористых кристаллов микронного размера. Цеолиты обладают способностью к избирательной адсорбции или к выделению адсорбированной жидкости или газа при повышении температуры. Синтетические цеолиты, производимые в США, Англии, России, Германии и других странах используют в качестве модификатора дорожного битума. При невысокой температуре, цеолиты, производимые для модификации асфальтобетона могут содержать до 20% воды по массе и при нагревании свыше 85°C высвободить ее. [43]

Компании производящие синтетический цеолит, рекомендуют добавлять гранулы цеолита в небольшом количестве до 0,5% по массе асфальтобетонной смеси. Компании утверждают, что именно такого количества добавки цеолита достаточно для снижения температуры смешения и укладки на 30°C. В процессе изготовления асфальтобетонной смеси цеолит вводят одновременно с битумом, высвобождающаяся из цеолита вода приводит к вспениванию битума.

Использование цеолита улучшает уплотняемость асфальтобетонной смеси, тем самым снижая остаточную пористость. Однако, устойчивость дорожного полотна к образованию колеи снижается, что можно объяснить уменьшением старения вяжущего вследствие снижения температуры приготовления смеси. Показатель водостойкости также снижается, хотя и незначительно. [69]

## 1.2.2 *Полимерные модификаторы*

При модификация эластомерами, в том числе и бутадиен-стирольными ТЭП, битумные материалы приобретают следующие свойства [40]: повышается температура размягчения, улучшаются динамические свойства, адгезия к минеральному наполнителю, снижается хладотекучесть, уменьшается зависимость пенетрации от температуры, снижается температура хрупкости, возникает способность к эластическим обратимым деформациям, повышается жесткость и прочность битумной смеси, повышается растяжимость (в частности, при низкой температуре).

### 1.2.2.1 *Термоэластопласты*

Термоэластопласты (ТЭП), или термопластичные эластомеры представляют собой резиноподобные материалы, которые, в отличие от обычных вулканизированных каучуков, могут быть переработаны и рециклизованы подобно термопластичным материалам [49].

Каждый ТЭП имеет температуру текучести, выше которой он становится жидкими и способным к переработке теми же способами и на том же оборудовании, которое обычно применяют для жестких термопластов. Ниже неё ТЭП является мягким, гибким, эластичным материалом, зачастую пригодным для замены обычных вулканизированных резин со сравнимыми твердостью, сопротивлением механическим воздействиям и окружающей среде.

ТЭП содержат две или более полимерных фазы (домены), одна из которых является жесткой и термопластичной, а другая - мягкой и каучукоподобной [23]. Внутри гибких доменов цепи значительно более подвижны, чем внутри жестких. Так, жесткие домены (термопластичная фаза) ограничивают движение цепей внутри гибких доменов подобно серной поперечной связи или частице технического углерода, ограничивающей движение цепей в вулканизированной резине.

На рис. 1.8 представлены схемы возможных структур бутадиен-стирольных блок-сополимеров.

Бутадиен-стирольные ТЭП нашли широкое применение не только как модификаторы дорожного битума, но и в битумсодержащих материалах, таких как кровельные рулонные материалы, различные холодные и горячие гидро-, теплоизоляционные мастики, герметики, композиции дорожного назначения.

Установлено, что на свойства полимерно-битумных композиций оказывают значительное влияние не только свойства и строение бутадиен-стирольного ТЭП, но и состав и свойства применяемого битума, а также их концентрация в композиции.

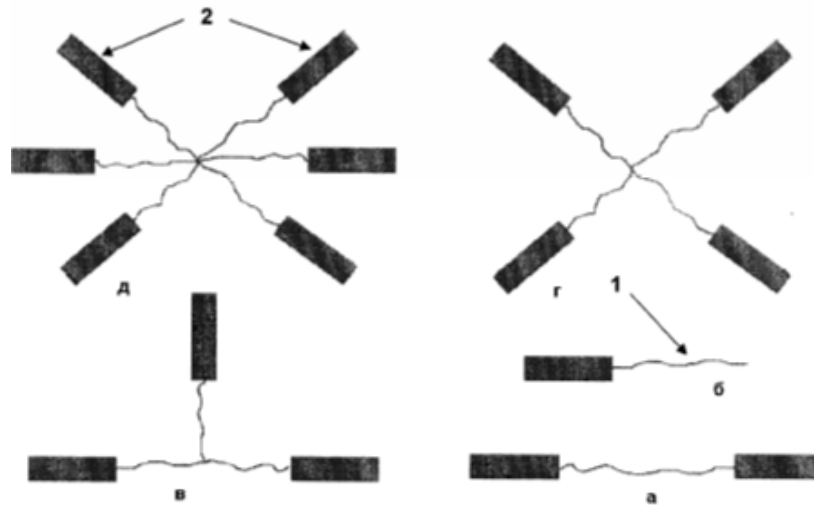


Рис. 1.8 Схематическое отображение различных типов структур бутадиен-стирольных блок-сополимеров: а) линейный триблок-сополимер; б) диблок-сополимер; в) трехлучевой, г) четырехлучевой; д) шестилучевой разветвленные блок-сополимеры; 1 - полистирольный блок; 2 - полибутадиеновый блок.

В других исследованиях [59] были получены результаты, которые показали, что для разных исходных битумов в одинаковых условиях приготовления полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) могут быть получены с различной морфологией. При этом все ПБВ были приготовлены в лабораторной мельнице высокого сдвига Silverstion при температурах между 170 и 185°C.

При анализе полученных результатов отмечалось, что полимерно-битумное вяжущее при высоких температурах часто находится в виде единой фазы. Однако битум и полимер слишком различаются по своим молекулярным параметрам, чтобы сохранять единую фазу при комнатной температуре. Следовательно, при комнатной температуре все ПБВ состоят более чем из одной фазы, и каждая из этих фаз имеет свойства, отличающиеся от свойств базового битума. Распределение, протяженность и гомогенность различных фаз оказывают значительное влияние на характеристики ПБВ.

Из рис. 1.9 где у ПБВ, содержащего 5 масс.% СБС видна битумная фаза, обогащенная асфальтенами, с диспергированной в ней фазой, обогащенной полимером, в то время как изображение для ПБВ, модифицированного 7 масс.% СБС демонстрирует протяженную полимер-обогащенную фазу и диспергированную фазу, обогащенную асфальтенами.

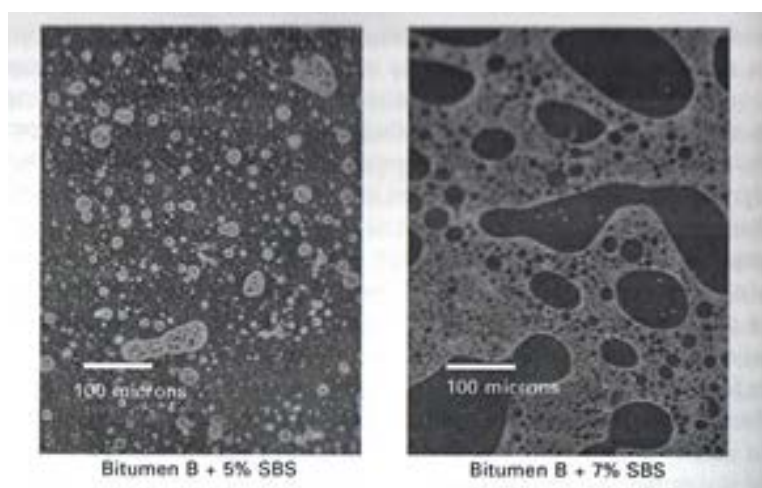


Рис. 1.9 Морфология полимер-модифицированных вяжущих. Изображения получены с использованием метода флуоресцентной микроскопии. Светлым тоном окрашена фаза, обогащенная полимером. Размер масштабного отрезка на всех изображениях составляет 100 мкм.

Различная морфология ПБВ, показанная на рис. 1.9, зависит от способности полимера к набуханию, природы базового битума (композиции мальтеновых фракций), содержания полимера в ПБВ и совместимости системы битум-полимер. Различная морфология ПБВ неизбежно будет влиять на реологические характеристики этих модифицированных битумов и эксплуатационные свойства асфальтобетонов.

На сегодняшний день общепризнано, что для получения достаточно однородных полимерно-битумных вяжущих, процесс смешения должен проводиться при высокой скорости сдвига и при температуре процесса 170-180°C. При этом отмечается, что получаемое вяжущее подвергается первичному старению, главным образом, вследствие окисления компонентов мальтеновой фракции и деструкции полимера, что приводит к некоторому снижению ожидаемых характеристик модифицированного вяжущего.

Появление в свое время нового класса материалов – ТЭП, особенно диен-стирольных, и успешное внедрение их в производство битумных материалов, привело к тому, что последние сильно потеснили не только эластомеры, но и многие другие битумные модификаторы [33]. По сравнению с обычными каучуками, блок-сополимеры оказались намного эффективнее при тех же концентрациях, а их крошкообразная форма, термопластичность и низкая вязкость при повышенных температурах облегчает смешение с битумом. Они довольно хорошо растворяются в горячем битуме и образуют пространственную структурную сетку из макромолекул в битуме при минимальном содержании полимера. В литературе имеется достаточно много сведений о применении бутадиен-стирольных ТЭП в различных битумных материалах. Так, в [1, 6, 10, 36, 37],

показан положительный опыт применения бутадиен-стирольных ТЭП в полимерно-битумных композициях дорожного назначения, а именно в полимер-битумных вяжущих (ПБВ). Однако, вяжущие, содержащие ТЭП, в процессе транспортировки, при хранении и укладке способны к быстрому расслоению на фазу обогащенную полимером и фазу обогащенную битумом, что в свою очередь негативно сказывается на эксплуатационных показателях дорожного покрытия.

Наряду с положительным влиянием, СБС-модификатор с экономической точки зрения, не является оптимальным. В России производство бутадиен-стирольных ТЭП дорогостоящее и малотоннажное, а в большей степени их используют для модификации битума, таким образом, себестоимость модифицированного битума велика.

### *1.2.2.2 Этиленвинилацетат*

Этиленвинилацетат (ЭВА) – термопластичное вещество, получаемое в результате сополимеризации этилена и мономера винилацетата. Содержание винилацетата в сополимерах этиленвинилацетата может колебаться от 0 до 50%. Содержание винилацетата определяет механические свойства сополимера, степень кристалличности и гибкость.

Использование сополимеров ЭВА в качестве модификатора дорожного битума, приводит к увеличению температуры размягчения по КиШ, что в свою очередь повышает стойкость вяжущего к колееобразованию, особенно при повышенных температурах. По данным работы [66], увеличение содержания ЭВА в дорожном битуме усиливает гетерогенность системы на микронном уровне. На Рис. 1.10 А для вяжущего, модифицированного 3 вес.% ЭВА видна битумная фаза, обогащенная асфальтенами, с диспергированной в ней фазой, обогащенной полимером, в то время как для образца модифицированного 7 вес.% ЭВА (Рис. 1.10 С) демонстрирует протяженную полимер-обогащенную фазу и диспергированную фазу, обогащенную асфальтенами. Изображение для битума модифицированного ЭВА с содержанием полимера 5 вес.% (Рис. 1.10 В) отражает относительно нестабильную фазовую структуру при отсутствии доминирующей фазы по всей системе (двухфазная система типа взаимопроникающих сеток). [66]



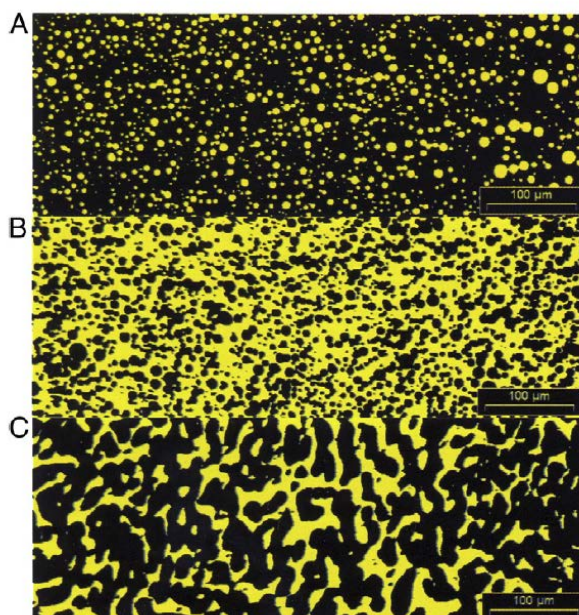


Рис. 1.10 Микроструктуры образцов EVA-модифицированного битума с различным содержанием полимера, наблюдаемые методом флуоресцентной микроскопии. А – битумное вяжущее, содержащее 3 вес.% ЭВА; В – битумное вяжущее, содержащее 5 вес.% ЭВА; С – битумное вяжущее, содержащее 7 вес.% ЭВА.

Разная морфология вяжущих, показанных на Рис. 1.10, зависит от способности полимера к набуханию, природы базового битума (композиции мальтеновых фракций), содержания полимера в вяжущем и совместимости системы битум-полимер. Разная морфология полимер-модифицированного битума влияет на реологические характеристики этих модифицированных битумов. [57]

### *1.2.2.3 Полипропиленовое волокно*

Полипропиленовое волокно официально используются в качестве модификатора асфальтобетонов в США [76]. Департамент транспорта штата Огайо принял стандарт, регламентирующий использование полипропиленового волокна в высококачественных асфальтобетонах [79]. В стандарте детально описаны процессы приготовления смеси, содержащей каменный материал, битум и полипропиленовое волокно, а также процедуры укладки и уплотнения.

Основываясь на большом объеме выполненных исследований, стандарт Департамента транспорта штата Огайо предписывает вводить полипропиленовое волокно в асфальтобетонные смеси в соотношении приблизительно 3 кг/т. Однако это соотношение может быть скорректировано, для достижения желаемых механических свойств покрытия. Следует особо подчеркнуть, что температура смесей,

приготавливаемых с введением полипропиленового волокна, согласно стандарту Департамента транспорта штата Огайо не должна превышать 143 °С. Соблюдение этого требования является чрезвычайно важным, поскольку при температуре выше 146 °С полипропилен начинает размягчаться и плавится, что делает неэффективным его использование для приготовления плотных асфальтобетонных смесей. Очевидно, что при расплавлении волокна его армирующий эффект утрачивается, и полученный продукт будет представлять собой один из вариантов обычного полимер-модифицированного вяжущего.

Известны многочисленные работы, описывающие положительные эффекты, наблюдаемые при введении полипропиленового волокна в асфальтобетоны. Среди этих эффектов: уменьшение стекания битума [126], улучшение устойчивости к колеобразованию и появлению отражённых трещин в асфальтобетонных слоях. [94].

Отмечалось также [120], что введение полипропиленового волокна обеспечивает достижение хороших результатов при средних и высоких температурах эксплуатации покрытия, за счет повышения усталостной стойкости и стойкости к образованию колеи, при незначительном удорожании (особенно при использовании незапатентованных модификаторов). Отмечается, что данный вид модификации имеет особенно положительное значение для районов с высокими температурами воздуха в весенне-осенний период.

#### *1.2.2.4 Полиэтилен, как модификатор дорожного битума*

Использование полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в качестве модификатора дорожного битума 15 – 20 лет назад считалось привлекательным по нескольким причинам, и, главным образом, ввиду его относительно низкой стоимости. Однако увеличение стоимости первичного полимера инициировало работы по исследованию возможности модификации битума полиэтиленовыми отходами, в частности вторичным полиэтиленом. К числу других преимуществ полиэтилена, в т.ч. вторичного, относят повышение температуры размягчения полимер-модифицированного вяжущего, при введении ПЭНП, значительное увеличение трещиностойкости и снижение температуры хрупкости. Дисперсия полиэтилена в битуме легко получается при температуре от 140 до 180 °С в условиях смешения с высокой скоростью сдвига. Расплавленные полиэтиленовые частицы постепенно абсорбируют алифатические компоненты битума и частично растворяются с образованием высоковязкой и эластичной дисперсии. Одной из проблем, возникающих при использовании полиэтилена в качестве модификатора битума, является

то, что частицы полиэтилена имеют тенденцию к всплыванию на поверхность вяжущего, где коалесцируют с образованием высоковязкого слоя. [95].

Введение ПЭНП, в дорожный битум, как и введение практически любого другого полимерного модификатора, улучшает стойкость асфальтобетона к колееобразованию при повышенных температурах и трафике.

#### *1.2.2.5 Модификатор, типа парафин*

Наиболее ярким представителем этой группы является Sasobit. Это длинноцепной алифатический углеводород, который получается путем газификации угля в процессе синтеза Фишера-Тропша (ФТ-парафин) фирмой «Sasol Wax».

ФТ-парафин, увеличивает прочностные характеристики асфальтобетона, применяется при производстве литых смесей, обеспечивает повышенную усталостную долговечность покрытия, а также снижает температуру укладки асфальтобетона и вредные выбросы в атмосферу при проведении работ. Полностью равномерно растворяется в битуме, образуя гомогенную систему, даже при температуре 115°C. [41]

#### *1.2.2.6 Резиновая крошка*

Использование резиновой крошки в качестве модификатора дорожного битума представляет большой интерес. Если даже небольшое количество крошки из утильных шин добавлять в смесь для дорожного покрытия, дорожно-строительная отрасль сможет поглотить значительную долю непрекращающегося потока резиновых отходов. Только на свалках США накоплено около 2 млрд. изношенных шин и ежегодно это количество увеличивается на 240 млн. Использование в дорожном строительстве резиносодержащего асфальтобетона (РА) открывает возможность решения проблемы утилизации изношенных шин, сравнительно дешевым и экологически чистым способом.

В настоящее время в резиновой промышленности большое внимание уделяется переработке и использованию вторичного сырья. Это связано не только с вовлечением вторичных ресурсов и отходов в сферу производства, но и с необходимостью повсеместно уделять серьезное внимание проблеме охраны окружающей среды.

Вторичное сырье резиновой промышленности можно разделить на две группы: отходы предприятий, образующиеся при производстве изделий из резины и амортизированные резиновые изделия, т.е. изделия выработавшие свой ресурс эксплуатации. Изношенные автопокрышки, отходы РТИ относятся к категории сложных видов отходов промышленного производства. Они не наносят прямого вреда здоровью человека, но весьма устойчивы к разным воздействиям. Их саморазложение практически не происходит. Данный материал накапливается в огромных количествах, занимая все

больше и больше площадей промышленных свалок. Площади свалок становятся очагами размножения насекомых – носителей заболеваний, а само использование земли под свалки стоит средств и наносит урон окружающей среде.

Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды:

- шины не подвергаются биологическому разложению;
- они огнеопасны, и в случае возгорания, погасить их достаточно трудно, а при горении в воздух выбрасываются вредные продукты сгорания и в том числе канцерогены;
- при складировании они служат идеальным местом для размножения грызунов и кровососущих насекомых, переносчиков инфекционных заболеваний.

Одним из основных направлений переработки резиновых отходов является получение резиновой крошки (эластичного наполнителя) измельчением.

В Западной Европе, США, Японии и странах СНГ резиновую крошку получают в основном из изношенных шин легковых и грузовых автомобилей, а также из амортизованных резинотехнических изделий.

Существует три принципиальных типа измельчения резин: низкотемпературное (криогенное), измельчение при температуре окружающей среды и измельчение при повышенных температурах.

#### *Криогенное измельчение*

При криогенном измельчении полимер переводят в псевдохрупкое состояние, тем самым, сохраняя его структуру в течение всего процесса измельчения [42, 54]. Измельчение полимера, находящегося в хрупком состоянии, происходит по всему объему из-за наличия микродефектов, которые при переходе полимера в хрупкое состояние будут первичными очагами разрушения [26].

Температура, при которой резина становится хрупкой, зависит от ее состава и составляет в среднем около  $-80^{\circ}\text{C}$ . Промышленные измельчающие установки обычно работают при температурах от  $-80$  до  $-120^{\circ}\text{C}$ . Предварительное охлаждение резины осуществляют с помощью жидкого азота или турбодетендеров [102, 123].

К преимуществам криогенного метода измельчения можно отнести следующие:

- значительное (в 1,5-2,5 раза) снижение расхода энергии на дробление по сравнению с измельчением при обычных температурах, если не учитывать затраты энергии на получение жидкого азота;
- меньшая пожаро- и взрывоопасность процесса;
- практически исключена возможность окисления резиновой крошки;
- уменьшение времени процесса измельчения;

- возможность получения крошки более тонких помолов (например, с размером до 150мкм).

- высокую производительность.

Несмотря на приведенные преимущества криогенного измельчения, данный метод имеет ряд весьма существенных недостатков:

- необходимость создания сложных в техническом отношении систем охлаждения;
- очень большие энергозатраты на получение необходимого количества жидкого азота;

- частицы резиновой крошки обладают наиболее гладкой поверхностью, в связи с чем для лучшей совместимости с другими полимерами или битумом требуется дополнительная химическая или физическая модификация [32].

#### *Измельчение при температуре окружающей среды*

Основные методы:

- низко- и высоко- скоростное измельчение резины;
- бародеструкционный метод;
- взрывоциркуляционный метод;

требуют применения оборудования с высоко-износостойкими режущими элементами и многостадийной очистки резиновой крошки от металла и текстильного корда. В целом, расчеты и опыт эксплуатации различных типов оборудования показывает, что измельчение при положительных температурах является менее энергоёмким процессом [21, 27].

Выбор в пользу той или иной технологии должен быть сделан в каждом конкретном случае с учетом технических, экономических и экологических обстоятельств. Особое внимание будет уделено высокотемпературному сдвиговому измельчению и возможностям его аппаратного оформления.

#### *Метод измельчения резины резанием*

Измельчение резины этим методом осуществляется при нормальных температурных условиях. Метод основан на концентрации напряжения на узком участке объекта – например, в зоне реза ножа. Такой принцип для измельчения резины возможен, но когда объект заметно уменьшает свои размеры возникают трудности. Поэтому, для того чтобы такое свойство резины, как высокая эластичность практически не проявлялось, необходимо, чтобы скорость резания резины при нормальных температурных условиях на специальном оборудовании превышала скорость релаксации полимерных цепей.

Доля материала, подвергающаяся деформированию, при высокоскоростном резании сравнительно невелика и сосредоточена в непосредственной близости от режущей кромки ножа. В связи с этим, когда объект заметно уменьшает свои размеры, концентрация напряжений становится трудноосуществимой, и как следствие, получать

все более мелкие частицы при таком способе измельчения становится все сложнее [12, 68]. Следовательно, получать мелкие частицы при таком способе измельчения сложно.

Важными параметрами резиновой крошки, являются параметры её поверхности. Этим методом получают резиновую крошку с гладкой неразвитой поверхностью.

К недостаткам метода скоростного реза следует отнести высокую степень износа и малый срок службы измельчающих элементов (ножей) из-за их быстрого истирания и чрезмерного разогрева в процессе измельчения. [16, 24].

#### *Измельчение на вальцах*

Широкое применение на практике получил метод измельчения эластомеров, основанный на их разрушении при действии деформаций всестороннего сжатия и сдвига, реализуемый в большинстве случаев на аппаратах валкового типа [68].

Валковые дробилки, используемые для измельчения эластомеров, состоят из одной или двух пар горизонтальных зубчатых валков, которые, вращаясь навстречу друг другу, захватывают и раздавливают куски резины; при разной частоте вращения валков происходит также истирание материала.

Установлено, что разрушение резин на вальцах носит псевдохрупкий характер и происходит при относительно небольшой растягивающей деформации [9, 32].

Процесс валкового измельчения достаточно энергоемок, поэтому эффективность процесса должна оцениваться в первую очередь удельными энергозатратами на измельчение. Зависимости производительности измельчения и энергосиловых характеристик от температуры исходного материала носят экстремальный характер. В области температур 80-100°C производительность достигает максимального значения, а величины потребляемой электродвигателями мощности, распорных усилий и удельного расхода энергии – минимальных. С повышением температуры исходного материала связаны тенденции к уменьшению среднего размера частиц измельченного вулканизата и увеличению содержания в нем тонкодисперсных фракций. Наименьший размер при измельчении на дробильных и размалывающих вальцах частицы измельчаемого материала имеют при температуре процесса 100-120°C [28, 68].

#### *Бародеструкционный метод*

Государственным научно-производственным предприятием «ЭКОРД-ЭКС» (г. Пермь) на основе совмещения бародеструкционного и экструзионного метода разрушения разработана линия по переработки автошин с металлокордом.

Сущность технологии состоит в том, что фрагменты шин помещаются в рабочую камеру, где под действием высокого гидростатического давления и температуры резина «сжижается» (эффект псевдотекучести) и вытекает через фильеры камеры в виде первичных резинотканевых жгутов размером 20-80 мм, а 90 % металлокорда, отделившегося в камере, удаляется в виде спрессованного брикета.

Далее резиноканевые жгуты подвергаются доизмельчению в роторно-ножевой дробилке и экструдере-измельчителе до образования частиц резины не более 10 мм и 3 мм соответственно, отделению текстильного корда в кордоотделителях и остатков металлокорда в магнитных сепараторах. Затем полученная резиновая крошка фракционируется и упаковывается [12, 68].

Недостатком данной технологической линии является существенные загрязнение резиной получаемого металлического корда, что затрудняет его дальнейшее использование, даже как лома черного металла. По большому счету в результате такой переработки получают только одно сырье условно-пригодное к использованию – резиновую крошку. В связи с этим понадобятся дополнительные расходы на размещение отходов металлокорда и дальнейшее доведение крошки до состояния востребованной продукции [23, 29].

#### *Озонное измельчение*

Озон, контактируя с поверхностью напряженной резины, приводит к быстрому ее окислению, т.е. к разрушению межмолекулярных и внутримолекулярных связей. Особенно интенсивно разрушаются напряженные связи. Поэтому, при появлении или наличии на поверхности резины микротрещин, прежде всего, начинается атака озоном тех молекул, которые расположены в вершинах трещин, что приводит к их быстрому разрастанию и распаду материала на куски со сравнительно гладкими поверхностями. Эта ситуация напоминает низкотемпературное криогенное разрушение. Однако, в случае озонной атаки, поверхность образовавшихся кусков окислена, т.е. на поверхностях наблюдается снижение молекулярной массы продуктов измельчения, и появляются кислородсодержащие продукты окисления резины. Для озонного разрушения кусков резины определенного размера необходимы энергозатраты в ~5-10 раз меньше, чем для классических способов измельчения. Когда разрушение идет до очень малых по размерам частиц (меньше 0,5-1 мм), то доля продуктов окисления резины в среднем достаточно велика, а если разрушение завершается образованием частиц размером 2-10 мм, то доля продуктов окисления в среднем малозначительна. В связи с этим едва ли следует стремиться к слишком сильному измельчению [12, 24].

Эту технологию можно рассматривать, как весьма эффективную, обеспечивающую начальную стадию разрушения резины с достаточно полным отделением резины от корда. Однако специалисты считают, едва ли следует стремиться к слишком сильному озонному измельчению, приводящему к получению мелких частиц резины, из-за сильного окисления продукта. Разрушать шину озонной атакой следует до размера частиц 10-15 мм, а затем уже дополнительно измельчать, превращая в дисперсный порошок с большой удельной поверхностью в экструдерах-измельчителях.

*Взрывоциркуляционный метод*

Научно-производственная фирма «Новотех» предложила принципиально новую технологию переработки изношенных автопокрышек, основанную на методе ударно-волнового измельчения резины. Для разрушения предварительно охлажденных покрышек используется энергия взрыва. В основу технологии заложен физический принцип циркуляции ударной волны и продуктов измельчения в замкнутой кольцевой системе циркулятора. При таком технологическом процессе на выходе получается смесь из резиновой крошки, текстильного и металлического кордов. Параметры дробящего действия взрыва столь высоки, что их достаточно для разрушения и мелкодисперсного измельчения любых видов и типов покрышек. В ударно-волновой технологии используется циркуляция продуктов взрыва. При этом достигается увеличение степени измельчения покрышек и качественное разделение полученной смеси на основные составляющие. Циркулятор обеспечивает возможность сбора разлетающихся фрагментов покрышек и защиту от действия взрыва.

Общая масса продуктов измельчения во взрывоциркуляторе составляет 100% от исходной общей массы изношенной покрышки. Состав продуктов измельчения в % от общей массы покрышки:

- резиновый порошок – до 71 %;
- масса измельченного металлического корда (иглы + проволока) – 11 %;
- масса металла измельченных бортовых колец – 8 %;
- масса измельченного текстильного корда (нити + пух) – 10%.

Технология включает разрушение предварительно охлажденных до температуры -70...-80°C автопокрышек под действием взрыва во взрывоциркуляторе, представляющем собой бронеканеру специальной конструкции. Использование взрывоциркулятора обеспечивает полную безопасность проведения взрывных работ. Гранулометрический состав резинового порошка после взрывоциркуляционного измельчения: частиц размером не более 1 мм — 30%, частиц размером не более 2 мм — 50% и частиц размером не более 20 мм — 5%.

Для увеличения удельной поверхности частиц до 1,0-10,0 кв. м/г, повышения химической активности и адсорбционной способности на второй стадии полученный резиновый порошок доизмельчается в роторных диспергаторах. Размеры частиц конечного порошка — 10-800 мкм (200-20 меш), содержание металла — до 0,1% и текстильного корда — до 0,5%.

В качестве взрывчатого вещества используются недорогие и безопасные смесевые составы на основе аммиачной селитры и дизельного топлива (95/5) или аммиачной



селитры и тротила (71/29). Отношение массы взрывчатого вещества к массе измельчаемых автопокрышек составляет 5%.

По мнению разработчиков, это технология позволит осуществить прорыв в сфере переработки покрышек. Отличие этой технологии от других заключается в принципиальной замене способа разрушения с традиционного механического на взрывной с циркуляцией продуктов взрыва, а взрыв, как известно, самый сильный и дешевый разрушитель в природе. [12, 29].

*Метод высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ)*

Метод ВСИ основан на использовании явления множественного растрескивания твердых полимеров и резин в условиях интенсивного сжатия и деформирования сдвигом. Когда интенсивное воздействие этих факторов осуществляют при оптимально высоком значении температуры, то множественное растрескивание полимерного материала протекает достаточно интенсивно и завершается быстрым разрушением с образованием достаточно тонкого полимерного порошка. Происходит как бы взрывное разрушение материала – резин, термопластов и композитов на их основе. С ростом температуры скорость сдвигового разрушения материалов увеличивается, а удельные энергозатраты на получение порошка снижаются. Большинство аморфно-кристаллических термопластов наиболее эффективно измельчают методом ВСИ в температурном интервале предплавления. Обычно мы считаем, что область высокотемпературного сдвигового измельчения резин начинается со 140°C. До этой температуры разрывы резин имеют достаточно гладкую поверхность, и получаемая крошка шинной резины достаточно сильно похожа на полученную криогенным способом крошку. Единственным заметным отличием является то, что криогенная крошка обычно не содержит сколько-нибудь заметных трещин. А вот у резиновой крошки, полученной при 20 – 80 °С и особенно при 80 – 120 °С таких трещинок довольно много. Появление агломератов, то есть «барашковой» структуры порошковых частиц начинается с 140°C и выше. Существенно, что процесс ВСИ тесно связан с началом девулканизации, то есть разрушением полисульфидных межмолекулярных связей в резине. Поэтому эффективное сдвиговое измельчение для изопреновых, бутадиеновых и бутадиен-стирольных резин начинается при 140-180°C. Для резин на основе этиленпропилендиенового каучука процесс ВСИ начинается при 190-200°C и эффективно протекает при 210-220°C [19, 47, 130]. Основные преимущества метода ВСИ обусловлены тем, что он позволяет при сравнительно низких энергозатратах получать очень тонкие полимерные порошки с частицами размером 10-500 мкм с достаточно высокой удельной поверхностью [26, 49, 123].

Работы по развитию метода высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) различного рода резин, полимеров и композиционных материалов, выполненные в отделе строения вещества ИХФ РАН за последние 25-30 лет, привели к созданию

промышленного измельчающего оборудования – мощных роторных диспергаторов, которые в настоящее время получили широкое распространение не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами: в Италии, Франции, Финляндии, Южной Корее, Германии и т.д. [4, 38, 91]. На рис. 1.11 приведена принципиальная схема промышленного диспергатора.

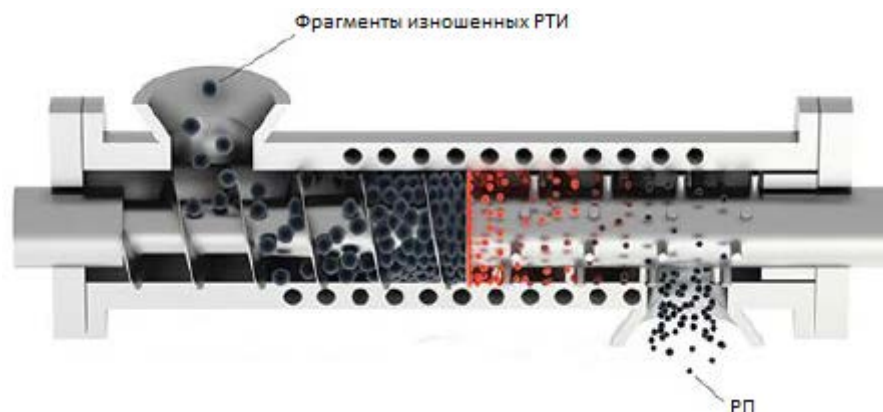


Рис. 1.11 Принципиальная схема работы блока измельчения промышленного диспергатора.

Перерабатываемый материал равномерно подают в блок измельчения в виде кусков размером, например, 2-10 мм, далее с помощью вращающегося напорного шнека материал транспортируют к сравнительно короткому ротору, расположенному приблизительно посередине блока измельчения и разделяющему его на две камеры: камеру сжатия и нагрева, расположенную слева от ротора, и камеру быстрого охлаждения – справа от него. В процессе работы перед ротором постепенно образуется практически монолитный кольцевой слой из плотно прижатых друг к другу кусков материала. Уже через 3-5 мин после начала равномерной подачи в диспергатор кусков шинной резины в нем устанавливается необходимый для получения активного шинного порошка температурный режим. Вследствие деформирования сдвиговыми усилиями температура слоя начинает быстро расти, и одновременно быстро увеличивается запасенная в нем упругая энергия. Когда температура и плотность запасенной энергии достигают критических значений, начинается быстрое, взрывное разрушение слоя со стороны, прилегающей к ротору. А образовавшиеся при этом мелкие порошковые частицы размером 0,03-0,8 мм и так называемый недомол – гладкие частицы с размерами до 2,5 мм – выбрасываются через кольцевой зазор между ротором и неподвижным корпусом во вторую камеру, где быстро охлаждаются. [14]

Следует подчеркнуть, что образование в диспергаторе резинового порошка сопровождается несколькими конкурентными процессами, протекающими в очень коротком временном интервале (от долей секунд до 1-2 секунд). Во-первых, происходит неоднородное разрушение межмолекулярных полисульфидных связей (или дискретная девулканизация), вследствие которого резина распадается на очень мелкие блоки

размером 5-20 мкм, и слабо связанные друг с другом тяжами из макромолекул каучука. Во-вторых, эти мелкие блоки сразу же связываются друг с другом, образуя новые химические связи между соседними блоками за счет реакции сульфанильных радикалов. В результате образуются рыхлые порошковые частицы [14, 25].

Удельные энергозатраты при использовании роторного диспергатора для получения резинового порошка не превышают 400-600 кВт·ч/т. А в то же время при использовании измельчителя на основе двухшнекового экструдера они могут достигать 1000-1800 кВт·ч/т. При этом структуры порошков, образующихся при измельчении в роторных диспергаторах и в двухшнековом экструдере, практически идентичны [30].

Если нагревать указанные резиновые порошки в условиях их сжатия до температуры 160°C и выше, то наблюдается самовулканизация, которая приводит к образованию монолитного, высокопрочного материала. Отметим, что уникальная способность активных частиц дискретно девулканизованной резины к самовулканизации дает предпосылки для создания на их основе пористых материалов, т.е. материалов с плотностью 0,6-0,8 г/см<sup>3</sup>. Резиновые пластины с такой плотностью представляют большой интерес для применения их в качестве звукопоглощающих материалов, например, в шумо-экранирующих щитах, возводимых вдоль крупных магистралей.

Разработанные технологические линии высокотемпературного сдвигового измельчения изношенных автомобильных шин с различной производительностью (3-13 тыс. тонн в год по сырью) позволяют получить тонкодисперсные (с верхним предельным размером 0,5-2,0 мм) резиновые порошки с высокоразвитой удельной поверхностью частиц.

Эти порошки обладают хорошей сорбционной способностью и повышенной совместимостью с полимерными связующими (эластомеры, термопласты), что делает их незаменимыми для получения новых материалов – резинопластов и новых нефтяных сорбентов широкого применения.

Следует подчеркнуть, что сдвиговое измельчение шинной резины не сопровождается выделением из диспергатора токсичных газовых продуктов. Вероятно, это связано с эффективной сорбцией таких продуктов самим активным резиновым порошком [31].

### ***1.2.3 Мировой опыт применения шинной резины в качестве модификатора битума и дорожных покрытий***

Одно из наиболее важных направлений использования утильных шин – это дорожное строительство, т.е. использование резиновой крошки для модификации битума и асфальтобетонных покрытий. В качестве преимуществ покрытий, содержащих резиновую крошку отмечается: увеличенная долговечность; противоударная стойкость;

меньшая потребность в техническом обслуживании; повышенная устойчивость к деформации и растрескиванию, в том числе к растрескиванию при низких температурах; пониженный уровень шума.

При приготовлении асфальтобетонных смесей для улучшения характеристик дорожного полотна широко применяется резиновый порошок с размером частиц до 1,0 мм. Следует привести некоторые результаты исследования по оценке влияния резиновой крошки, используемой в качестве модификатора, на эксплуатационные свойства асфальтобетона.

- Установлено, что применение резиновой крошки в асфальтобетоне в два раза повышает коэффициент сцепления на мокром покрытии. На сухом покрытии существенных изменений нет.
- При использовании резиновой крошки от 0 до 1,0 мм трещиностойкость возрастает на 30%. С уменьшением размера резиновых частиц трещиностойкость увеличивается. Особенно эффективно применение частиц крошки от 0,14 мм и меньше.
- При небольших размерах частиц крошка распределяется по массе асфальтобетонной смеси более равномерно, повышая упругую деформацию при отрицательных температурах [110].

Ассоциация по РезиноБитумным Покрытиям (Rubber Pavement Association), объединяющая специалистов, имеющих опыт работ по изготовлению и применению резино-модифицированных вяжущих и асфальтобетонов указывает на следующие преимущества дорожных покрытий, уложенных с применением резиновой крошки [125]:

- Меньшая толщина покрытия
- Дорожное полотно требует меньше текущего ремонта и ухода
- Отсутствует расслоение резинобитумного вяжущего при хранении и перевозке
- Меньшее разбрызгивание воды (на мокрой дороге) при прохождении автомобиля
- Обеспечение безопасности на сырой (мокрой) дороге
- Пригодность как в жарком, так и в холодном климате
- Выгодное использование утильных шин
- Безвредность для окружающей среды
- Меньшие энергозатраты
- Возможность использования стандартных методов конструирования покрытий. [75, 117]

В мировой практике различают два способа модификации асфальтобетонов: «мокрый», т.е. приготовление модифицированного вяжущего путем смешения горячего

битума и модификатора в специальных установках и последующее смешение модифицированного битума с каменным материалом, и «сухой», предусматривает смешение резиновой крошки с каменным материалом до подачи в смеситель битума или одновременно с его подачей.

Основные типы резинобитумного вяжущего, выпускаемые сегодня для модификации «мокрым» способом, – это обычное резинобитумное вяжущее и, так называемые, терминальные смеси. Эти два продукта различаются технологией получения, устойчивостью к расслаиванию, а, следовательно, возможностью хранения, иногда концентрацией резиновой крошки в составе вяжущего. Согласно последним данным, усталостные свойства покрытий, полученные на основе этих двух типов вяжущего отличаются.

Для производства обычного резинобитумного вяжущего используется резиновая крошка, как правило, шинная резина размером менее 1 мм в количестве около 15 вес.% от общего веса смеси. Процесс модификации проводится в температурном диапазоне от 170 до 180 °С и высокой скорости смешения для обеспечения достаточно интенсивного взаимодействия битумного вяжущего и резинового компонента. Время взаимодействия резины с горячим вяжущим (не менее 1 – 2 часов) достаточно, чтобы вызвать набухание резиновых частиц. Резиновая крошка, добавленная в горячий битум, набухает вследствие абсорбции легких битумных фракций и пластифицирующих добавок [125]. Такие смеси склонны к расслаиванию при хранении и перевозке.

Для изготовления терминальных смесей используют достаточно мелкую крошку шинной резины (менее 0,6 – 0,5 мм) в количестве 5 – 25 вес.% от массы смеси, в зависимости от типа применения. Производство терминальных смесей выполняется в специальных смесителях и коллоидных мельницах при 175-185 °С. Смешение ингредиентов вяжущего занимает около 2 часов до достижения вязкости вяжущего 0,6 Па\*с. После окончания процесса смешения температура вяжущего снижается на 15-20 °С. Процесс приготовления терминальных смесей является абсорбционным; по мере его протекания шинная резина «созревает» (набухает) и объединяется с битумом. Поскольку при смешении добиваются практически полного распада частиц, то поверхность такой смеси выглядит достаточно однородной, а сама смесь не расслаивается в процессе хранения. [75]

Терминальные смеси и резинобитумные вяжущие, содержат практически одинаковое количество резиновой крошки. Но вследствие разной технологии размер резиновых частиц в них отличается достаточно сильно (Рис. 1.11).

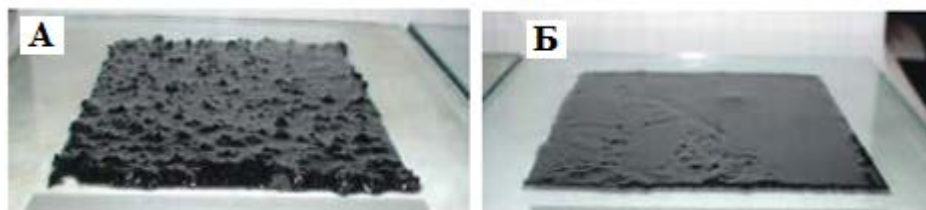


Рис. 1.11 Резино-модифицированные битумные вяжущие полученные мокрым способом: А – Резинобитумное вяжущее; Б – Терминальная смесь.

Дебаты по поводу преимуществ одного или другого резино-модифицированного битумного вяжущего по влиянию на эксплуатационные свойства асфальтобетонов с различным составом каменного материала продолжаются до настоящего времени. Для оценки качества резино-модифицированных битумных вяжущих в 2002 году в штате Виргиния были уложены опытные участки дороги с применением различных модификаторов. Полученные результаты для участка, содержащего терминальную смесь показали максимальную глубину колеи, в то время, как для участка с резинобитумным вяжущим при меньшей толщине покрытия глубина колеи оказалась сравнима с другими участками.

Этот случай, а также другие примеры различных применений Терминальных смесей явились предметом подробного изучения [114]. Основные выводы сводятся к следующему: резинобитумные вяжущие и терминальные смеси - это разные продукты. Оба они имеют преимущества по сравнению с обычным не модифицированным битумом, но свойства резинобитумного вяжущего в сравнительных тестовых испытаниях превосходят свойства терминальной смеси. Отмечается, что технология получения терминальных смесей находится в процессе развития и до сих пор не ясно влияние продолжительного нагрева вяжущего (увеличенного, по сравнению с технологией производства резинобитумного вяжущего) на свойства конечного продукта. Возможно, что те преимущества, которые дает уменьшение размера резиновых частиц, перечеркиваются старением битума в процессе получения вяжущего. [114]

Известно, что в процессе приготовления резинобитумного вяжущего в результате взаимодействия резиновых частиц с битумом, происходит их некоторое набухание за счет поглощения легких фракций битума [126]. В литературе имеются данные, свидетельствующие о повышении усталостной долговечности и низкотемпературной трещиностойкости покрытий, содержащих в своем составе резиновый модификатор с частицами малого (менее 1 мкм) размера. Отмечалось [70], что армирующий эффект, в случае применения тонкодисперсного минерального порошка, в условиях, имитирующих медленные движения грузового автомобиля в летний период в 20 раз превосходит эффект

от использования минерального порошка обычных размеров. Аналогичные эффекты, связанные с использованием ультратонких минеральных наполнителей приводятся и в других работах авторов [70]. При этом отмечается, что «при низких температурах эффект от применения ультрадисперсных частиц минерального наполнителя ничтожно мал» [64]. Это не удивительно, поскольку использованные частицы не являются эластичными.

В связи с этим представляет интерес возможность оценки размеров резиновой крошки в резинобитумных вяжущих.

Сравнительное исследование микроструктуры резиновой крошки до и после введения в битум с применением метода рентгеновской томографии было выполнено в Мичиганском Университете (США) [84]. В работе, отмечено, что после варки в битуме содержание частиц с размером менее 75 мкм увеличилось с 2 до 6 %. В ходе варки обычно происходит некоторое уменьшение размеров резиновых частиц, и связано оно, в значительной степени, с разрушением по имеющимся в частицах трещинам, образовавшимся в ходе механического дробления резины. Даже такое небольшое количество частиц малого размера формируют в битуме полимеро-подобную структуру, которая улучшает технические свойства вяжущего, а именно, его усталостные свойства. Тем не менее, конечный размер набухших частиц весьма значителен и обуславливает, в том числе, невысокую стабильность вяжущего в процессе хранения.

В настоящее время, наиболее распространенным на Российском рынке резинобитумным материалом, который получают «мокрым» способом является БИТумноРезиновые Экологически чистые Композиционные материалы, сокращенно БИТРЭК. Запатентованная химическая технология основана на создании условий прохождения в битуме и на поверхности частиц резиновой крошки процессов ступенчатой радикальной полимеризации под действием комплекса химических агентов, обеспечивающих режим «живых» цепей. В качестве химических агентов и инициаторов полимеризации могут использоваться химические соединения, способные катализировать процесс «живой» радикальной полимеризации на поверхности частиц резины и в объеме вяжущего.

«Сухой» способ введения резины в асфальтобетонные смеси был предложен в 1960-е годы в Швеции. Этот способ сводится к введению резиновой крошки (или модификатора на ее основе) непосредственно в смеситель для приготовления асфальтобетонной смеси одновременно с битумом или несколько позже. Отдельная технологическая стадия процесса – приготовление резино-модифицированного вяжущего отсутствует. Достаточно крупные резиновые частицы (до 2,5 мм) взаимодействуют с

битумом ограниченное время (как правило, не более 1,5-3 минут) в процессе смешения горячего битума и каменных материалов, нагретых до 160-1800С. [28]

Следует подчеркнуть, что «мокрый» способ модификации менее критичен к качеству исходной резиновой крошки, в то время как для «сухого» процесса, протекающего за значительно более короткие времена, эффективность модификации в значительной степени определяется размером используемых резиновых частиц, их морфологией и степенью девулканизации. Так, например, использование резиновых частиц с размером 1 мм и более часто используется в технологии реализующей «мокрый» процесс с целью удешевления стоимости конечного продукта, но не позволяет осуществить эффективную модификацию в «сухом» процессе.

Резиновые частицы, полученные механическим измельчением, даже при очень малых размерах имеют сравнительно невысокую удельную поверхность и преимущественно гладкую поверхность, затрудняющую набухание. Одним из приемов успешного преодоления этих проблем является российская технология высокотемпературного сдвигового измельчения резины, которая позволяет получать т.н. активный порошок дискретно-девулканизированной резины, характерной особенностью которого является микроблочная структура, позволяющая ему при контакте с горячим битумом быстро распадаться на микро- и нано-фрагменты. Такой активный порошок является основным компонентом модификатора «УНИРЕМ», с 2005 г. применяющимся в отечественной практике. [14]

Опыт применения «УНИРЕМ» весьма интересен, поскольку в отечественной практике попытки вводить резиновую крошку того или иного размера в асфальтобетонную смесь «сухим» способом предпринимались неоднократно. В 1986 г. СоюзДорНИИ были разработаны «Методические рекомендации по применению асфальтобетонной смесей с полимерными отходами промышленности». В этом документе особое внимание было обращено «на размер зерен вулканизированных полимеров (дробленной резины)», показано, что максимальные плотность и прочность асфальтобетона обеспечиваются при использовании тонкодисперсной резины, содержащей не менее 60% частиц мельче 0,63мм. Рекомендованное количество дробленной резины при введении в асфальтобетонную смесь составляло 1,5-2%, от массы минеральных материалов.

В 2014-2015 гг. на АО «Энерготекс» (г. Курчатова, Курская обл.) при научной поддержке ИХФ РАН была разработана серия композиционных материалов – модификаторов асфальтобетонов «Полиэпор» на основе активного порошка шинной резины. [3]



### 1.3 Старение дорожных битумов

#### 1.3.1 *Изменение структуры и свойств в процессе старения дорожного битума*

На битум, подобно многим органическим соединениям, оказывают влияние кислород, ультрафиолетовое излучение, изменения температуры и отражающая способность «альbedo» прямой, рассеянной и отражённой солнечной радиации. Всю совокупность необратимых изменений структуры, физических и механических свойств битума, наблюдающихся при хранении, технологической переработке и эксплуатации, рассматривают как старение. Старение – есть результат сложных структурных и химических превращений, происходящих в результате воздействия на материал различных факторов, в том числе механических нагрузок [22]. Старение преимущественно ассоциируется с потерей летучих компонентов и окислением битума в процессе приготовления асфальтобетонной смеси (кратковременное старение), а также и с продолжающимся окислительным процессом материала, находящегося в уже уложенном покрытии в процессе его эксплуатации (долгосрочное старение). Оба фактора вызывают увеличение вязкости (или жесткости) битума и соответствующее увеличение жёсткости асфальтобетонной смеси [106, 108]. В результате химическое старение приводит к глобальному отверждению материала, которое в свою очередь, увеличивает возможность трещинообразования [78]. Чувствительность конкретного битума к химическому старению зависит и от источника сырой нефти, и от технологии его получения.

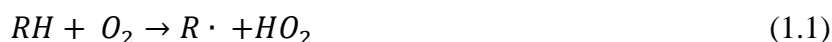
Старение битумов является следствием разнообразных химических реакций, протекающих между углеводородами битума и кислородом. Активаторами старения являются свет, тепло и вода. Сравнительная оценка влияния различных факторов старения на битум показала, что воздействием света и, в частности, ультрафиолетовых лучей можно пренебречь вследствие того, что толщина слоя вяжущего в покрытии, подвергающегося их действию, незначительна по сравнению с толщиной слоя, на который влияют другие факторы. Показано, что воздействие света, вызывающее увеличение скорости абсорбции кислорода, распространяется лишь на толщину 5-10 мкм. Эта изменившая свои свойства тонкая пленка битума является стерическим препятствием для дальнейшего поглощения кислорода битумом. Старение битума вызывается абсорбцией кислорода в отсутствие света. При этом абсорбция зависит от скорости диффузии, на которую, в свою очередь, оказывают влияние вязкость битума и толщина его пленки [22].

Как выше говорилось, при старении битума происходят необратимые изменения его состава и свойств, поэтому подробное исследование механизма старения битума позволило выделить процессы, вызывающие эти изменения:

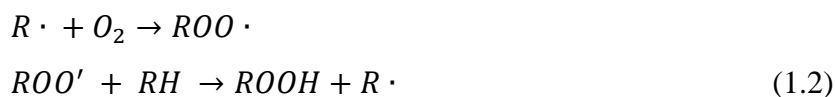
- ✓ испарение летучих компонентов битума с его поверхностного слоя, которая зависит от содержания легколетучих составляющих, вязкости битума и температуры;
- ✓ полимеризация, связанна с температурой и временем воздействия тепла, даже в отсутствии кислорода;
- ✓ оксиполимеризация компонентов битума, которая происходит на поверхности вяжущего, подвергающегося действию света или ультрафиолетовых лучей;
- ✓ полиоксиконденсация, которая происходит под влиянием кислорода и является основным процессом, изменяющим состав и структуру битума при старении.

Основной причиной старения битума, как и других высокомолекулярных веществ, является окисление. Основы теории медленного окисления органических соединений были изложены А.Н. Бахом. Согласно этой теории, окисление веществ протекает через промежуточное образование перекисей, легко вступающих в соединения.

Реакция инициирования



Реакция развития первичной цепи



Или



Перекисный радикал, образовавшийся в результате реакции, отрывает от молекулы углеводорода наиболее подвижный атом водорода, регенерируя первичный активный центр  $R \cdot$  и превращаясь при этом в стабильную перекись (1.2). Накапливаясь в системе, эти перекиси одновременно распадаются. Такой распад ведет к возникновению дополнительных радикалов, являясь источником развития новых цепей [22].

В ряде работ исследовано изменение компонентного состава битумов при старении. Показано, что в случае дорожных битумов с невысоким содержанием асфальтенов старение сопровождается переходом смол в асфальтены при почти неизменном содержании масел. Асфальтены, образующиеся при старении, могут несколько отличаться от исходных. Об увеличении молекулярной массы асфальтенов после продува воздуха, предполагая присутствие реакций полимеризации, сообщается в

[114]. Это было подтверждено в работе [115], где показано формирование карбенов и карбоидов из асфальтенов при фотоокислении, но только для одного из двух изученных битумов. При этом изменение содержания отдельных компонентов под действием атмосферных факторов наступает значительно раньше, чем физическое разрушение поверхности битума. На первом этапе переход смол в асфальтены приводит к улучшению структурно-реологических свойств битума и потому может рассматриваться как одно из средств направленного структурирования в битуме, находящемся в покрытии, правда, в том случае, если начальная вязкость и прочность битума с жидкообразной структурой смол малы. Следует при этом иметь в виду, что процесс развития коагуляционной структуры происходит очень медленно, хотя и не требует большой энергии активации и совершается уже при невысоких температурах.

Процессы необратимого структурирования в битумах при воздействии кислорода воздуха и температуры, описанные в [22] не потеряли своей достоверности и в настоящее время. Они протекают в три основные стадии:

- а) образование коагуляционной сетки асфальтенов из надмолекулярной структуры смол;
- б) развитие жесткой пространственной структурной сетки асфальтенов;
- в) разрушение жесткой пространственной структурной сетки.

Следует, отметить, что особенно важным является точное воспроизведение основных факторов старения, учитывая, что характер процесса может изменяться не только при переходе от одного фактора воздействия к другому, но также при сильном изменении его интенсивности. В условиях искусственного старения процессы конечно протекают не только быстрее, но и качественно иначе, чем в природных условиях, так как отдельные реакции сложного физико-химического процесса, обуславливающего старение, неодинаково активируются повышением температуры.

При изучении старения имеет значение правильный выбор показателей, характеризующих изменение свойств битума. Применение методов, дающих возможность непосредственно определять скорость взаимодействия битума с кислородом, вызывающим старение, например, гравиметрическим, манометрическим, волюметрическим способом, подобно тому, как это делается для каучуков, при исследовании битумов не получило распространения.

В общем случае для битума выделяют два процесса старения. Во-первых, быстрое химическое старение, связанное со смешиванием горячего битума в тонкой пленке с горячими минеральными компонентами при получении асфальтобетонных смесей и укладке дорожного полотна. Во-вторых, старение, которое происходит на протяжении всего срока эксплуатации покрытия.

Первый процесс, иногда называемый краткосрочным старением, происходит при

достаточно высокой температуре, как правило, 160°C, и хорошо моделируется стандартным испытанием с использованием вращающейся тонкопленочной печи (RTFOT - ASTM D2872 - EN 12607). [71] .

Второе старение, иногда называемое долгосрочным, происходит в течение намного более длительного промежутка времени, так как срок службы покрытия может растянуться на несколько десятилетий. Это старение зависит, конечно, от положения битума в покрытии, при этом, также играет роль состав смеси, и такие важные параметры, как толщина пленки битума и пористость смеси. Этот вид старения зависит также и от местного климата, и все это, вместе взятое, существенно осложняет возможность описания долгосрочного старения в процессе эксплуатации.

Моделирование долгосрочного старения является поэтому более трудным, и для этого широко применяется стандартная процедура с использованием, так называемого сосуда старения под давлением, (PAV - ASTM D6521 - EN 14769), который, как было установлено, удовлетворительно воспроизводит старение in-situ битума в поверхностных слоях в течение приблизительно 4 – 8 лет в таких как районах как Вайоминг и Флорида [63] .

Моделирование долговременного старения включает в себя на первом этапе обработку битума в RTFOT с последующим окислением полученного продукта в устройстве для старения под давлением.

В работе [129] проведен анализ изменения морфологии поверхности битума при старении. Для состаривания образцов применяли, как кратковременное термоокислительное старение по ASTM D2872, так и долговременное старение по ASTM D 6521. Также проводили фотоокислительное старение, используя УФ облучение при 80°C. Исследовали два битума с различным коллоидным индексом. На рис. 1.12 приведены АСМ изображения исходных битумов, одного с коллоидным индексом (индекс плотности взвешенных частиц в единице объема вещества) 1,94, другого 2,81. Как видим, в одном присутствуют «пчелиные» структуры, в другом их нет.

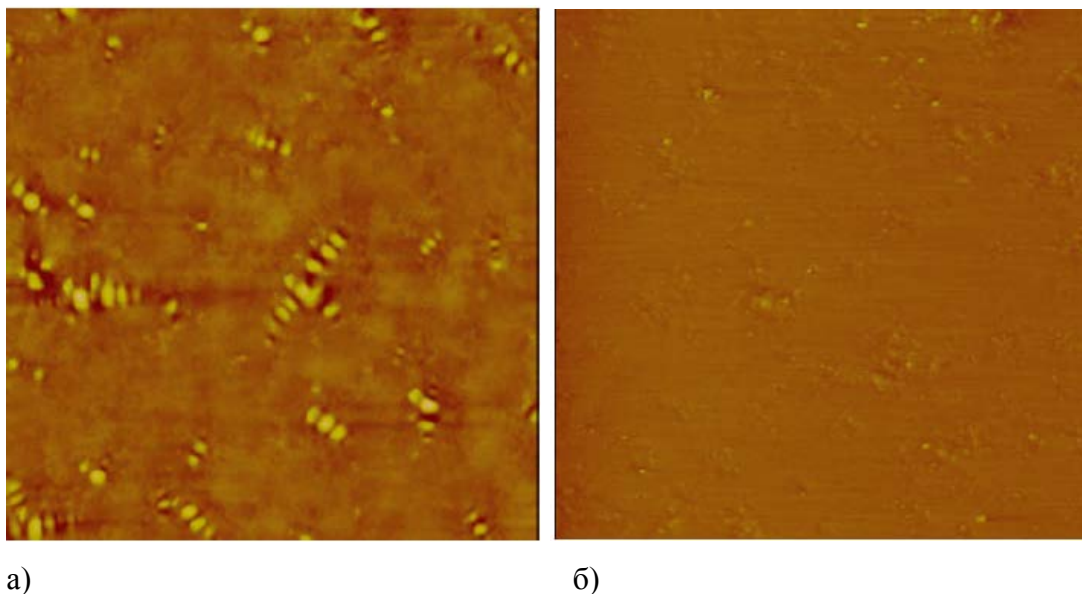


Рис. 1.12 АСМ топографическое изображение битумов с коллоидным индексом 1,94 (а) и 2,81(б).

После старения битума в тонкопленочной печи на АСМ изображениях исчезает граница между дисперсными доменами и основной матрицей. Заметно уменьшается размер и количество «пчелоподобных» образований, также исчезают и яркие точки. Авторы работы [129] объясняют это тем, что реакции окисления, протекающие в процессе термостарения, приводят к общему увеличению полярности, как среды матрицы, так и дисперсных доменов, происходит изменение растворимости между матрицей и дисперсными доменами. В битуме проявляется склонность к образованию единой фазы, исчезают различия в жесткости различных фаз, причем разумно предполагать, что общая жесткость системы увеличивается. Увеличивается температура размягчения и вязкость битума, тогда как пенетрация и дуктильность уменьшаются, т.е. физические свойства битума ухудшаются.

Процедура длительного старения более жесткая, чем в тонкопленочной печи, поэтому изменения морфологии и структуры битума выражены более четко. Процедура длительного старения даже при более низкой температуре также приводит к более однородной фазе для образца битума с более низким коллоидным индексом (рис. 1.13 а). Для битума с более высоким коллоидным индексом также происходит ожесточение структуры, но на АСМ изображении хорошо видны две фазы (рис. 1.13 б). Для этого битума растет площадь ярких точек на изображении, что указывает на ухудшение совместимости между молекулами битума. Поскольку по данным химического анализа происходит уменьшение количества масляных компонент и увеличение тяжелых составляющих, то тяжелые высокомолекулярные компоненты уже не могут

диспергировать в битуме и образуют нерастворимые композиты при температуре тестирования (около 50°C), которые ведут к образованию частиц, которые проявляются в виде ярких точек, и разделению фаз.

Аналогичные эффекты ожесточения структуры наблюдаются и при старении битума под действием ультрафиолета.

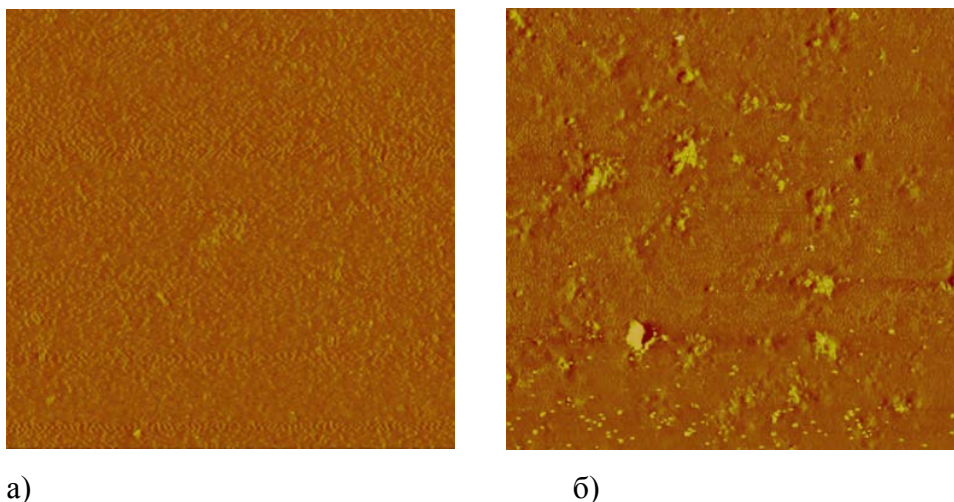


Рис. 1.13 АСМ топографическое изображение битумов с коллоидным индексом 1,94 (а) и 2,81(б) прошедших процедуру длительного старения.

Старение дорожного битума сказывается на изменение его реологических свойств, которые можно наблюдать по изменению вида «черной диаграммы» - зависимости комплексного модуля от фазового угла в широком диапазоне частот и температур, полученной с помощью динамического сдвигового реометра. Кривые смещаются в сторону меньших фазовых углов по мере старения, это вызвано увеличением комплексного модуля, указывающего на увеличение жесткости битума. Различный вклад этих двух воздействий приводит к смещению кривых Черной диаграммы в направлении снижения значения фазового угла при одном комплексном модуле. (Рис. 1.14) [57]

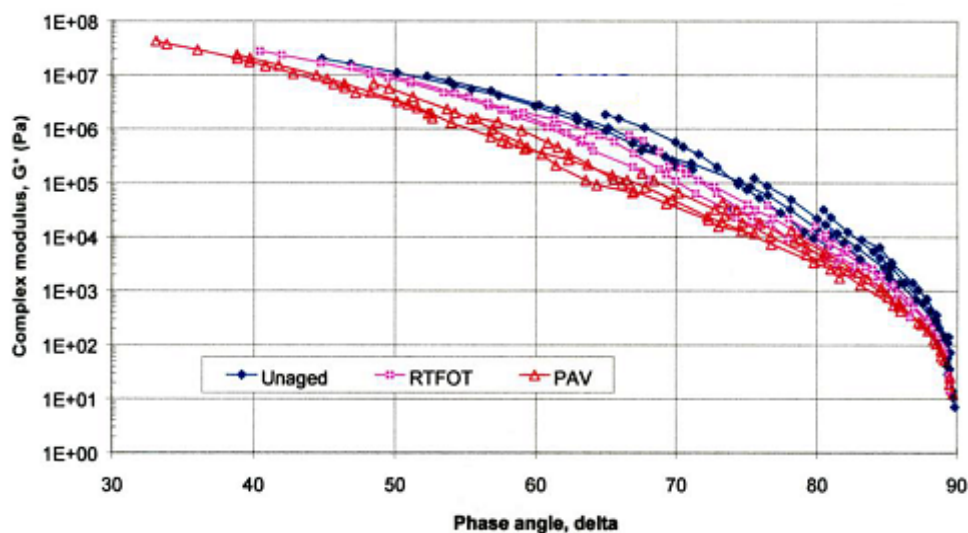


Рис. 1.14 Черная диаграмма для дорожного битума: Unaged – несостаренный образец, RTFOT – прошедший процедуру кратковременного старения, PAV - прошедший процедуру долговременного старения. [57]

### 1.3.2 Старение модифицированного дорожного битума

Старение модифицированных битумов имеет чрезвычайную техническую и промышленную важность и продолжает являться предметом интенсивных исследований для широкого круга модифицированных битумов.

Включение полимерных модификаторов в битумы позволяет вязущим сопротивляться старению. Итак, для резино-модифицированного битума, вязкость связующего увеличивается не только за счет потери легколетучих фракций битума, но также, потому что в вязущем имеются резиновые фрагменты, поскольку резиновая крошка вносит свой вклад в стабильность вязущего, действуя в качестве антиоксиданта в процессе старения. Так же, полагают, что увеличение содержания резиновой крошки приводит к дополнительной потере низкомолекулярной фракции мальтенов из битумного вязущего в процессе старения [87].

Влияние старения на реологические свойства модифицированных битумов наглядно отражается на внешнем виде кривых «черной» диаграммы». Для не модифицированного дорожного битума по мере старения кривые черной диаграммы смещаются в сторону меньших фазовых углов. Такое смещение вызвано двумя действиями – увеличением комплексного модуля, указывающего на увеличение жесткости битума, и уменьшение фазового угла, указывающего на увеличение упругого поведения битума. Если в дорожном битуме содержится полимерный модификатор, то для не состаренных образцов наблюдается сдвиг кривых в сторону меньших значений фазового

угла при увеличении температуры и уменьшении частоты воздействия, после имитации обеих стадий старения сдвиг кривых происходит в сторону больших фазовых углов, при тех же условиях, подобно не модифицированному битуму. (Рис. 1.15) [51].

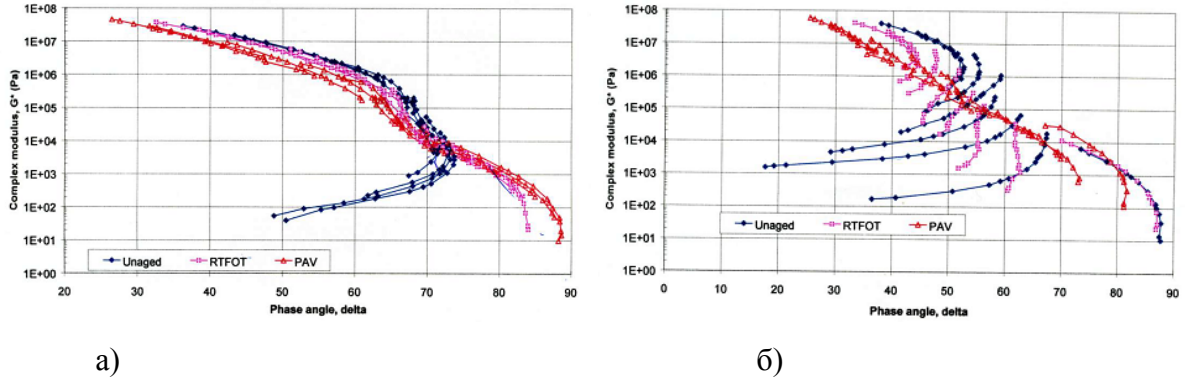


Рис. 1.15 Черная диаграмма для дорожного битума модифицированного СБС (а) и ЭВА (б): Unaged – несостаренный образец, RTFOT – прошедший процедуру кратковременного старения, PAV - прошедший процедуру долговременного старения. [57]

Также в процессе старения обнаружены изменения в морфологии полимерно-модифицированных вяжущих. Флуоресцентные микрофотографии (рис. 1.16) не состаренных, состаренных в соответствии с RTFOT и PAV старение образцов ПБВ модифицированных ЭВА, демонстрируют непрерывную полимер-обогащенную матрицу с диспергированной в ней битум-обогащенной фазой, состоящей из сферических глобул, причем полимер-обогащенная фаза составляет 79% всего изображения (а); структуру с менее преобладающей, но все еще непрерывной полимер-обогащенной фазой (57%) (б); и непрерывную битум-обогащенную фазу с диспергированной полимерной фазой (36%) (в). Аналогичные результаты были получены для ПБВ с СБС. [57].

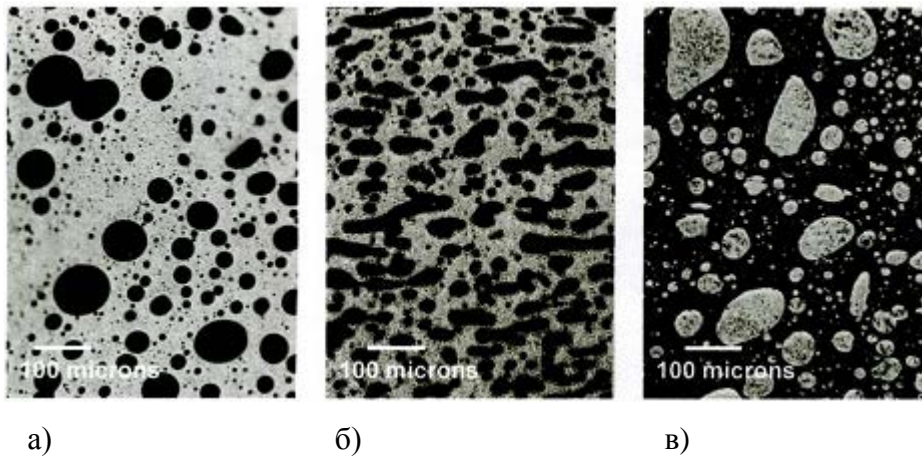


Рис. 1.16 Флуоресцентные микрофотографии ЭВА-модифицированного дорожного битума: а) несостаренного; б) состаренного в соответствии с RTFOT; в) состаренного в соответствии с PAV.



#### 1.4 Мировой опыт исследования свойств вяжущих и асфальтобетонных смесей. Метод Superpave (SUPERior PERforming Asphalt PAVEMENTS)

Современные реалии на дорогах общеизвестны и одинаковы по всему миру – колоссальная интенсивность движения в сочетании с многокилометровыми и многочасовыми пробками, а также увеличение доли тяжелых грузовиков в общем транспортном потоке. Все это приводит к высокому темпу накопления дефектов в дорожном покрытии, среди которых особое значение имеют остаточные деформации в виде колеи, пересекающиеся усталостные трещины и низкотемпературные поперечные трещины (рис. 1.17).

Образование дефектов в покрытии может быть связано с разными причинами: здесь и неправильная подготовка основания, и недоуплотнение при укладке покрытия, и ошибки при проектировании покрытия, связанные с неправильным подбором состава каменных материалов или нехваткой, а иногда и избытком битума. Но одной из главных причин, является неправильный подбор битумного вяжущего для верхнего слоя покрытия, поскольку вклад битумного вяжущего в образование дефектов крайне велик (рис. 1.17). Именно поэтому, прочность и долговечность дорожных одежд, устраиваемых с применением битума, в значительной мере зависят от качества, вяжущего, обеспечивающего получение после уплотнения прочного, износо- и погодоустойчивого дорожного покрытия из полидисперсного полиминерального композиционного материала [21].

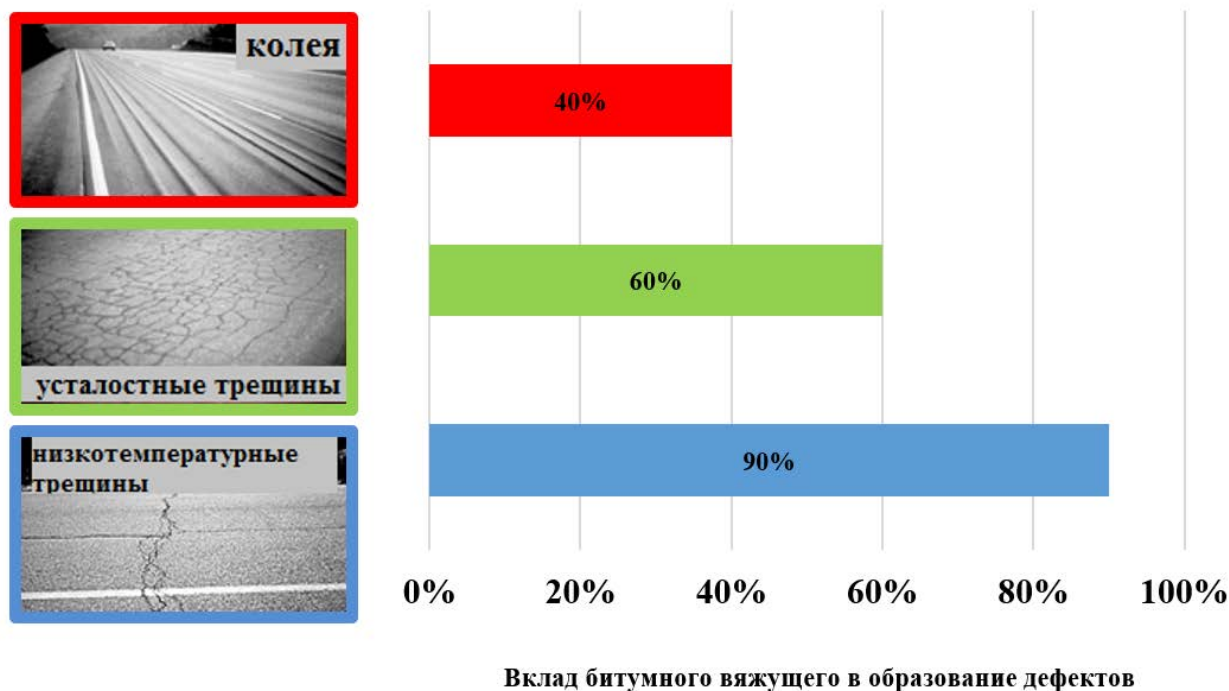


Рис. 1.17 Дефекты дорожного покрытия и вклад битумного вяжущего в их образование.

За прошедшие годы был накоплен колоссальный опыт проектирования составов асфальтобетонных смесей. В США в 1930 – 1950-х гг. были разработаны два основных метода проектирования составов асфальтобетона: метод Хвима и метод Маршалла, которые применяются в некоторых штатах США и в настоящее время. Однако, по мере их применения выявлялось все большее количество недостатков данных методов, одним из наиболее значимых является ориентированность методов Хвима и Маршалла на предотвращение образования колеи, а усталостная прочность и низкотемпературная стойкость в них не рассматривались. Именно по этой причине в 1980-х годах начали разрабатывать новый метод проектирования состава асфальтобетонной смеси, который позднее получил сокращенное название Суперпейв – Superpave (SUPERior PERforming Asphalt PAVEMENTS – высококачественные асфальтобетонные покрытия).

Разработка Суперпейв была частью программы Стратегических Программ Исследования Автомагистралей SHRP (Strategic Highway Research Program). Эта программа стартовала в 1987 году с бюджетом 150 млн. долларов на 5 лет. Причем 50 миллионов было выделено только на исследование вяжущих, разработку технических характеристик битума и асфальтобетона, напрямую связывающих результаты лабораторных исследований с эксплуатационными характеристиками покрытия. По оценке самих американцев, это был беспрецедентный проект, с точки зрения объема вложенных в него средств, числа привлеченных организаций (не только на территории США), выполненных научно-исследовательских работ и полевых исследований [98]. Опрос, проведенный в 2005 году среди штатов-участников эксперимента по внедрению Суперпейв в практику, показал очевидное уменьшение колееобразования и увеличение срока службы покрытия. Нужно отметить, что работы по многим направлениям продолжаются и сейчас [118].

В системе Суперпейв можно выделить три основные части: 1 – критерии выбора и методы испытания битумного вяжущего; 2 – критерии выбора и методы испытания каменного материала; 3 – объемное проектирование асфальтобетонной смеси и прогноз ее поведения. Поскольку вклад битумного вяжущего в образование дефектов дорожного покрытия велик, прогноз поведения асфальтобетонного покрытия начинают проводить с прогноза поведения битумного вяжущего.

За 25 лет, прошедших с момента начала работ по созданию Суперпейв, было рассмотрено несколько промежуточных спецификаций вяжущих, предусматривавших различный набор испытаний. К настоящему времени практически во всех штатах США для немодифицированных битумов принята единая PG-спецификация (Performance Grade Asphalt Binder Specification), и продолжается работа по оптимизации критериев качества модифицированных вяжущих.

Действующая в соответствии с [55] спецификация на немодифицированные вяжущие предусматривает проведение ряда испытаний, отражающих устойчивость вяжущего к колеобразованию, усталостному и низкотемпературному растрескиванию. Принципиальную схему этих испытаний представлена на рис. 1.18. Другие испытания (не приведенные на данной схеме) включают определение температуры вспышки, вязкости при 135°C (измеряемой с помощью вискозиметра Брукфильда) и потери массы при старении. Интересно, что в действующей PG-спецификации отсутствуют требования к адгезионным свойствам вяжущего. По-видимому, задачу обеспечения хорошей адгезии между вяжущим и компонентами каменного материала решают не производители вяжущего, а проектировщики, или технические специалисты на местах, выбирая из широкого ассортимента ПАВ, имеющихся на рынке, наиболее подходящий для каждого конкретного случая.

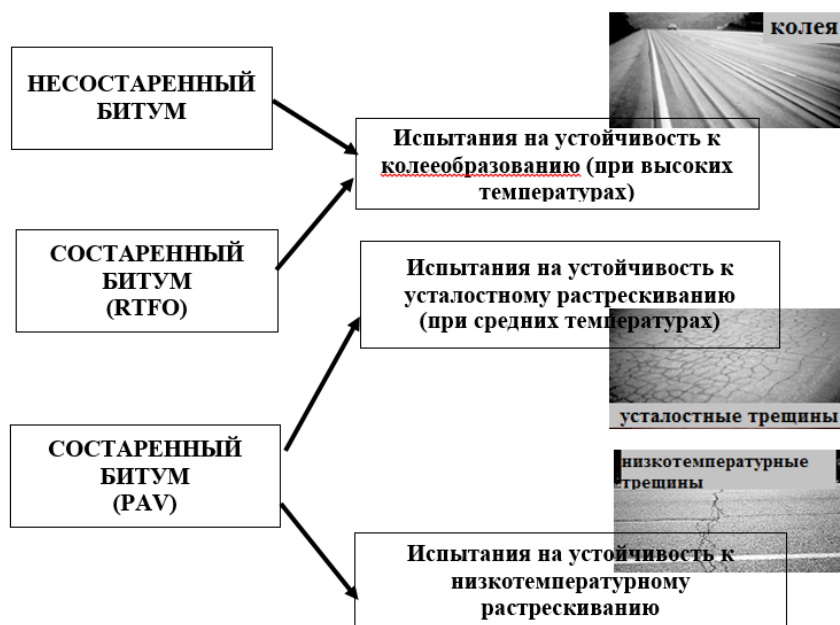


Рис. 1.18 Прогноз поведения вяжущих в процессе эксплуатации. Принципиальная схема реологических испытаний немодифицированных вяжущих в соответствии с AASHTO MP1.

Необходимость разработки новых тестов была связана с тем, что эмпирические тесты, такие как пенетрация, точка размягчения и даже более фундаментальные тесты, такие как вязкость по Брукфилду не позволяют получить полную реологическую характеристику битума, поскольку они не дают количественной оценки свойств в зависимости от времени. Именно это обстоятельство привело к разработке использованию динамических механических методов с применением тестов осциллирующего типа для получения полной характеристики битума. Эти испытания в основном выполняются в условиях линейной вязкоупругости (LVE), где реологические свойства битума могут рассматриваться, как независимые от уровня напряжения и деформации сдвига [59].

Не следует считать, что в процессе работ по Суперпейв были решены все научно-технические проблемы. Масштабные испытания, выполненные с использованием 50 вяжущих, которые были получены, используя два базовых битума и 17 типов типичных полимерных модификаторов показали, что поведение многих полимер-модифицированных вяжущих носит нелинейный характер. Поэтому с целью установления корреляции между свойствами вяжущего и поведением смеси были привлечены концепции нелинейной вязкоупругости и диссипации энергии. Было показано, что модифицированные вяжущие существенно разнятся по своей чувствительности к скорости и интенсивности движения, а также по уровню напряжений или деформаций, которые заметно различаются в зависимости от структуры покрытия [99].

Это заключение инициировало продолжение исследований структуры и свойств модифицированных вяжущих с привлечением современных методов исследований, включая модулированную дифференциальную сканирующую калориметрию, атомно-силовую микроскопию и др. Работы в данном направлении продолжаются в настоящее время по всему миру.

Чтобы оценить применимость реологических протоколов (последовательная запись хода эксперимента) “Superpave” к модифицированным вяжущим, было проведено современное (отработанное) реологическое охарактеризование выбранного набора из 50 вяжущих для определения диапазона свойств модифицированных вяжущих. Вяжущие были получены, используя два базовых битума и 17 типов типичных модификаторов. Результаты показали, что упрощающие допущения в существующей спецификации “Superpave” [55] ограничивают ее применимость для большинства исследованных модифицированных вяжущих. Более того, результаты показали, что многие модифицированные вяжущие имеют крайне нелинейный характер и чувствительны к механической (машинной) обработке. Было найдено, что модифицированные вяжущие значительно разнятся по своей чувствительности к скорости трафика, его интенсивности, а также по уровню напряжений или деформаций, которые разнятся в зависимости от структуры покрытия.

В рамках Стратегической Программы Исследования Автомагистралей было проведено исследование реологических свойств 9 битумных вяжущих и 25 асфальтобетонных смесей на их основе. Асфальтобетонные смеси были приготовлены в соответствии с требованиями “Superpave”. Для выведения параметров вяжущего, которые могут наиболее эффективно соотнести поведение вяжущего с поведением смеси, были привлечены концепции нелинейной вязкоупругости и диссипации энергии. Было найдено, что определение дефектов (недостатков) вяжущего необходимо и может быть достигнуто, используя оборудование для тестирования в соответствии с [55] при условии изменения

протоколов. Протоколы тестирования и параметры спецификации были созданы (развиты) как средства для интегрирования новых концепций в будущую спецификацию.

Для системы сортировки вяжущих предлагается использовать трех-уровневую систему, в зависимости от того, какие факторы рассматриваются при выборе вяжущего. Градация по уровню I рассматривает только климатические условия; для уровня II добавляются условия дорожного движения; и, наконец, для уровня III рассматривается климат, трафик и структура дорожного покрытия.

Тест на стабильности при хранении и тест на присутствие добавки в виде мелких частиц также были созданы и предложены в качестве стандартных тестов для оценки модифицированных вяжущих. Была введена концепция вязкости при малой скорости сдвига для оценки влияния модифицированных вяжущих на смешение и уплотнение в лабораторных условиях, а уровень вязкости был выбран, чтобы избежать чрезмерного нагрева и рассмотреть зависимость от скорости сдвига для модифицированных вяжущих.

Обычная спецификация Superpave предлагала методы испытаний только для немодифицированных битумов. Тесты в основном проводились в условиях линейной вязкоупругости, где реологические свойства битума не зависят от напряжения и деформации. Однако модифицированный битум будет проявлять узкую линейную область или иметь нелинейную зависимость. Superpave+ спецификации для испытаний модифицированных вяжущих вводились инициативным образом многими штатами США и включали в себя зачастую совершенно разные (главным образом) эмпирические показатели [122].

Для определения наиболее подходящих приборов по оценке реологических свойств битума было проведено исследование между лабораториями. С точки зрения точности и большей сходимости результатов измерений было выявлено, что наиболее подходящим прибором для оценке реологических свойств битума является реометр динамического сдвига компании Anton Paar (Австрия).

Опыт работ по Суперпейв не может быть недооценен, на него следует опираться, но также следует подвергать его анализу, в том числе принимая во внимание специфику отечественных битумов и климатические особенности различных регионов Российской Федерации.[3]

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Исходные компоненты и объекты исследования

В качестве основных объектов исследования были выбраны битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90 и активный порошок дискретно девулканизованной резины. В качестве модификатора битума были взяты бутадиен-стирольный термоэластопласт, этилен-винил-ацетат, полиэтилен, минеральный порошок (цеолит) и воск. Для сравнения результатов было взято готовое промышленное полимерно-битумное вяжущее (ООО «Прогресс», г. Тула).

#### 2.1.1 Битум

Нефтяные битумы представляют собой твердые, вязкопластичные или жидкие продукты переработки нефти. По химическому составу битумы – это сложные смеси высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных азота, кислорода и серы, полностью растворимые в сероуглероде.

Битумы нефтяные изготавливаются продувкой гудронов воздухом, перегонкой мазутов с глубоким отбором дистиллятов, деасфальтизацией гудронов пропаном. В России основным процессом производства битумов является окисление – продувка гудронов воздухом. Для дорожного строительства, в соответствии с ГОСТ 22245-90, предусмотрены пять марок битумов: БНД-200/300, БНД-130/200, БНД 90/130, БНД-60/90, БНД-40/60. Каждой марке соответствуют показатели, характеризующие требования к битумам. Цифры в обозначении марки указывают на допустимые для данной марки пределы изменения показателей пенетрации при 25°C.

На территории России, в частности, при укладке дорог Московской и Ленинградской областей, наиболее широко используют нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90. Именно поэтому в качестве исходного компонента в работе был взят битум марки БНД 60/90, изготовленный на ОАО «Московский НПЗ» по ГОСТ 22245-90. Основные свойства битума марки БНД 60/90 отмечены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Физико-химические показатели битума нефтяного дорожного марки БНД 60/90 по ГОСТ 22245-90

Наименование показателя	Норма по
Глубина проникания иглы, 0,1мм,: при 25°C при 0°C, не менее	61 - 90 20
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	47
Растяжимость, см, не менее: при 25°C при 0°C	55 3,5
Температура хрупкости, °C, не выше	-15
Температура вспышки, °C, не ниже	230
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C, не более	5
Индекс пенетрации, в пределах	от -1,0 до +1,0

### 2.1.2 Резиновый порошок полученный методом ВСИ

Для получения резинового порошка методом ВСИ в качестве исходного сырья применяли резиновую крошку с размером частиц 0,8 мм, полученную измельчением при температуре окружающей среды на ОАО «Чеховский Регенератный Завод» (ЧРЗ) и ряде других заводов. При реализации метода ВСИ во время сдавливания резинового материала напорным шнеком диспергатора происходит адиабатический разогрев уплотняемого материала до температуры, определяемой скоростью подачи материала. При достижении критических значений температуры и сдвиговой деформации начинается процесс девулканизации и, как следствие, цепное множественное растрескивание резины, т.е. происходит быстрый распад резиновых частиц с образованием очень мелких фрагментов. Оба эти процесса протекают весьма неоднородно по объему измельчаемого материала и локализуются в основном в тех местах, где в уплотненном слое возникают экстремальные деформации. В результате происходит множественное частичное разрушение пространственной сетки полисульфидных межмолекулярных связей, практически без изменения молекулярно-массового распределения молекул каучука. Особенности аппаратного оформления процесса позволяют получать уникальный продукт с развитой сложноорганизованной поверхностью. Данный продукт получил название активный порошок дискретно девулканизированной резины (АПДДР) [14, 29, 31, 32].

Для данной работы был взят активный порошок дискретно девулканизированной резины с размером частиц менее 0,63 мм, полученный на диспергаторе, при удельных энергозатратах 0,26 кВт/ч. Каждая частица активного порошка состоит из микрочастиц

резины размером не более 5 – 50 мкм. В пределах каждой порошковой частицы входящие в нее микрочастицы связаны друг с другом проходными макромолекулами или проходными тяжами из резины с частично разрушенной сеткой межмолекулярных связей.

### 2.1.3 *Бутадиен-стирольные термоэластопласты*

В качестве модификатора на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта был выбран линейный блок-сополимер Kraton D1192 (компании Kraton Performance Polymers, Inc., США). Он применяется для модификации кровельных и дорожных битумов. Продукт также используется для изготовления адгезивов, герметиков и покрытий, а также для модификации полимеров и в рецептурах технических компаундов. В Таблице 2.2 представлены технические показатели Kraton D1192.

*Таблица 2.2 Технические показатели Kraton D1192*

Свойства	Значение
Содержание стирола, %	30-32
Удельный вес, г/см	0.94
Твердость по Шору А, усл. ед.	66
Индекс расплава 200° С, г/10 мин	<1
Вязкость раствора в толуоле (25%), Па*с	4,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,88-0,95
Прочность при растяжении, МПа	33

### 2.1.4 *Этиленвинилацетат*

Для модификации дорожного битума сополимером этиленвинилацетата использовали промышленный модификатор Elvaloy® RET (компания «Dupont», США). Как заявляет производитель, введение небольшого количества Elvaloy® RET в исходный битум придает ему эластичные свойства и приводит к увеличению температуры размягчения битумного вяжущего, также существенно растет когезия и повышается сцепление с минеральным материалом. В Таблице 2.3 приведены технические характеристики Elvaloy® RET 4924, который был использован в данной работе.



Таблица 2.3 Технические показатели Elvaloy® RET 4924

Свойства	Значение
Содержание винилацетата, %	23-25
Индекс расплава при 190°С, г/10мин	7,0-23
Точка плавления, °С	70
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,03
Прочность на разрыв, МПа	10,9
Удлинение при разрыве, %	736
Температура стеклования, °С	-36

### 2.1.5 Полиэтилен

Для модификации дорожного битума в качестве модификатора на основе полиэтилена был взят продукт компании «Honeywell International Inc.» (США) Honeywell Titan™ 7686. Это функциональный (модифицированный) низкомолекулярный полиэтилен низкого давления. Данный модификатор может использоваться в качестве моно-добавки или в составе рецептуры с другим полимерным модификатором (например, СБС или РК). Модификатор Honeywell Titan™ 7686 вводят как «сухим», так и «мокрым» способом. Введение такого модификатора приводит к снижению рабочих температур (температуры приготовления и укладки) производства асфальтобетонного покрытия, улучшению стойкости полотна к образованию колеи и воздействию влаги в процессе эксплуатации.

### 2.1.6 Минеральный порошок

Минеральный порошок, а в частности цеолит (алюмосиликат натрия) производимый компанией «PQ Corporation» (США) был взят для модификации битума. Данный цеолит является синтетическим и содержит в себе до 20% воды, средний размер его частиц составляет 0,3 мкм. Модификацию проводят «сухим» способом. Используют его в количестве 0,25 вес. % от массы асфальтобетонной смеси.

### 2.1.7 Воск

Основным представителем модификаторов на основе восков является Sasobit, производимый фирмой «Sasol Wax» (Германия). Sasobit - длинноцепной алифатический углеводород, который получается путем газификации угля в процессе синтеза Фишера-Тропша (FT-парафины). Область плавления Sasobit 114 – 120°С, физическая форма – гранулы белого цвета 2-3 мм. Длина молекулы между C40 и C120. FT-парафин,

увеличивает прочностные характеристики асфальтобетона, применяется при производстве литых смесей, покрытий мостов, обеспечивает повышенную усталостную долговечность покрытия, снижает температуру укладки асфальтобетона и вредные выбросы в атмосферу при проведении работ.

### 2.1.8 *Полимерно-битумное вяжущее*

Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) – композиционный материал, получаемый путем смешения и гомогенизации вязких дорожных нефтяных битумов с блок-сополимерами типа СБС, пластификаторами и ПАВ.

В работе исследовали промышленное полимерно-битумное вяжущее ПБВ 60. В Таблице 2.4 приведены физико-механические свойства ПБВ 60.

*Таблица 2.4. Физико-механические свойства ПБВ 60*

Наименование показателей	Норма по ГОСТ Р 52056-2003	Фактическое значение
Глубина проникания иглы, 0,1мм, : при 25°С при 0°С, не менее	60 32	78 42
Растяжимость, см, не менее: при 25°С, не менее при 0°С, не менее	25 11	63 21,5
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	54	75
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-21

Все композиционные битумные материалы, на основе дорожного битума марки БНД 60/90, готовили в лабораторных условиях с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями. В разогретый до необходимой температуры битум вводили необходимое и заранее отмеренное, относительно массы битума, количество модификатора. Далее проводили перемешивание модифицированного битума. Температура, до которой разогревался битум, равна температуре, при которой происходило смешение модификатора с битумом.

### 2.1.9 *Резинобитумные композиционные материалы на основе АПДДР*

В разогретый до 140°С битум БНД 60/90 вводили активный порошок в заранее отмеренном количестве (3, 7, 10, 15, 18 вес.%). Смешение проводили, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, в течение 5 минут

при скорости вращения винта мешалки 140 об/мин. Часть каждого из полученных образцов была состарена в соответствии с RTFO и PAV старением.

Для исследования процесса структурирования резинобитумного композиционного материала, готовили три группы образцов. Первая: в разогретый до 140°C битум БНД 60/90 вводили активный порошок в количестве 15 вес%. Смешение проводили, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, в течение 5 минут при скорости вращения винта мешалки 140 об/мин. Затем полученную резинобитумную композицию разливали в равном количестве в 6 ёмкостей, 5 из которых помещали в термический шкаф, предварительно разогретый до 140°C. Для дальнейшего исследования, ёмкости с композиционным материалом, вынимали из шкафа последовательно, через 5, 10, 30, 60 и 180 минут от начала выдержки в термическом шкафу. Охлаждение, как исходной, так и выдержанных в термическом шкафу резинобитумных композиций проводили на воздухе, при температуре окружающей среды. Вторую и третью группы образцов получали идентичным для первой группы образцов способом, изменяя лишь температуру приготовления резинобитумных композиционных материалов и температуру их выдержки в термическом шкафу. Для второй группы образцов температура приготовления и выдержки резинобитумных композиций составила 160°C, а для третьей 180°C.

#### **2.1.10 *Битумные композиционные материалы***

##### *Битумные композиционные материалы на основе БНД 60/90 и Kraton.*

Модификацию битума марки БНД 60/90 проводили 4 вес.% Kraton. Поскольку, с помощью мешалки с не высокой скоростью сдвига получение однородного битумного композиционного материала, на основе Kraton, невозможно, мы готовили 20% раствор Kraton в толуоле. После полного растворения Kraton (раствор не имел видимых включений гранул Kraton) полученный раствор вводили в разогретый до 180°C битум БНД 60/90. Смешение проводили в течение 5 минут, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, при скорости вращения винта мешалки 1200 об/мин. В качестве растворителя был выбран толуол поскольку его температура кипения составляет 110,6°C, а температура приготовления битумного вяжущего существенно выше.

*Битумные композиционные материалы на основе БНД 60/90 и Elvaloy.* Для выбора условий приготовления битумного композиционного материала, на основе Elvaloy учитывали рекомендации производителя Elvaloy. В разогретый до 140°C битум БНД 60/90 вводили Elvaloy в количестве 4 вес.%. Смешение проводили в течение 60 минут, с

помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, при скорости вращения винта мешалки 140 об/мин.

Битумные композиционные материалы на основе БНД 60/90 и Sasobit. Для выбора условий приготовления битумного композиционного материала, на основе Sasobit учитывали рекомендации производителя Sasobit. В разогретый до 140°C битум БНД 60/90 вводили Sasobit в количестве 4 вес.%. Смешение проводили в течение 60 минут, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, при скорости вращения винта мешалки 140 об/мин.

Битумные композиционные материалы на основе БНД 60/90 и HoneyWell. Для выбора условий приготовления битумного композиционного материала, на основе HoneyWell учитывали рекомендации производителя модификатора HoneyWell. В разогретый до 150°C битум БНД 60/90 вводили HoneyWell в количестве 4 вес.%. Смешение проводили в течение 60 минут, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, при скорости вращения винта мешалки 800 об/мин.

Битумные композиционные материалы на основе БНД 60/90 и Цеолита. Для выбора условий приготовления битумного композиционного материала, на основе Цеолит учитывали рекомендации производителя Цеолита. В разогретый до 140°C битум БНД 60/90 вводили Цеолит в количестве 4 вес.%. Смешение проводили в течение 5 минут, с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 digital с винтовыми лопастями, при скорости вращения винта мешалки 140 об/мин.

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Методы исследования дисперсного состава порошков, структуры порошковых частиц и композитов на их основе

#### 2.2.1.1 Определение удельной поверхности частиц

Определение удельной поверхности модификатора проводили по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), основанному на модели полимолекулярной адсорбции нейтрального газа на поверхности твердого тела. Измерения проводили на приборе серии NOVA фирмы Quantachrome. В качестве адсорбата использовался газообразный азот. Порошковые образцы весом 6 - 10 г помещали в стеклянные ячейки, где проводили их дегазацию в вакууме при температуре 60°C в течение 6 часов. Затем ячейку с образцом помещали в измерительную часть анализатора, где при температуре жидкого азота снимали изотерму адсорбции или десорбции при относительных давлениях  $P/P_0$ , где  $P_0$  –

атмосферное давление. Для измерения удельной поверхности по методу БЭТ выбирали точки в диапазоне  $P/P_0$  от 0,05 до 0,3. [46].

### *2.2.1.2 Сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопии*

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был использован в работе для изучения морфологии поверхности исходных частиц активного порошка и их фрагментов после обработки горячим битумом. Получение фрагментов частиц активного порошка шинной резины из резинобитумного композиционного материала проводили путем их отмывки на микрофилт্রে. Небольшое количество резинобитумного композиционного материала наносили на микрофилтър, филтър закрепляли в филтродержателе и промывали (прокачивали) растворитель уайт-спирит через филтър. При электронно-микроскопических исследованиях исходную резиновую крошку или отмытые от битума на микрофилт্রে резиновые фрагменты наклеивали на подложку специальным токопроводящим клеем. Для улучшения стекания заряда с образцов и повышения четкости изображения на поверхность напыляли слой золота 100 – 300 Å. Напыление производили на установке «Fine coat» марки «JFC – 1100» (Япония). Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе «Jeol JSM-35C» (Япония). Разрешающая способность микроскопа – 60 Å. Диапазон увеличения от 10 до 100 тыс. раз.

Структурные исследования дорожного битума проводили при помощи метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT Ntegra Prima (Россия). Для исследования были взяты образцы, предварительно охлажденные до нулевой температуры. Процесс сканирования проводится по полуконтактному методу, когда колеблющийся кончик зонда касается поверхности образца. Так же регистрировали изменение не только амплитуды колебаний кантилевера, но и сдвиг фазы. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, соответствующим был и фазовый сдвиг. Распределение фазового сдвига по поверхности отражает распределение характеристик материала образца. Одним из основных требований для достижения успешных результатов при работе методом АСМ является получение предельно плоских поверхностей исследуемых образцов с низкой шероховатостью. [35, 73]

### *2.2.1.3 Определение дисперсного состава в жидкой среде методом лазерной дифракции*

Лазерная дифракция или малоугловое светорассеяние (Low Angle Laser Light Scattering), на протяжении последних 30 лет стала приоритетным методом определения гранулометрического анализа во многих областях науки и отраслях промышленности.

Данный метод основан на регистрации интенсивности излучения в зависимости от угла рассеяния (индикатриса рассеяния) при прохождении лазерного луча сквозь кювету, в которой находятся частицы исследуемого образца. Величина значения угла рассеивания зависит от индивидуального размера частиц, их оптических характеристик и длины волны лазера [61, 62, 119, 127].

Расчет распределения частиц по размерам по полученному распределению индикатрисы рассеяния (деконволюция) производится на основании оптической модели: теория рассеяния света Ми или приближения Фраунгофера, которое является частным случаем теории Ми.

Определение дисперсного состава методом лазерной дифракции проводили в жидкой среде на анализаторе размеров частиц Fritsch Analysette 22 Microtec plus («Fritsch», Германия), разрешающая способность которого лежит в диапазоне 0,08-2000 мкм.

Для проведения исследования в бюкс засыпали образец активного порошка в количестве ~2 г, затем для улучшения смачиваемости водой с помощью пипетки добавлялись 2-3 капли ПАВ Dusazin 901, идущего в комплекте с прибором. Смесь тщательно перемешивали и заливали водой в количестве 50 мл.

Полученную суспензию вносили в замкнутый контур с циркулирующей водой, где с помощью ультразвука разрушались агломераты, и происходил анализ частиц. После завершения измерения замкнутый контур автоматически промывался и заполнялся водой.

Управление прибором, регистрация и анализ результатов осуществляли с помощью специально разработанного программного обеспечения Fritsch MaS control («Fritsch», Германия). Полученные результаты усредняли по 5 измерениям.

### *2.2.2 Методы исследования реологических свойств битума и композитов, полученных на его основе*

Реологические модели позволяют получить необходимую информацию об изменениях внутренней структуры реального тела под нагрузкой. [48] В данной работе все исследования реологических характеристик проводили на реометре динамического

сдвига SmartPave серии MCR 302 (Anton Paar GmbH, Австрия), который рекомендует система Суперпейв. Сдвиговые деформации на данном приборе осуществляются с помощью высокоточных воздушных подшипников со встроенным запатентованным датчиком для измерения нормальных сил. Равномерный нагрев образца обеспечивается наличием активного кожуха на элементах Пельтье, в котором образец нагревается сухим способом. Данный реометр может работать в широком диапазоне постоянных и динамических тестов, как в режиме контролируемого напряжения, так и в режиме контроля скорости сдвига.

В работе проводили как ротационные, так и осцилляционные тесты.

В качестве измерительной системы была выбрана система плита-плита. Диаметр окружности рабочих поверхностей плиты 25 мм. Устанавливаемый рабочий зазор между плитами 2 мм. Такая величина зазора была выбрана исходя из условия указанного в мануале прибора: значение величины зазора между пластинами должно быть, по меньшей мере, в 4 раза больше максимального размера частиц.

Установка образца для всех испытаний проводится одинаково:

- Нагреваем измерительную систему до необходимой температуры;
- Выполняем установку нулевого зазора;
- Раздвигаем пластины;
- С помощью шпателя выкладываем образец на нижнюю пластину;
- Сближаем пластины до расстояния 2,025 мм;
- Убираем излишки образца при помощи шпателя;
- Сближаем пластины на расстояние, при котором проводится измерение 2 мм;
- Дожидаемся, пока температура измерения станет постоянной. Максимально допустимое отклонение от температуры измерения  $\Delta T = \pm 0,1\text{K}$  ( $^{\circ}\text{C}$ );
- Проводим термостатирование (установление температурного равновесия) образца при температуре измерения 10 мин;
- Начинаем испытание.

Течение между двумя параллельными плоскостями в ротационных реометрах показано на рис 2.1. В этом случае одна из рабочих поверхностей неподвижна, а другая вращается.



Рис. 2.1 Модель течения, осуществляемая в динамическом сдвиговом реометре.

Основным исследованием битумных вяжущих на динамическом сдвиговом реометре является определение их динамического (комплексного) модуля сдвига ( $G^*$ ) и фазового угла ( $\delta$ ). Комплексный модуль сдвига является показателем жесткости или сопротивления битумного вяжущего в условиях его деформации под нагрузкой. Комплексный модуль, а также фазовый угол (или сдвиг по фазе) характеризуют сопротивление битумного вяжущего в процессе его деформирования сдвигом в линейной вязкоупругой области. Комплексный модуль и фазовый угол используют при расчете критериев, определяющих эксплуатационные свойства вяжущего.

Испытания на реометре динамического сдвига проводят в соответствии с ASTM D7175-15 [64]. В процессе испытания одна из параллельных поверхностей осциллирует по отношению к другой поверхности при заданных частотах и амплитудах углового отклонения (или крутящего момента). Требуемая амплитуда зависит от величины комплексного модуля сдвига испытуемого битумного вяжущего. Требуемые амплитуды должны быть подобраны так, чтобы для большинства битумных вяжущих определяемая величина находилась в области линейного режима. Осциллирующие частоты нагружения, могут колебаться в интервале от 1 до 160 рад/с. Тестирование согласно спецификации, выполняется при тестовой частоте 10 рад/с. Комплексный модуль ( $G^*$ ) и фазовый угол ( $\delta$ ) рассчитываются автоматически как часть работы реометра, используя соответствующую компьютерную программу, входящую в комплект поставки.

#### *2.2.2.1 Исследование температур пластичности битумного вяжущего*

Согласно Стратегической Программе Исследования Автомагистралей, получение верхней температуры пластичности битумного материала позволяет оценить его применимость в жарких климатических условиях при стандартной скорости движения (90 км/ч). Данное испытание проводят на реометре динамического сдвига со скоростью нагрузки 10 рад/с (1,59 Гц), что соответствует скорости транспортного потока 90 км/ч.[62].



В первый год после укладки дорожного покрытия его эксплуатация при высоких температурах (выше 46°C) приводит к образованию колеи, поэтому необходимо определить верхнюю температуру пластичности, при которой битумный материал будет обладать высокой сдвигоустойчивостью. Сдвигоустойчивость характеризуется отношением модуля сдвига  $G^*$  и фазового угла ( $|G^*|/\sin\delta$ ). При определении параметра  $|G^*|/\sin\delta$ , выбираемого разработчиками системы Суперпейв, для составления технических требований, сам процесс колееобразования рассматривался как явление, обусловленное напряжением и циклическим нагрузками. При каждом цикле нагрузки возникает работа внешней силы, которая приводит к деформации поверхности дорожного покрытия из асфальтобетонной смеси. Процесс этот бывает обратимым, и тогда происходит упругое восстановление поверхности после деформации, а бывает необратимым, и тогда происходит разрушение под действием остаточной деформации и тепла. Чтобы минимизировать остаточную деформацию (колеобразование), следует уменьшить величину энергии, рассеиваемой при каждом цикле транспортной нагрузки ( $W_i$ ). Математически, энергия, рассеиваемая за цикл нагрузки в условиях постоянного напряжения, обратно пропорциональна параметру  $G^*/\sin\delta$  (1):

$$W_i = \pi \tau_i \gamma_i \sin \delta = \pi \tau_i \frac{\tau_i}{G^*} \sin \delta = \pi \tau_i^2 \left( \frac{1}{\frac{G^*}{\sin \delta}} \right) \quad (1)$$

где  $W_i$  – энергия, рассеиваемая (диссипируемая) за цикл нагрузки;

$\tau_i$  - напряжение сдвига;

$\gamma_i$  - деформация сдвига;

$\delta$  - фазовый угол;

$G^*$  - комплексный модуль

Уменьшение  $W_i$  может быть достигнуто или за счет повышения значения  $G^*$  и (или) уменьшения значения фазового угла ( $\delta$ ). Именно поэтому параметр  $G^*/\sin\delta$  был выбран для спецификации битумного вяжущего.

При проведении испытания на несостаренных и RTFO-состаренных образцах оценивают изменение параметра  $|G^*|/\sin\delta$ . За верхнюю температуру пластичности принимают ту температуру, при которой, для несостаренных битумных материалов, показатель  $|G^*|/\sin\delta \geq 1,0$  кПа = 1000 Па, а для RTFO-состаренных  $|G^*|/\sin\delta \geq 2,2$  кПа = 2200 Па. Каждый из этих допускаемых пределов был установлен в США, в процессе разработки системы Суперпейв по согласованию с Рабочей группой специалистов по битумным вяжущим при Федеральном управлении автомобильных дорог. В эту группу

входили специалисты дорожники, из проектных агентств и из научных сообществ. Эта группа впервые установила нижний предел в 1 кПа для исходных битумных вяжущих. Это было сделано на основании стандартных данных по вязкости для дорожных битумов при температуре 60°C. Считалось, что такая рабочая температура дорожного покрытия является типичной для районов США с умеренным климатом, где распространено применение битума AC-10 (вязкость 1000 пуаз). Для такого вяжущего при испытании при частоте 10 рад/с значения  $|G^*|/\sin\delta$  приближаются к 1 кПа.

Предел в 2,2 кПа для значения  $|G^*|/\sin\delta$  битумного материала, состаренного по методу RTFO был установлен, исходя из значения 1кПа для исходного битумного вяжущего, так как, как правило, коэффициент старения (вязкость после RTFO/вязкость до RTFO) для битумных вяжущих находится в пределах от 2 до 2,5. Другими словами, битумные вяжущие после старения становились в 2-2,5 раза жестче. Поэтому среднее значение диапазона 2,2 использовали для установления предела в 2,2 кПа для битумных вяжущих, состаренных по методу RTFO.

Процедуру определения верхней температуры пластичности для несостаренных образцов начинают со стартовой температуры 46°C, измеряя  $|G^*|/\sin\delta$ . Далее, поднимая температуру на 6°C повторяют испытание. Цикл повторяют до тех пор, пока при одной температуре условие  $|G^*|/\sin\delta \geq 1,0$  кПа выполняется, а при следующей – нет. Максимальную температуру, при которой образец прошел испытание принимают за верхнюю температуру пластичности битумного вяжущего. За стартовую температуру для RTFO-состаренных битумных вяжущих принимают температуру, полученную по результатам испытания не состаренного битумного вяжущего. За верхнюю температуру пластичности RTFO-состаренного битумного материала принимают ту температуру, при которой  $|G^*|/\sin\delta \geq 2,2$  кПа = 2200 Па.

Во второй и последующие годы эксплуатации дорожного полотна при средних температурах (4 – 40°C) покрытие подвержено образованию усталостных трещин. Поэтому необходимо определить среднюю температуру пластичности битумного материала, при которой он все еще обладает упругими свойствами ( $|G^*| \cdot \sin \delta \geq 5\text{МПа} = 5000\text{кПа}$ ). Поскольку усталостное растрескивание свойственно покрытиям, которые эксплуатируются уже более года, определение средней температуры пластичности проводят на PAV-состаренном битумном материала.

Процедуру определения средней температуры пластичности начинаю со стартовой температуры, которую выбирают исходя из верхней температуры пластичности для RTFO-состаренного вяжущего. Так, например, если верхняя температура пластичности RTFO-состаренного битумного вяжущего составила 76°C, то стартовая температура для испытания PAV-состаренного битумного вяжущего составит 31°C или, если верхняя температура пластичности RTFO-состаренного битумного вяжущего составила 82°C, то

стартовая температура для испытания PAV-состаренного битумного вяжущего составит 34°C. Для испытания PAV-состаренных образцов каждый последующий цикл повторяют с уменьшением температуры испытания на 3°C. Цикл повторяют до тех пор, пока при одной температуре условие  $|G^*| \cdot \sin \delta \geq 5 \text{ МПа} = 5000 \text{ кПа}$  выполняется, а при следующей – нет. Максимальная температура, при которой образец прошел испытание принимается за среднюю температуру пластичности битумного вяжущего. [64]

### *2.2.2.2 Исследование линейной вязкоупругой деформации*

Осцилляционные тесты проводят в диапазоне линейных вязкоупругих деформаций (Linear ViscoElastic LVE), воздействие которых на образец не приводит к его разрушению. Измерения за пределами LVE диапазона интерпретировать достаточно сложно, и кроме того они плохо воспроизводимы, так как даже небольшие колебания нагрузки вызывают значительные изменения в структуре образца. Для определения линейного диапазона вязкоупругих свойств строят зависимость модуля накопления ( $G'$ ), отвечающего за эластическую составляющую, от деформации. Далее, в соответствии с формулами для расчета, приведенными в ASTM D7175–15, рассчитывают линейную вязкоупругую деформацию.[64]

### *2.2.2.3 Исследование воздействия множественных циклов напряжения и упругого восстановления*

Метод тестирования ползучести под действием множественных циклов напряжения и упругого восстановления (MSCR-тест) используют при определении наличия эластической компоненты величины ползучести битумного вяжущего, подвергнутого сдвигу с последующим восстановлением при двух уровнях напряжения и при заданной температуре. Испытания проводят на RTFO-состаренных образцах битумного вяжущего, при температуре, которая соответствует верхней температуре пластичности данного вяжущего. В ходе проведения теста образец нагружают в течение 1 сек, затем нагрузку снимают, и образец восстанавливается в течение 9 сек. Десять циклов ползучести – восстановление сначала проводят при напряжении ползучести 0,1 кПа, затем следует 10 циклов при напряжении ползучести 3,2 кПа, что соответствует проезду легкового и грузового транспорта соответственно. Для каждого из 20 циклов фиксируют: изначальную величину вытяжки при начале процесса ползучести для каждого цикла, и величину вытяжки в конце процесса ползучести (т.е. по истечении 1,0 сек) каждого цикла. Далее, исходя из полученных данных, в соответствии с формулами для расчета, приведенными в ASTM D7405-15, рассчитывают средний процент обратной и

необратимой деформации при ползучести битумного вяжущего при уровнях напряжения 0,1 кПа и 3,2 кПа. [65].

В качестве количественной характеристики оценки ползучести выступает значение остаточной податливости ползучести за 10 циклов при нагрузке 3200 Па –  $J_{nr3200}$  (кПа<sup>-1</sup>) (2):

$$J_{nr3200} = \frac{\text{Средняя за 10 циклов невосстановленная деформация ползучести в \%}}{\text{Приложенная нагрузка=3,2 кПа} * 100\%} \quad (2)$$

Чем больше значение  $J_{nr3200}$ , тем выше вероятность образования остаточной деформации в виде колеи при эксплуатации вяжущего в летний период в определенной климатической зоне. В таблице 2.5 приведены максимальные значения параметра  $J_{nr3200}$  для битумов, которые могут применяться в покрытиях, рассчитанных на определенный трафик движения. Эти данные были получены Американским департаментом транспорта в результате многолетних статистических сопоставлений значений  $J_{nr3200}$  для битума и колеи покрытия как на дорогах, так и лабораторных образцов.

Таблица 2.5 Интервалы значений параметра  $J_{nr3200}$

Обозначение	Тип движения	Интенсивность движения (за 20 лет), млн. осей	$J_{nr3200}$ (Па <sup>-1</sup> )
S	Стандартное	менее 3	< 4,0
H	Тяжелое	3 - 10	< 2,0
V	Очень тяжелое	10 - 30	< 1,0
E	Экстремальное	более 30	< 0,5

#### 2.2.2.4 Реологические модели

Все битумные вяжущие при достаточно низких температурах переходят в стеклообразное состояние, а при высоких температурах ведут себя подобно жидкостям. Однако переход из стеклообразного состояния в жидкое, и наоборот, отличается для разного типа битумных вяжущих. Для описания вязкоупругих свойств битумных вяжущих реологические данные должны быть представлены в удобной форме. Наиболее распространенной формой представления данных являются:

- Изотермическое уравнение или кривая – описывает поведение системы при постоянной температуре. Кривые комплексного модуля ( $G^*$ ) и фазового угла ( $\delta$ ) в зависимости от частоты при постоянной температуре являются изотермами.
- Мастер кривая – кривая, полученная путем ручного перестроения изотерм комплексного модуля ( $G^*$ ) и фазового угла ( $\delta$ ) в зависимости от частоты при различных температурах в плавную кривую в широком диапазоне частот. Фактор сдвига определяют по уравнению Вильямса-Ланделла-Ферри (WLF).

Разрывы в гладкости мастер кривой указывают на наличие структурных изменений с изменением температуры.

- Черная диаграмма – это график, описывающий изменение комплексного модуля ( $G^*$ ) по сравнению с фазовым углом ( $\delta$ ) построенный по данным изотермической кривой. Поскольку частота, температура и реологические характеристики включены в данный график, нет необходимости построения мастер кривой. Гладкая кривая черной диаграммы служит полезным индикатором изменения структуры битумного вяжущего, также указывая на наличие модификаторов в дорожном битуме.

Реологические данные получают в широком диапазоне частот от 0,01 до 100 Гц для 8 температур (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80°C) и строят график зависимости комплексного модуля ( $G^*$ ) от фазового угла ( $\delta$ ) – черную диаграмму.

#### *2.2.2.5 Исследование усталостного растрескивания*

Усталость асфальтобетонного покрытия представляет собой сетку трещин на поверхности дорожного полотна непосредственно в местах прохода колеса автомобиля, которая образуется из-за большого количества постоянно повторяющихся нагружений. Разрастающиеся усталостные трещины позволяют воде проникать в нижние слои дорожного покрытия, тем самым ослабляя его. Именно поэтому были разработаны лабораторные методы для определения усталостной выносливости дорожного полотна.

Битумное вяжущее играет важную роль в усталостных явлениях дорожных покрытий. Большинство трещин в композите битум – каменный материал движется, как правило, через битумную пленку, а не через каменный наполнитель. Для анализа усталостного растрескивания и предсказания долговечности дорожного покрытия наиболее подходящим является диапазон рабочих температур от 10 до 40°C. В настоящее время различают усталостные повреждения, которые образуются при малом и большом количестве циклов. При малоцикловой усталости материалы подвергаются циклической нагрузке с большими амплитудами напряжений или деформаций. В случае противоположном малоцикловой усталости повреждение наблюдается при более высоком числе циклов с более низкой амплитудой напряжений или деформаций. В зависимости от типа материала, подвергнутого такой циклической нагрузки пластическая деформация может происходить как на мезо-, так и на микроуровне.

Усталостные повреждения при малом количестве циклов определяют с помощью линейной амплитудной развертки (Linear Amplitude Sweep Test – LAS). Тест выполняется

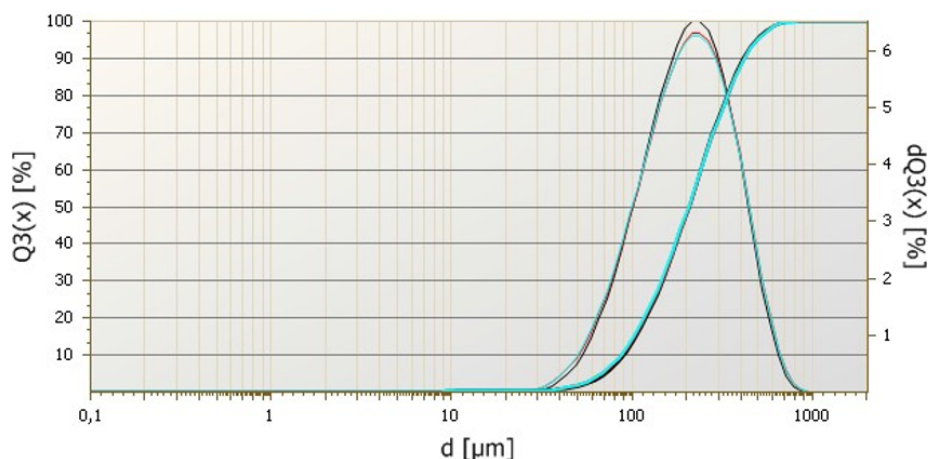
с использованием реометра динамического сдвига в режиме контролируемой деформации и частоте нагружения. Испытание проводят на подверженных PAV-старению образцах битумных вяжущих. Температура испытания может варьироваться от 10 до 40 °С в зависимости от типа битумного материала. Линейная амплитудная развертка представляет собой развертку по частоте и по деформации. Для развертки по частоте испытание проводят 100 циклов при постоянной деформации 0,1% в диапазоне частот 0,1 – 30 Гц, которые возрастают линейно, для того чтобы определить линейный диапазон вязкоупругих свойств. Для каждого значения частоты фиксируют динамический модуль и фазовый угол. Каждый шаг развертки по деформации состоит из 100 циклов при постоянной частоте 10 Гц. Деформация, при которой проводят испытание, увеличивается с каждым шагом на 1% в диапазоне от 1 до 30 %. По полученным результатам строят график зависимости напряжения от деформации и рассчитывают количество до разрушения при том или ином уровне деформации. [56, 81]

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО ПОРОШКА ДИСКРЕТНО ДЕВУЛКАНИЗОВАННОЙ РЕЗИНЫ**

#### **3.1 Исследование дисперсного состава активного порошка дискретнодевулканизованной резины**

Оценку фракционного состава активного порошка дискретнодевулканизованной резины (АПДДР) проводили методом лазерной дифракции на приборе FRITTSCH ANALYSETTE-22 Microtec plus.

Условия процесса ВСИ не позволяют получать частицы резинового порошка одинакового размера. Получаемый в диспергаторе активный порошок дискретнодевулканизованной резины является полидисперсным продуктом. Установлено, что полидисперсность активного порошка характеризуется представленным на рис. 3.1 распределением частиц по размерам. Анализ фракционного состава активного порошка выявил, что размер его частиц варьируется от 10 до 800 мкм. Максимум кривой отвечает размеру частиц в 220 мкм. Частиц активного порошка с размером более 500 мкм около 5%, предположительно, эта фракция не была подвергнута воздействию высокотемпературного сдвигового измельчения в диспергаторе. Содержание фракции менее 300 мкм составляет около 80%.



<u>Size</u>	<u>Freq</u>	<u>VarCoeff</u>	<u>M3041</u>	<u>M3042</u>	<u>M3043</u>
20	0,4	7,2	0,4	0,4	0,3
25	0,4	6,6	0,4	0,4	0,4
32	0,5	1,3	0,5	0,5	0,5
<b>45</b>	<b>1,2</b>	<b>10</b>	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>
63	3,9	8,1	3,4	4	4,2
90	10,7	4,7	10,1	10,9	11,2
<b>125</b>	<b>22,5</b>	<b>2,3</b>	<b>21,8</b>	<b>22,6</b>	<b>23</b>
180	41,8	0,7	41,5	41,8	42,2
250	62,7	0,3	62,9	62,5	62,8
<b>355</b>	<b>82,8</b>	<b>0,4</b>	<b>83,3</b>	<b>82,5</b>	<b>82,7</b>
500	95,5	0,3	95,8	95,3	95,3
710	99,6	0	99,7	99,6	99,6
1 000	100	0	100	100	100

Рис. 3.1 Кривая распределения частиц по размерам нефракционированного образца АПДДР.

### 3.2 Исследование удельной поверхности частиц резиновой крошки по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)

Исследование удельной поверхности частиц резинового порошка по методу БЭТ осуществляли в среде инертного газа – азота. Количество адсорбированных молекул азота на единицу площади, в силу их химической инертности, практически не зависит ни от поверхностного окисления образца, ни от наличия микропор. При наличии пор в образце, азот проникает в поры и, в результате, измерения дают общее значение площади с учетом пористости образца.

В Таблице 3.1 представлены результаты измерения удельной поверхности резиновой крошки АПДДР, которая была рассеяна, методом механического вибрационного просева на установке компании FRITSCH ANALYSETTE-3 SPARTAN, на фракции  $d > 0,63 \text{ мм}$ ;  $0,315 < d < 0,63 \text{ мм}$ ;  $d < 0,315 \text{ мм}$ .

Из полученных результатов видно, что измельчение шинной резины методом высокотемпературного сдвигового измельчения в роторных диспергаторах позволяет получить резиновые порошки, удельная поверхность которых ( $S = 0,502 \text{ м}^2/\text{г}$ ) достаточно



высокая и существенно превышает удельную поверхность резиновых порошков, полученных измельчением при температуре окружающей среды ( $S=0,313\text{ м}^2/\text{г}$ ).

Исследование фракций АПДДР показало, что крупная ( $d>0,63\text{ мм}$ ) и средняя ( $0,315<d<0,63\text{ мм}$ ) фракции имеют отличающуюся в пределах ошибки удельную поверхность  $S=0,473\text{ м}^2/\text{г}$  и  $S=0,514\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. С учетом дисперсного состава, полученного по методу лазерной дифракции, можно сказать, что именно частицы малого размера обуславливают такую величину удельной поверхности. Наибольшая величина удельной поверхности  $S=0,531\text{ м}^2/\text{г}$  у мелкой фракции АПДДР ( $d<0,315\text{ мм}$ ), что вполне естественно.

*Таблица 3.1 Площадь удельной поверхности частиц АПДДР*

<b>Размер частиц, мм</b>	<b>Площадь ВЭТ multi, м<sup>2</sup>/г</b>
Не фракционированный	0,502
$d>0,63$	0,473
$0,315<d<0,63$	0,514
$d<0,315$	0,531

### 3.3 Исследование структуры активного порошка

Методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии были исследованы образцы резиновой крошки полученной методом ВСИ (АПДДР).

На микрофотографиях СЭМ рис. 3.2 представлены частицы активного порошка. Было выявлено, что поверхность частиц резиновой крошки, полученных методом ВСИ, главным образом, развитая, отличается разнообразием форм и размеров агломератов АПДДР. Однако, в целом, можно сказать, что частица АПДДР представлены силуэтами неправильной (зачастую удлиненной) формы с ярко выраженной барашковой структурой. Все эти частицы отличаются достаточно высокой структурной однородностью. [15, 101]

Анализ полученных фотографий свидетельствует о наличии сложной организации структуры частиц АПДДР, которая подобно структуре цветной капусты, и позволяет сделать предположение, что частица АПДДР представляют собой агломераты, средние размеры которых 5-20 мкм.

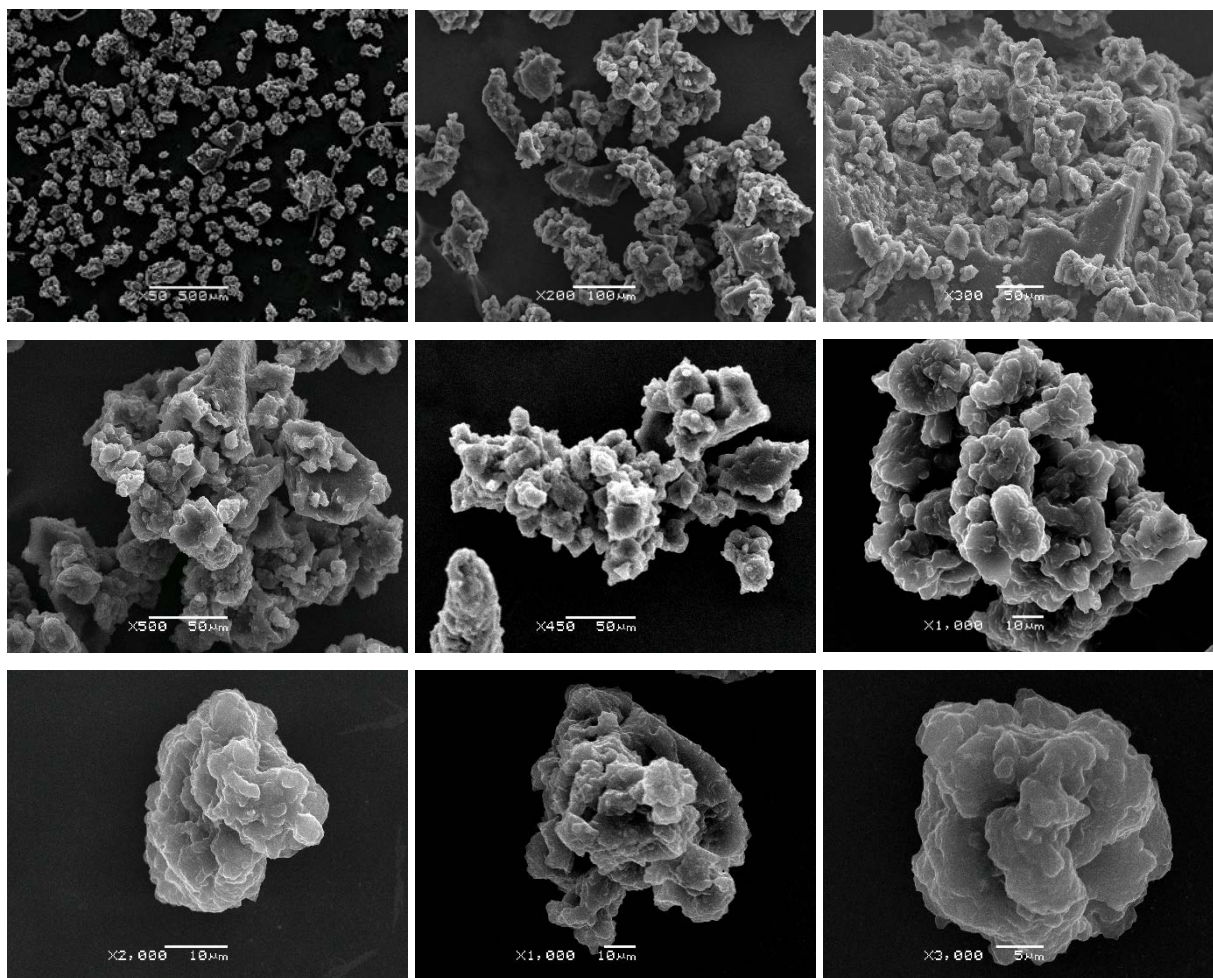
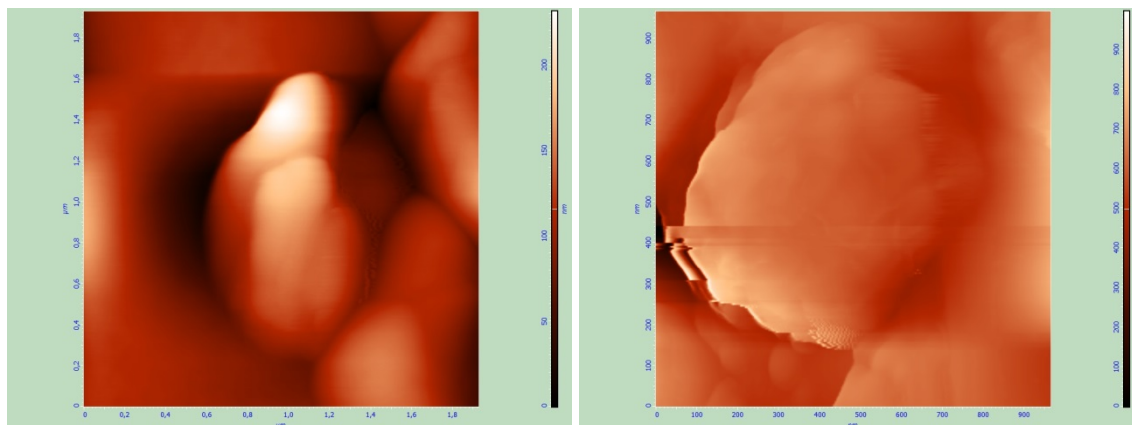


Рис. 3.2 Электронные микрофотографии частиц резиновой крошки АПДР полученной методом ВСИ.

Представленные выше результаты подтверждаются данными атомно-силовой микроскопии. Исследование поверхности частиц активного порошка методом АСМ проводили в полу-контактном режиме.

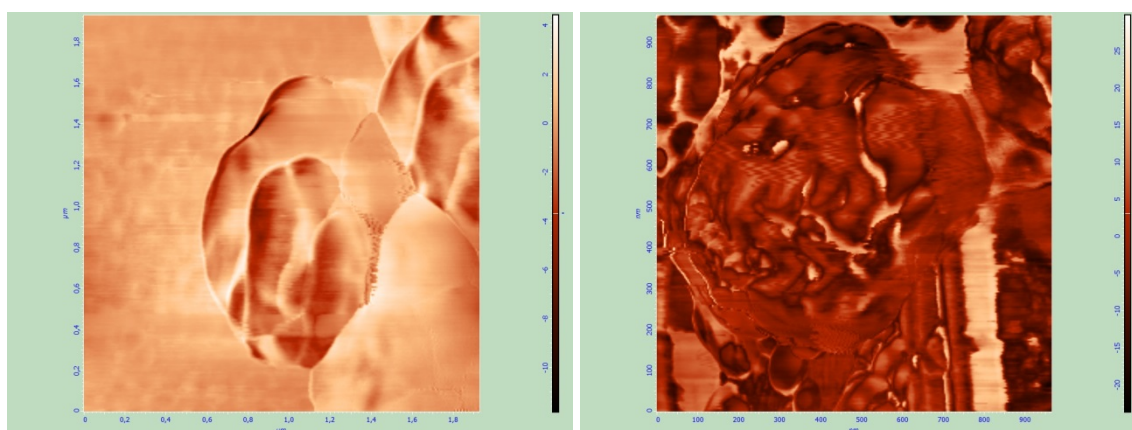
На рис. 3.3 и 3.4 приведены микрофотографии, рельефа участка поверхности частицы АПДР с характерными образованиями порядка 0,5 – 1 мкм. [15, 101]



а) б)

Рис. 3.3 АСМ изображение рельефа участков поверхности АПДДР после вычитания фона.

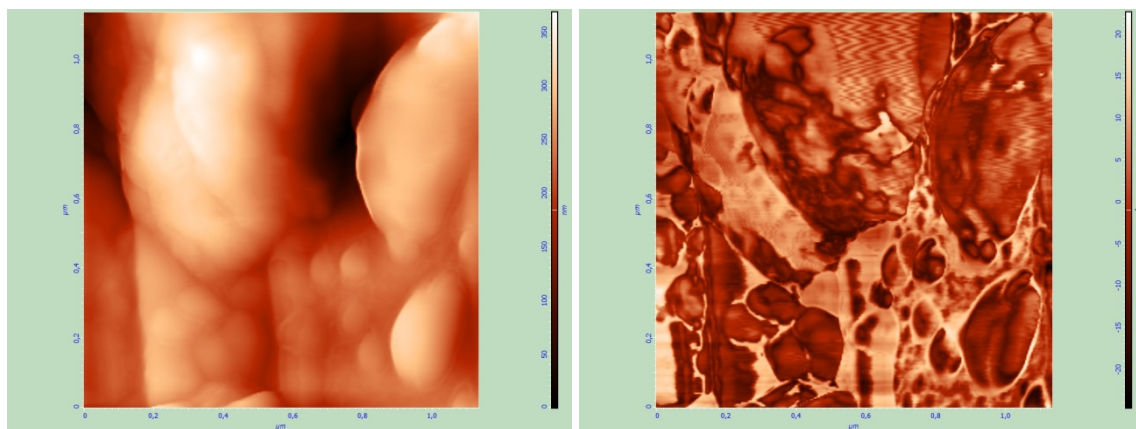
Образования с такими характерными размерами, обладают как достаточно однородной фазовой структурой (рис. 3.4 а), соответствующий поверхности рис. 3.3 а), так и обладающие резкой неоднородностью фазовой структуры (рис. 3.4 б, соответствующий поверхности рис. 3.3 б). Здесь основная фазовая неоднородность идет по областям порядка 600-700 нм с более мелким включениями.



а) б)

Рис. 3.4 АСМ изображение фазовой неоднородности участков поверхности АПДДР представленных на рис. 3.3 по методу отображения фаз.

Еще одна пара АСМ изображений участка рельефа поверхности частицы АПДДР, где проявлены рельефные образования размером порядка 50-100 нм и, соответственно, фазового контраста приведена на рис. 3.5.



а)

б)

Рис. 3.5 АСМ изображение рельефа участка поверхности АПДДР после вычитания фона (а) и по методу отображения фаз (б).

Можно сказать, что этот участок поверхности (рис. 3.5) резиновой частицы подвергался наиболее сильным деформационным воздействиям, образовались области с сильно напряженной структурой. Размер фазовых неоднородностей порядка 50 – 100 нм.

### 3.4 Исследование структуры фрагментов АПДДР, полученных из резинобитумного композиционного материала

На рис. 3.6 представлены микрофотографии фрагментов АПДДР отмытых на микрофильтре от битума. На фильтрах практически не наблюдается резиновых фрагментов более 100 мкм. Видно большое количество микрочастиц менее 5 мкм.

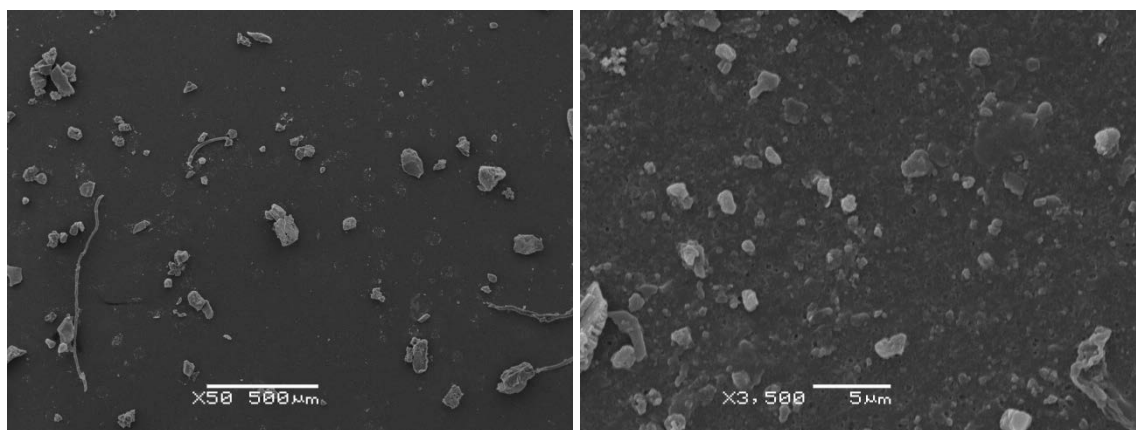


Рис. 3.6 Электронные микрофотографии фрагментов АПДДР отмытых на микрофильтре от битума.

На рис. 3.7 приведена серия микрофотографий фрагментов АПДДР порядка 10 мкм. Видно, что поверхность частицы развита, «изъеденная» битумом. Плотные микрофрагменты в данной частице, в основном, это вытянутые участки с поперечным

размером не более 100 нм и длиной 200 – 300 нм. Скорее всего, это предельный размер частиц, которые могут образоваться при смешении АПДДР с горячим битумом.

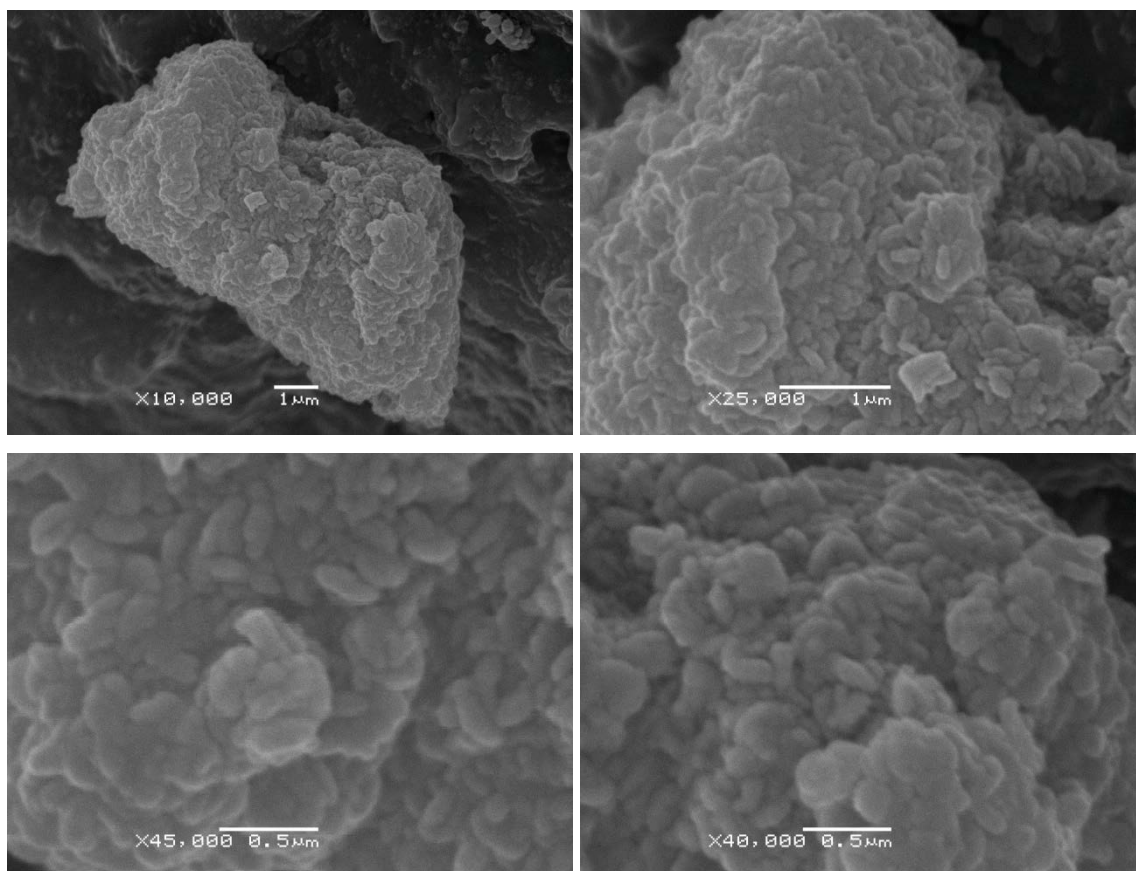


Рис. 3.7 Электронные микрофотографии фрагментов АПДДР отмытых на микрофилтре от битума.

На фильтре можно видеть и более мелкие фрагменты АПДДР, которые состоят из слабосвязанных нано-фрагментов (Рис. 3.8).

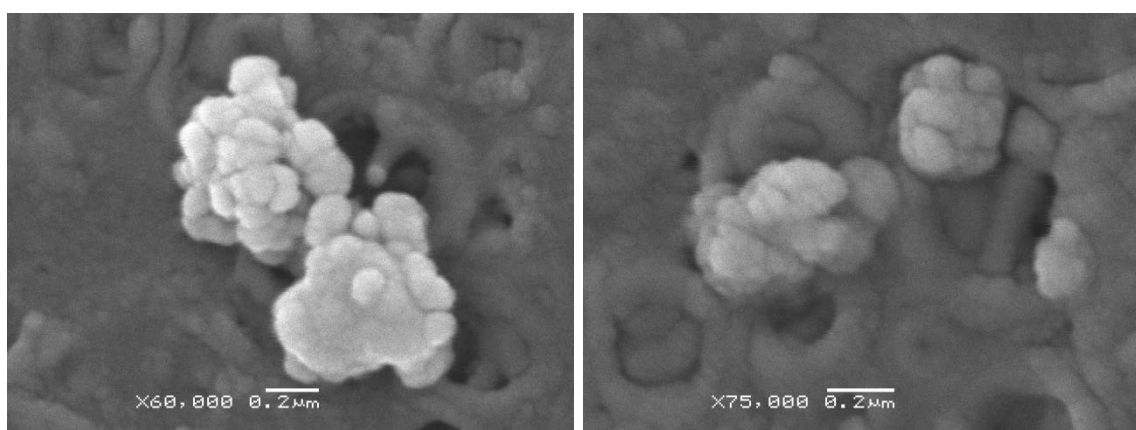


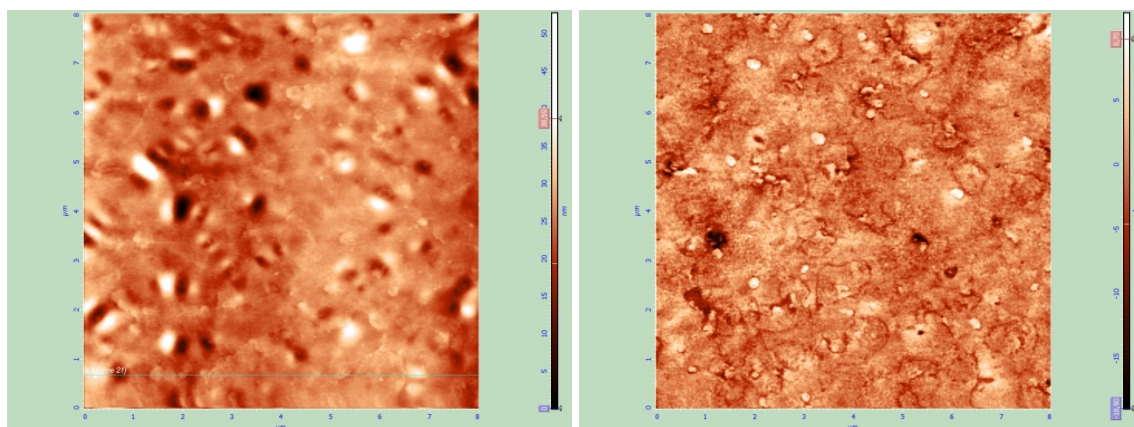
Рис. 3.8 Электронные микрофотографии отмытых на микрофилтре резиновых частиц АПДДР.

На всех микрофотографиях СЭМ фрагментов активного порошка, полученных из резинобитумного композиционного материала видна тонкая структура. Характерные

особенности структуры отмытых на микрофилт্রে частиц АПДДР напоминают структуру исходных частиц АПДДР. Можно предположить, что распад АПДДР в горячем битуме идет по сильнонапряженным фазово неоднородным участкам, которые образовались в частицах АПДДР в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения. [15]

Методами АСМ (измерение рельефа поверхности и по методу отображения фазы) были исследованы образцы тонких пленок резинобитумных композиционных материалов на основе битума и АПДДР.

На рис. 3.9 представлены изображения АСМ, резинобитумного композиционного материала.

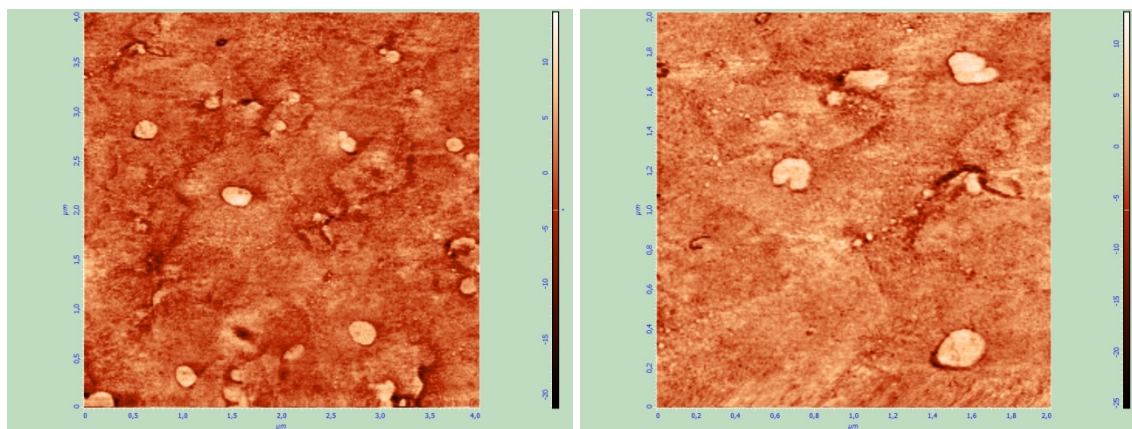


а)

б)

Рис. 3.9 АСМ изображение рельефа участка поверхности резинобитумного композиционного материала, содержащего 10 вес.% АПДДР после вычитания фона (а) и по методу отображения фазы (б).

На рис. 3.9 а) видны так называемые «пчелоподобные» фазы битума, которые слабо проявляются и на изображении фазы рис. 3.9 б). На рис. 3.9 б) ряд светлых пятен с размерами порядка 100 – 200 нм скорее всего можно приписать резиновым частицам. На рис. 3.10 приведено АСМ изображение фазовой структуры в других масштабах, где частицы резины выглядят более наглядно (светлые очерченные пятна). [15]



а)

б)

Рис. 3.10 АСМ изображение рельефа участка поверхности резинобитумного композиционного материала на основе битума и АПДДР после вычитания фона (а) и по методу отображения фазы (б).

Интерпретация данных атомно-силовой микроскопии достаточно сложна, однако проведенные эксперименты позволяют утверждать, что в горячем битуме происходит распад частиц АПДДР вплоть до размеров 100 – 500 нм.

## Заключение

Исследования, описанные в данной главе, показали, что метод высокотемпературного сдвигового измельчения шинной резины позволяет получить высокодисперсный резиновый порошок с уникальной поверхностью – активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР).

Установлено, что фракционный состав активного порошка дискретно девулканизованной резины варьируется от 10 до 800 мкм, при этом содержание частиц с размером 300 мкм достигает 80%.

Каждая порошковая частица АПДДР обладает уникальной рыхлой структурой и состоит из большого числа резиновых фрагментов размером от 3 до 20 мкм, связанных между собой молекулярными тяжами. При этом практически любой резиновый фрагмент имеет очень развитую поверхность и, по-видимому, также неоднороден на уровне 30 – 100 мкм. Именно этим объясняется высокая удельная поверхность АПДДР.

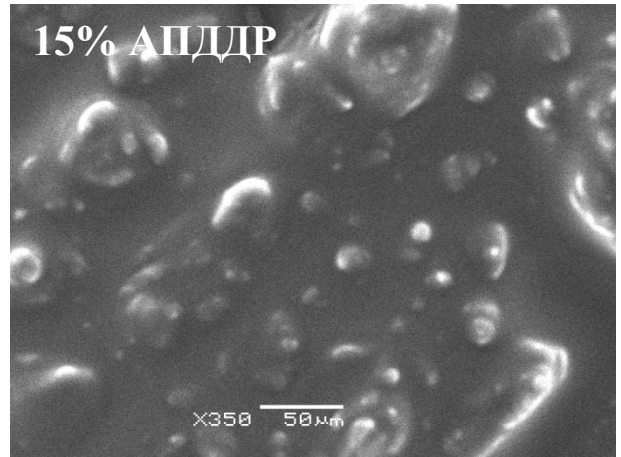
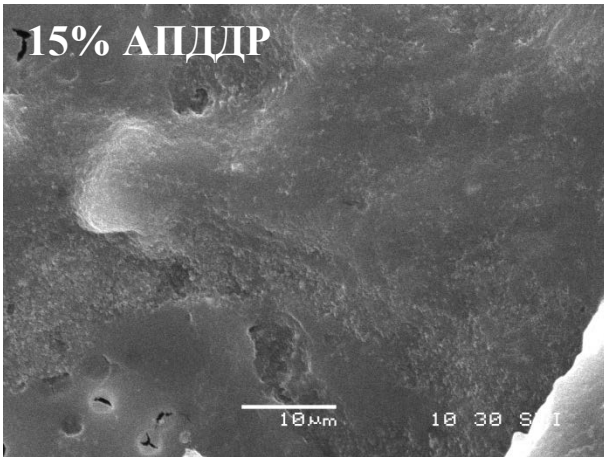
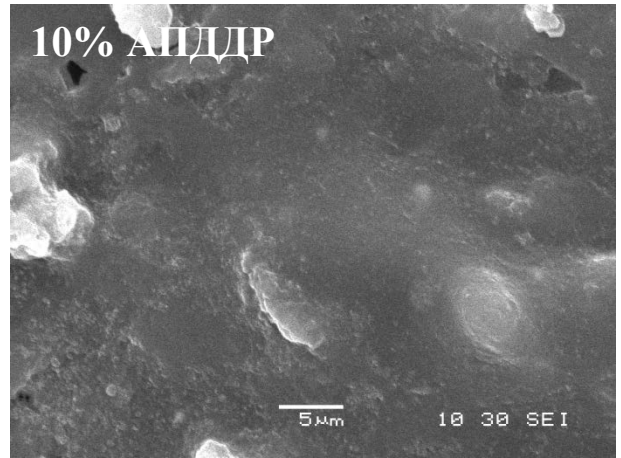
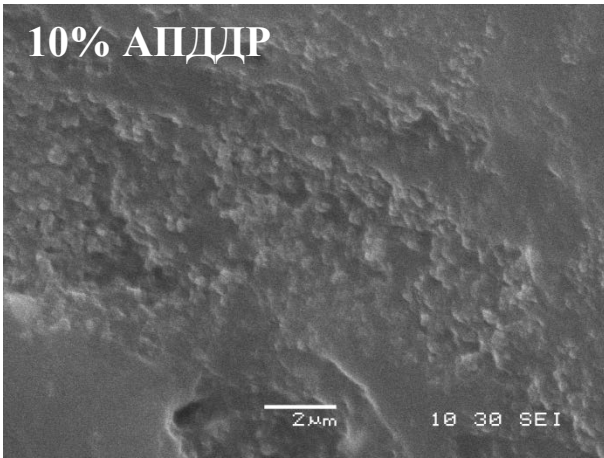
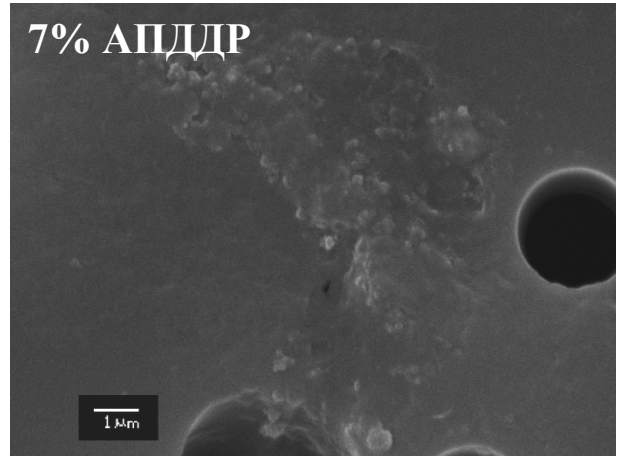
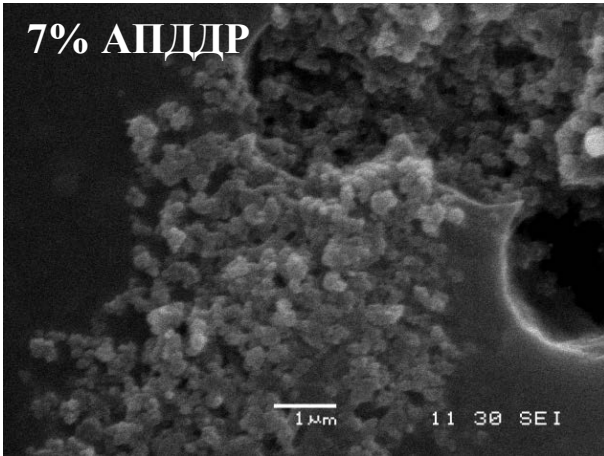
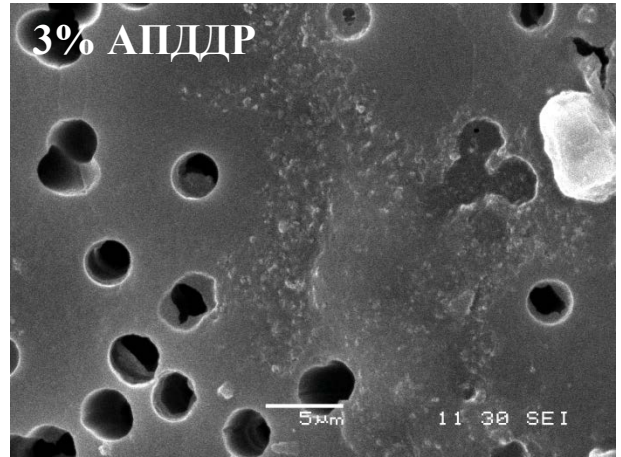
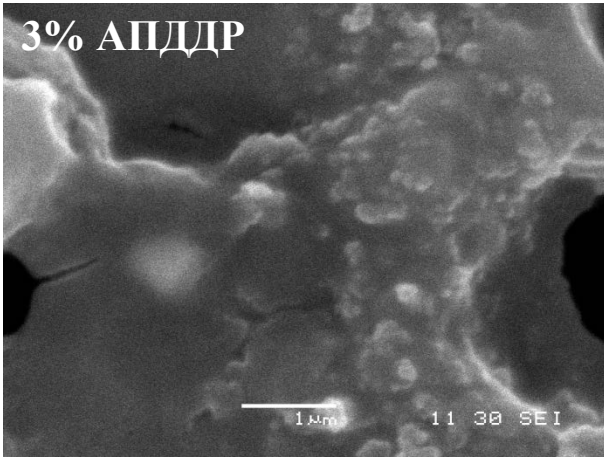
Быстрый распад частиц АПДДР на микро и нано размерные фрагменты, обусловлен тем, что при попадании в горячий битум порошковые частицы АПДДР активно сорбируя его, начинают равномерно набухать и это приводит к ослаблению связи между резиновыми фрагментами. В результате происходит быстрый распад частиц АПДДР на фрагменты с размером 1 – 10 мкм, а затем на еще более мелкие фрагменты, вплоть до 40 нм.

## **ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР**

Процесс структурирования композиционного материала на основе битума и АПДДР проходит во время производства асфальтобетонного покрытия. Для того чтобы рассмотреть структурирование резинобитумного композиционного материала в лабораторных условиях, образцы, приготовленные в соответствии с п. 2.1.9, содержащие разное количество АПДДР (от 3 до 18 вес.%) для имитации процессов производства асфальтобетонного покрытия были состарены в соответствии с RTFO-старением.

Быстрый распад частиц активного порошка шинной резины при попадании в горячий битум, обусловлен их уникальной, высоко развитой поверхностью. Из RTFO-состаренных образцов композиционного материала на основе битума и АПДДР, были отмыты от битума на микро фильтре резиновые фрагменты активного порошка. При сравнительном анализе микрофотографий СЭМ свежеприготовленных (рис. 3.3-3.8) и RTFO-состаренных образцов (рис. 4.1), было выявлено, что в процессе кратковременного старения образовались новые достаточно протяженные гелеобразные области, в которые встроены нано- размерные частицы активного резинового порошка. Повышение концентрации активного порошка в резинобитумном композиционном материале привело к увеличению по размерам и плотности подобных гелю областей. Таким образом, можно предполагать, что во время производства асфальтобетонной смеси при температурах 160 – 180 °С происходит структурирование композиционного материала на основе битума и АПДДР, с образованием упругой сетки из нано- и микро- размерных частиц резины, связанных молекулами или группами молекул каучука. [101]





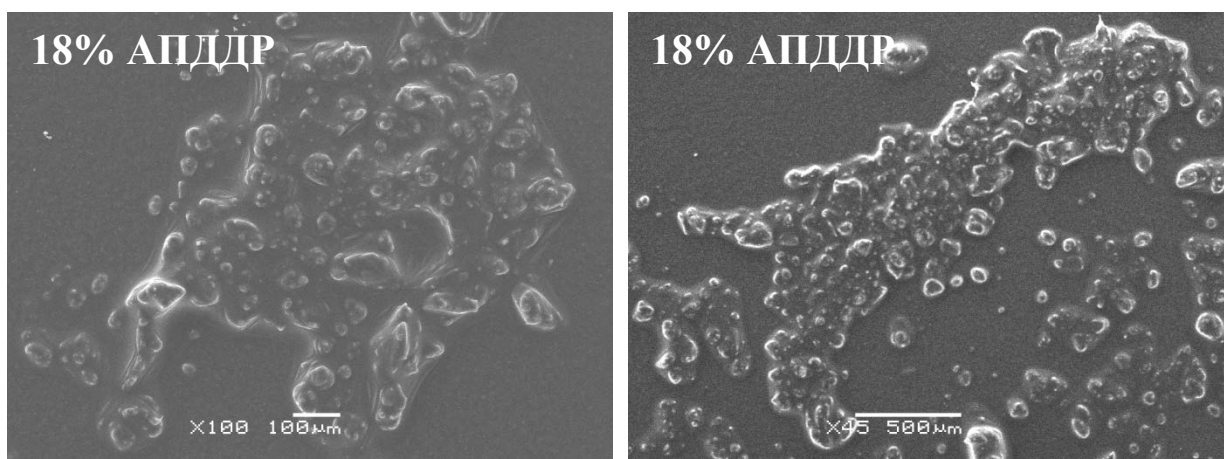


Рис. 4.1 Электронные микрофотографии отмытых на микрофилтре от битума частиц АПДР после RTFO старения. Количество модификатора АПДР от 3 вес.% до 18 вес.%.

Вопрос о том, как долго сохраняется структура в резинобитумном композиционном материале в зависимости от температуры и времени нахождения при ней был решен, с помощью изучения реологических свойств трех групп образцов композиционного материала на основе битума и 15 вес.% АПДР. Метод получения исследуемых образцов подробно описан в п. 2.1.9. Время, в течение которого резинобитумный композиционный материал обладает наиболее высокими реологическими характеристиками, до момента их снижения, мы назвали временем жизни данного композиционного материала.

Для того чтобы симитировать воздействие температур, которые используют при производстве асфальтобетонного покрытия, нами были выбраны температуры 140, 160 и 180 °С. В промышленности асфальтобетонную смесь готовят при температурах 190-170°С, транспортируют при 170-145°С и укладывают дорожное покрытие при 150-135°С.

Контроль скорости образования гелиевых структур и времени жизни резинобитумного композиционного материала проводили с помощью динамики изменения реологических показателей.

Изначально для всех исследуемых образцов определили верхнюю температуру пластичности (рис. 4.2). Для образца, приготовленного при температуре 140°С и выдержанного в течение трех часов при той же температуре в термическом шкафу за время выдержки 30 минут верхняя температура пластичности увеличилась с 88°С до 94°С и в течение последующей выдержки осталась постоянна 94°С (рис. 4.2).

С увеличением времени выдержки температура пластичности резинобитумного композиционного материала на основе битума и АПДР, приготовленного при температуре 160°С, увеличивалась (рис. 4.2). За 30 минут нахождения в термическом

шкафу она изменилась с 94°С до 100°С, последующая выдержка в течение 2,5 часов привела к повышению верхней температуры пластичности еще на 6°С, т.е. со 100°С до 106°С. В то время, как для образца, приготовленного при 180°С верхняя температура пластичности 106°С была достигнута уже за первые 10 минут нахождения в термическом шкафу. Дальнейшая выдержка в термическом шкафу привела к резкому снижению верхней температуры пластичности резинобитумного композита до 76°С (Рис. 4.2).

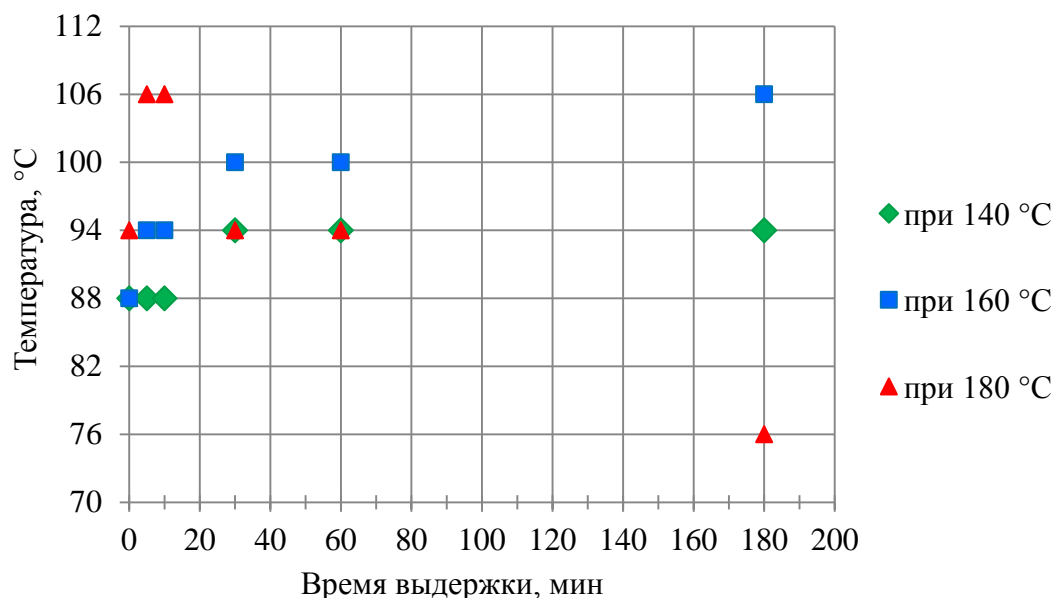


Рис. 4.2 Зависимость верхней температуры пластичности композиционных материалов на основе битума и 15 вес.% АПДПР от температуры приготовления ( $T=140$ , 160 и 180 °С) и времени выдержки (0, 5, 10, 30, 60 и 180 мин.) при ней.

Влияние температуры на модуль накопления и модуль потерь определяли в линейном диапазоне деформаций (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 Предельная вязкоупругая деформация

Время выдержки образцов, мин	Деформация LVE, %		
	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 140 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$
0	1	1	1
5	1	1	1
10	1	1	1
30	1	1	5
60	1	1	5
180	1	1	10

На рис. 4.3 представлены экспериментально полученные значения температуры, при которой  $G' = G''$  ( $\tan \delta = 1$ ). Для образца, приготовленного при температуре 180°С с

увеличением времени выдержки более 30 минут, температура, при которой  $G'=G''$ , резко снижается с 57 до 1 °С. Для образца, приготовленного при температуре 160°С за первые 30 минут выдержки происходит увеличение температуры, при которой  $G'=G''$ , с 23 до 45 °С, при дальнейшей выдержке температура, при которой  $G'=G''$ , увеличивается незначительно с 45 до 47 °С, то есть данное вяжущее через 30 минут выдержки и последующие 2,5 часа остается стабильным. Температура, при которой  $G'=G''$ , для образца, приготовленного при температуре 140°С с увеличением времени выдержки постепенно повышается, за 3 часа выдержки она изменилась с 32 до 44 °С.

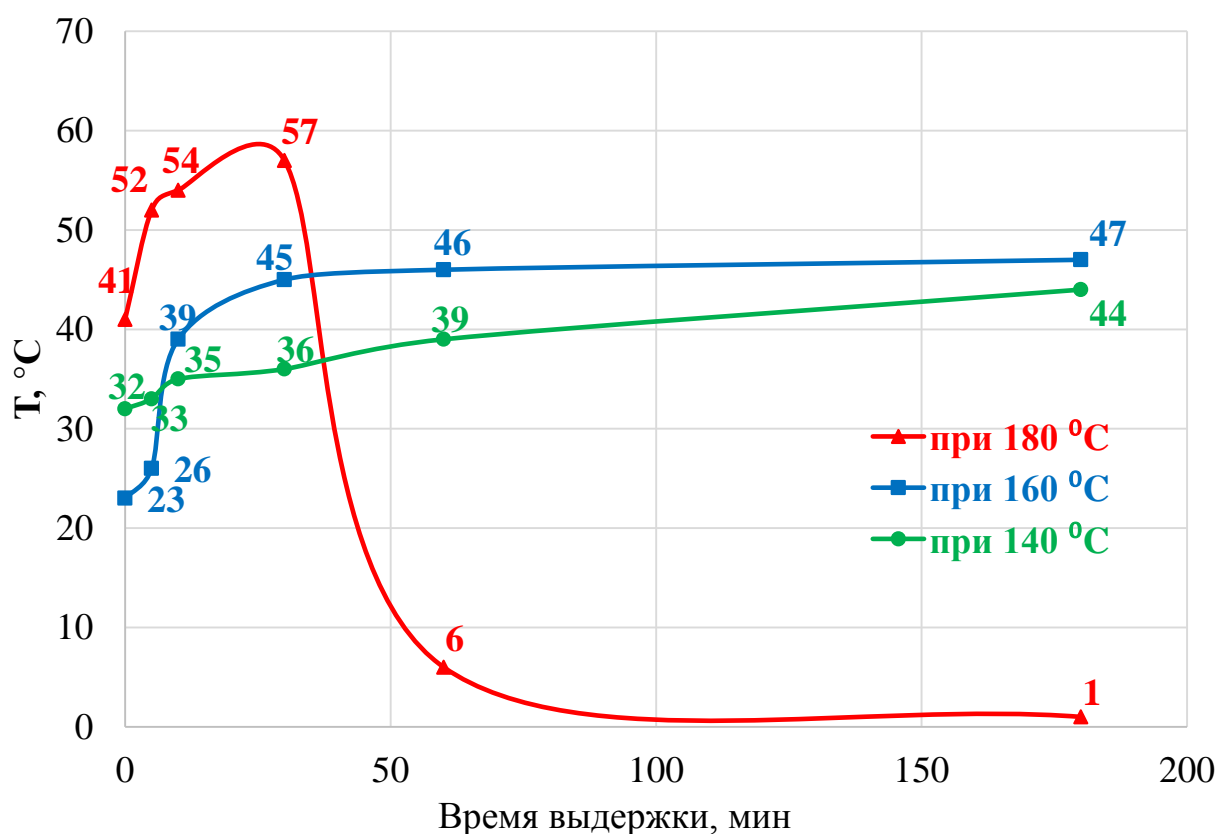


Рис. 4.3 Влияние температуры приготовления и времени выдержки резинобитумных композиционных материалов на температуру, при которой  $G'=G''$  ( $\tan \delta = 1$ ).

Температура приготовления и время выдержки резинобитумного композиционного материала оказали сильное влияние на его способность сопротивляться образованию колеи, которую мы оценили с помощью определения остаточной податливости ползучести при нагрузке 3200 Па –  $J_{nr3200}$ . Определение параметра  $J_{nr3200}$  позволяет оценить эффективность применения вяжущего, с точки зрения образования колеи, при эксплуатации дорог с разной интенсивностью трафика (Таблица 2.5).

На рис. 4.4 представлен график зависимости, полученный при температуре 70°С (жаркая климатическая зона), параметра  $J_{nr3200}$  от времени выдержки композиционных

материалов на основе битума и 15 вес.% АПДДР, приготовленных и выдержанных при трех температурах (140, 160 и 180 °С). Исходя из полученных и представленных на рис. 4.4 результатов видно, что выдержка в течение 3 часов образцов, полученных при 140 и 160 °С, приводит к постепенному снижению значения параметра  $J_{nr3200}$ , что указывает на постепенный до распад частиц активного порошка на еще более мелкие фрагменты и образование гелиевой структуры. [17, 18] Остаточная податливость ползучести для образца, полученного при температуре 180°С, составляет меньше  $0,5 \text{ кПа}^{-1}$ , что позволяет использовать данное вяжущее при укладке дорог с экстремальными условиями трафика в жаркой климатической зоне. Однако нахождение при данной температуре (180°С) более 30 минут приводит к повышению значения параметра  $J_{nr3200}$ , то есть снижению способности данного вяжущего сопротивляться образованию колеи. Через 3 часа выдержки при температуре 180°С способность вяжущего восстанавливаться после снятия нагрузки снижается настолько, что данное вяжущее становится пригодным лишь для укладки дорог со стандартной интенсивностью движения.

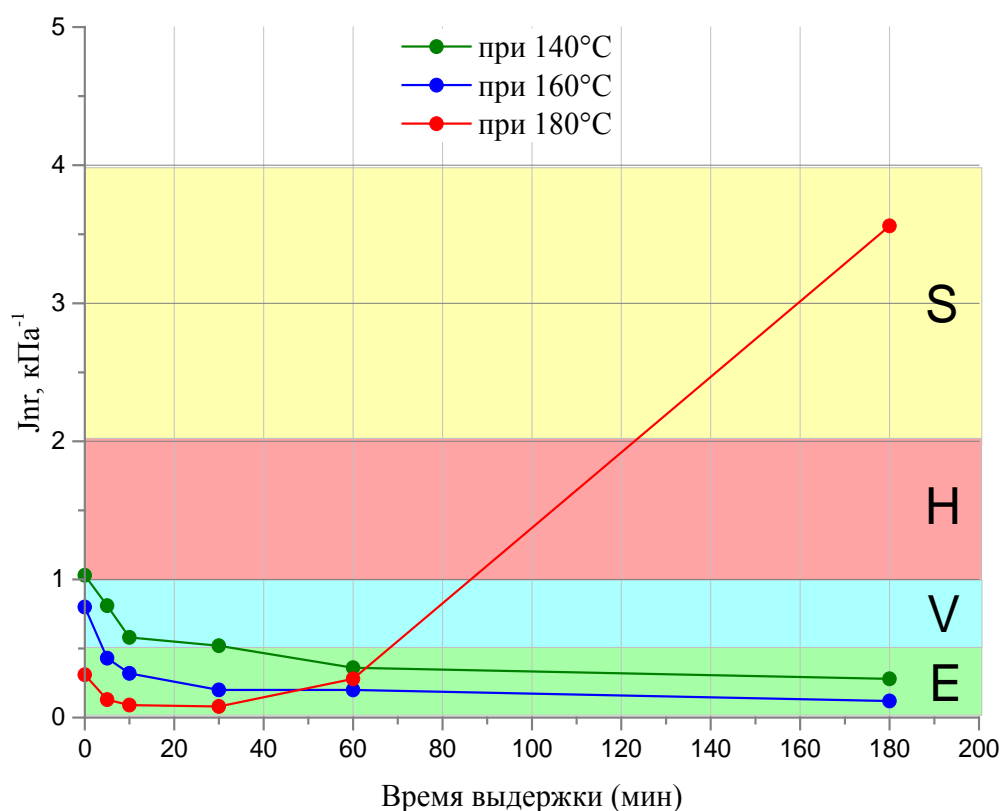


Рис. 4.4 Влияние температуры приготовления и времени выдержки композиционных материалов на основе битума и 15 вес.% АПДДР на стойкость к образованию колеи.

Температура приготовления и время выдержки композиционных материалов на основе битума и 15 вес.% АПДДР, оказали значительное влияние на его вязкость и

предел текучести, что наглядно показано на рис. 4.5 и в таблице 4.2, где представлены результаты определения вязкости и предела текучести при температуре 70°C. Из рис. 4.5 видно, что вязкость всех исследуемых образцов за 30 минут выдержки в термическом шкафу увеличивается. Однако для образца, приготовленного при температуре 180°C вязкость начинает резко падать и через 3 часа выдержки в термическом шкафу становится в два раза ниже той, которая была сразу после приготовления. Для двух других образцов дальнейшая выдержка в термическом шкафу приводит к повышению вязкости. Что касается предела текучести исследуемых композиционных материалов (Таблица 4.2) максимальное значение данного параметра (61,7 Па) имеет образец, приготовленный при температуре 180°C и выдержанный в термическом шкафу при той же температуре в течение 30 минут, дальнейшая выдержка в термическом шкафу этого образца снижает данный показатель до 4,69 Па, что существенно ниже предела текучести чем у исходного образца (31,3 Па). Для образцов, приготовленных при 140 и 160 °C во всем временном диапазоне выдержки в термическом шкафу предел текучести постепенно увеличивался и стал, соответственно, в 2,5 и 2,8 раза больше относительно предела текучести свежеприготовленных резинобитумных композиций.

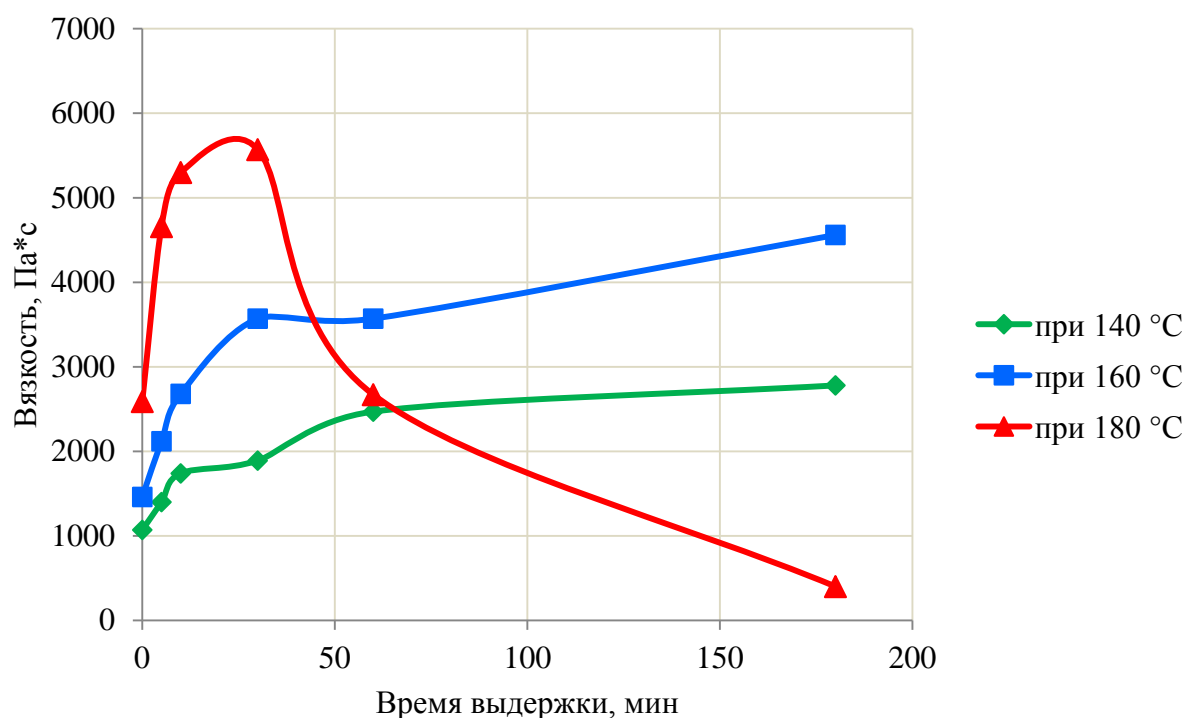


Рис. 4.5 Влияние температуры приготовления и времени выдержки композиционных материалов на основе битума и 15 вес.% АПДР на вязкость.

Таблица 4.2 Влияние температуры приготовления и времени выдержки композиционных материалов на основе битума и 15 вес.% АПДДР на предел текучести

Время выдержки, мин	Предел текучести, Па		
	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{приготовления и выдержки образцов}} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$
0	11,2	15,3	31,3
5	13,8	21,2	53,1
10	17,8	32,2	59,7
30	19,8	43	61,7
60	27,9	44,1	37,4
180	35,4	43,6	4,69

Полученные результаты указывают на высокую зависимость времени жизни композиционного материала на основе битума и АПДДР от температуры его приготовления и времени нахождения при ней. Для образца, приготовленного при температуре  $180^{\circ}\text{C}$  с последующим нахождением в термическом шкафу при той же температуре, время жизни составляет около 30 минут, поскольку именно в этом временном интервале достигаются максимально высокие реологические показатели для данного образца битумного вяжущего. При длительном воздействии на шинную резину высокой температуры ( $170 - 190^{\circ}\text{C}$ ) происходит ее девулканизация (деструкция), и именно этим объясняется снижение реологических показателей резинобитумного композиционного материала при увеличении времени нахождения при температуре  $180^{\circ}\text{C}$ .

Для битумной композиции, содержащей 15 вес.% АПДДР, приготовленной при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  с последующим нахождением в термическом шкафу при той же температуре, время жизни немного более трех часов, поскольку, именно за это время достигаются максимально высокие реологические показатели, которые мы наблюдали из полученных результатов для резинобитумного вяжущего полученного при  $180^{\circ}\text{C}$ .

Для образца, приготовленного при температуре  $140^{\circ}\text{C}$  с последующим нахождением в термическом шкафу при той же температуре, время жизни, составляет 3 часа и более, поскольку за три часа нахождения в термическом шкафу максимально высокие реологические показатели, которые мы наблюдали для образца, полученного при  $180^{\circ}\text{C}$ , еще не были достигнуты. Реологические свойства данного образца с увеличением времени выдержки в термическом шкафу улучшались постепенно и плавно.

## **Заключение**

В данной главе предложен эффективный способ отмывки резиновых фрагментов от битума на микрофилт্রে с последующей возможностью изучения структуры полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Сопоставительный анализ микрофотографий образцов резинобитумных композиционных материалов позволил установить, что уже в процессе распада частиц АПДР на мелкие резиновые фрагменты в образцах начинается образование островков гелиевой фазы, размер которых составляет в начале 100 – 300 нм и затем увеличивается до 1 – 5 мкм. В процессе кратковременного старения резинобитумного композиционного материала образуется сплошная гелиевая пленка с микро и нано размерными включениями резиновых фрагментов. Установлено, что такая гелиевая пленка сохраняет свою целостность даже при длительной отмывке от битума на микрофилт্রে.

Исследование воздействия температур производства асфальтобетонной смеси на реологические свойства резинобитумного композиционного материала показало, что его время жизни при температуре 180°С составляет около 30 мин., при температуре 160°С - около 180 мин., а при температуре 140°С три часа и более. Выявлено, что при нахождении резинобитумного композиционного материала более 60 мин. при температуре 180°С начинается деструкция резины и как следствие ухудшение его реологических показателей.



## **ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ И УСТАЛОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР**

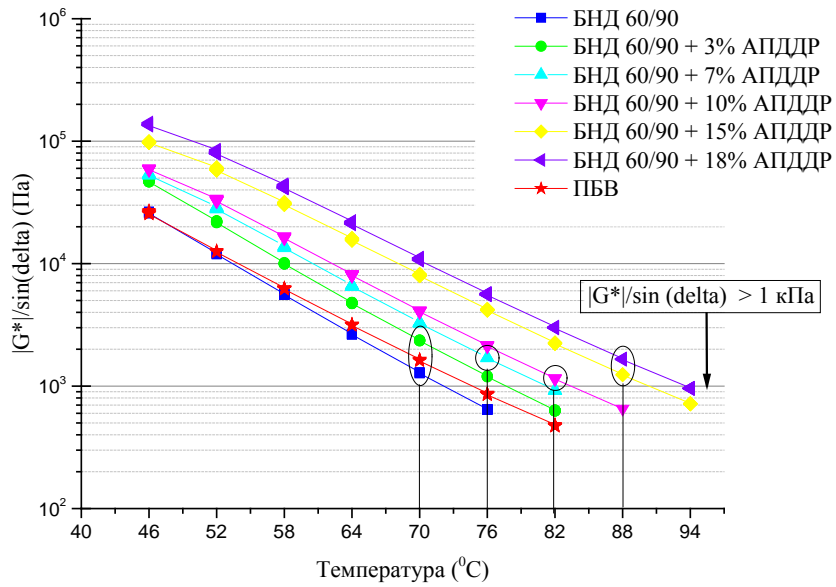
В данной главе рассмотрено влияние содержания активного порошка дискретно девулканизированной резины на вязкоупругие свойства резинобитумных композиционных материалов. В соответствии с п.2.1.9 были приготовлены 5 резинобитумных композиций, в которых содержание АПДДР варьировалось и составляло 3, 7, 10, 15, 18 вес.%. Также был проведен сопоставительный анализ вязкоупругих свойств резинобитумных композиционных материалов с вязкоупругими свойствами битума (БНД 60/90) и, получаемого в промышленности, композиционного материала на основе битума и блок-сополимера СБС (ПБВ). Часть каждого из исследуемых образцов была состарена в соответствии с RTFO и PAV старением.

Для оценки применимости, исследуемых резинобитумных композиционных материалов, на дорогах с различной интенсивностью движения в различных климатических зонах было проведено исследование их стойкости к образованию колеи и усталостных трещин. Поскольку колея на дорожном покрытии образуется при высоких температурах в первое время эксплуатации дорожного полотна, оценку стойкости к образованию колеи начинают с исследования верхней температуры пластичности материала, поскольку она указывает на сдвигоустойчивость. Что касается усталостных трещин они образуются на поверхности дорожного покрытия при средних температурах в течение длительного срока эксплуатации, именно поэтому необходимо исследовать среднюю температуру пластичности битумного материала. Испытания для исследовании вязкоупругих свойств проводят в диапазоне линейных вязкоупругих деформаций, поскольку измерения за его пределами плохо воспроизводимы и их достаточно сложно интерпретировать.

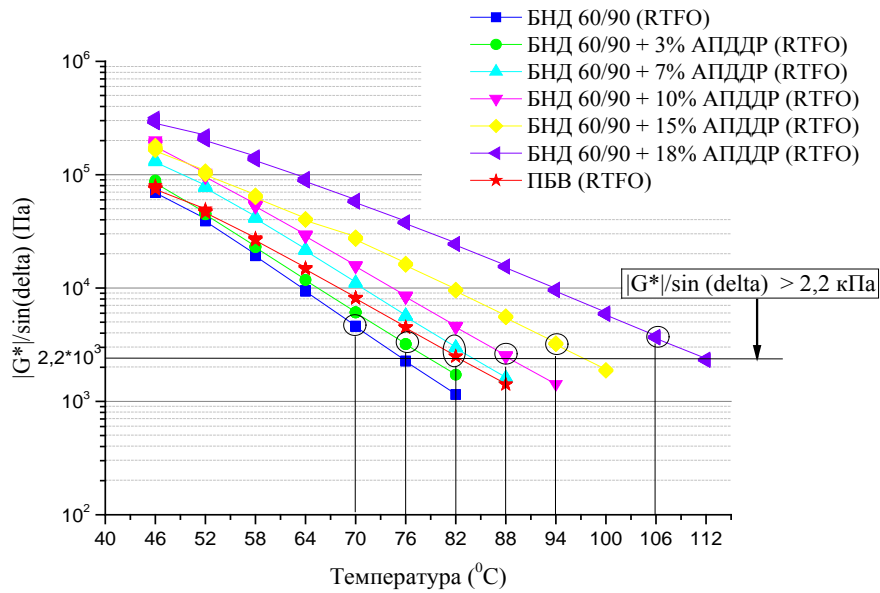
### **5.1 Исследование верхней и средней температуры пластичности битумного вяжущего**

Понимание температур пластичности битумного композиционного материала позволяет определить климатическую зону, в которой применение этого битумного материала будет наиболее эффективным с точки зрения эксплуатации дорожного полотна, устроенного с его применением.

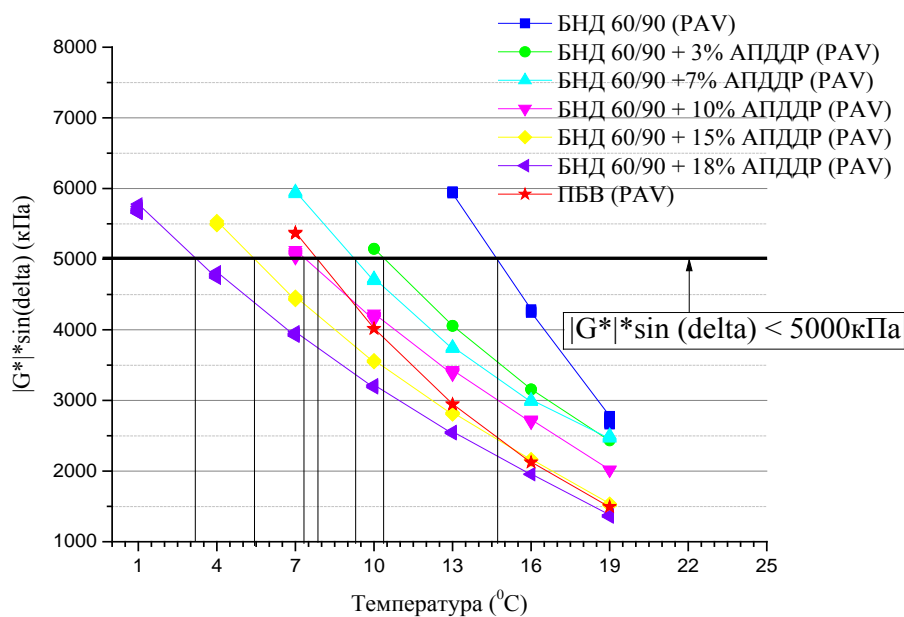
В п. 2.2.2.1 описана методика получения температур пластичности. На рис. 5.1 показаны графики получения верхней и средней температур пластичности для образцов, композиционных материалов на основе битума и АПДДР исходных и состаренных в соответствии с RTFO и PAV старением.



а)



б)



в)

Рис. 5.1 Зависимость  $|G^*|/\sin(\delta)$  от температуры для исходных (а) и RTFO (б) - состаренных образцов и  $|G^*| \cdot \sin(\delta)$  от температуры для РАУ (в) - состаренных образцов.

По данным представленным в таблице 5.1 видно, что до проведения лабораторного старения наименьшую верхнюю температуру пластичности –  $70^{\circ}\text{C}$  имеют три композиционных материала: БНД 60/90, БНД 60/90 + 3 вес.% АПДДР, и ПБВ промышленное. Увеличение содержания активного порошка в битумном композите с 3 вес.% до 18 вес.% привело к повышению температуры пластичности с  $70$  до  $88^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, введение в смесь активного порошка, даже в небольшом количестве (7 вес.%) приводит к увеличению верхней температуры пластичности в сравнении с битумом и промышленным композиционным материалом на основе битума и блок-сополимера СБС.

Таблица 5.1 Верхняя и средняя температуры пластичности битумных композиционных материалов

Смесь		Температура, $^{\circ}\text{C}$		
		Исх.	RTFO	РАУ
БНД 60/90		70	70	14,6
БНД 60/90	3% АПДДР	70	76	10,6
	7% АПДДР	76	82	9,0
	10% АПДДР	82	88	7,6
	15% АПДДР	88	94	5,4
	18% АПДДР	88	106	3,1
ПБВ		70	82	8,2

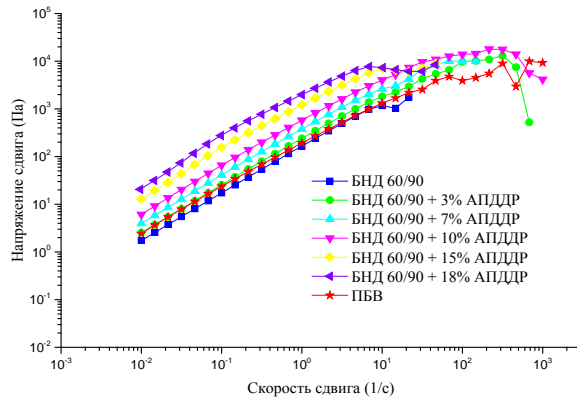
В процессе кратковременного старения, в тонкопленочной печи, который моделирует процессы смешения горячего битума с горячими минеральными компонентами при получении асфальтобетонных смесей, время транспортировки и процесс укладки дорожного покрытия, верхняя температура пластичности повышается практически для всех смесей. У исходного битума изменение верхней температуры пластичности после RTFO-старения не наблюдается и по-прежнему составляет 70°C. Для всех остальных образцов верхняя температура пластичности увеличивается на 6, 12 и 18°C. Наиболее сильное изменение произошло у образца, композиционного материала, на основе битума и 18% АПДР, с 88 до 106 °C. Таким образом в процессе кратковременного старения, верхняя температура пластичности резинобитумных композиционных материалов увеличилась, причем наиболее значительно при содержании АПДР 10 или 15 вес. %.

Среднюю температуру пластичности исследовали на PAV-состаренных образцах. По результатам, представленным в таблице 5.1, видно, что с увеличением содержания в резинобитумном композиционном материале активного порошка средняя температура пластичности снижается. Так же, хорошо заметно, расширение температурного интервала пластичности с увеличением концентрации активного порошка, для битума он составляет 55,4°C (70°C – 14,6°C), в то время как для композиций содержащих разное количество АПДР он расширяется с 65,4°C до 102,9°C. Для ПБВ температурный интервал пластичности составляет 73,8°C, данный показатель можно соотнести с показателем для композиции битума с 7 вес.% АПДД (73°C).

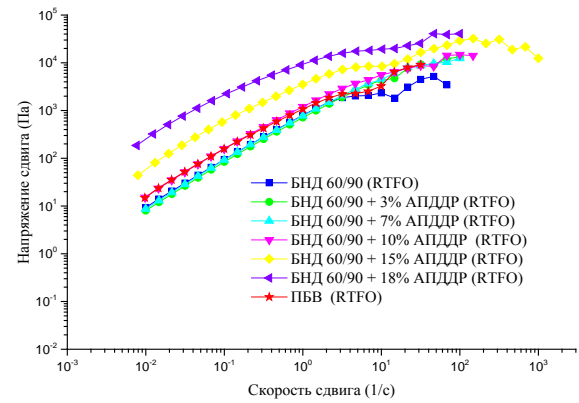
## **5.2 Реологические исследования на динамическом сдвиговом реометре**

### *Кривые течения и вязкости*

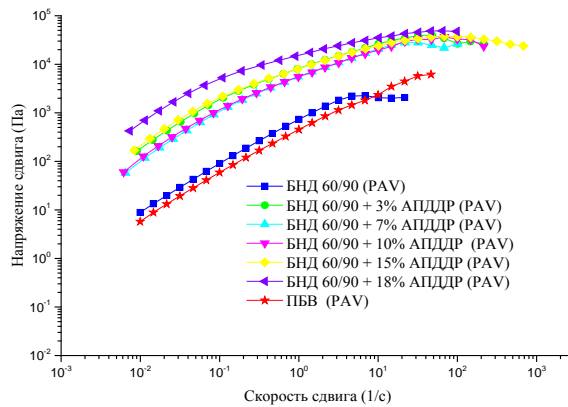
В работе было исследована зависимость вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига при температуре 70°C (Рис. 5.2 и 5.3).



а)



б)



в)

Рис. 5.2 Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при  $T=70^{\circ}\text{C}$  для не состаренных (а), RTFO (б) и PAV (в) -состаренных образцов.

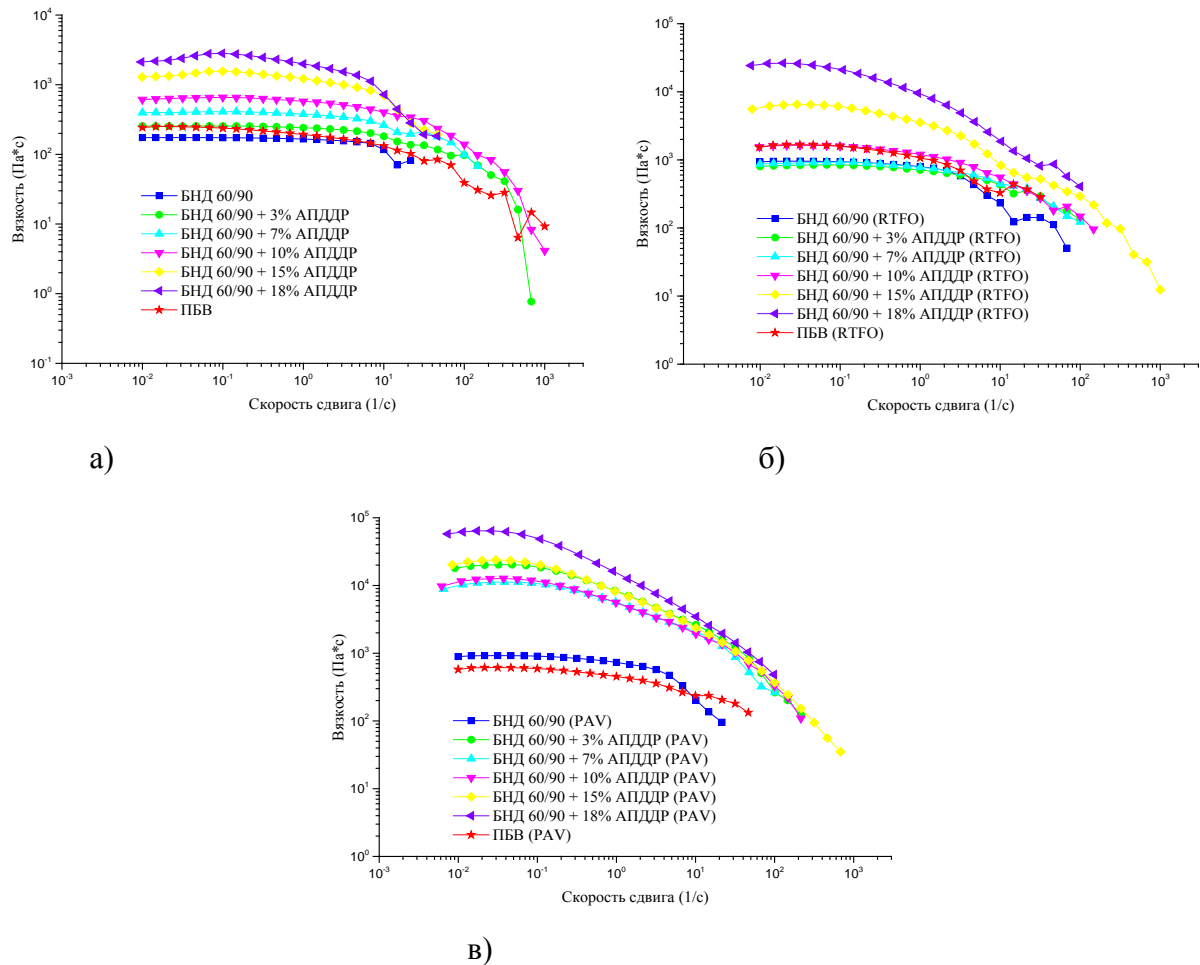


Рис. 5.3 Зависимость вязкости от скорости сдвига при  $T=70^{\circ}\text{C}$  для не состаренных (а), RTFO (б) и PAV (в) - состаренных образцов.

В таблице 5.2 приведены значения предела текучести образцов. Для не состаренных образцов наименьший предел текучести при данной температуре ( $70^{\circ}\text{C}$ ) имеет исходный битум. Немного выше значение для ПБВ. Введение небольшого количества АПДДР (3 вес.%) привело к увеличению предела текучести в полтора раза относительно исходного битума. Увеличение содержания АПДДР с 3 вес.% до 18 вес.% в резинобитумном композиционном материале привело к увеличению предела текучести в восемь раз. После RTFO-старения предел текучести возрос для всех образцов, причем для битума и ПБВ в 8 и 6 раза соответственно, а для композиционных материалов на основе АПДДР в 3 – 3,5 раза, при этом, остался значительно выше, чем у промышленного ПБВ. Что касается PAV-состаренных образцов, из таблицы 5.2 видно, значение предела текучести для исходного битума осталось неизменным, а для ПБВ уменьшилось в 2,5 раза, и стало даже ниже чем у битума, что указывая на его нестабильность. У образцов, резинобитумных композиций, предел текучести увеличился. Однако, видно, что изменение значений предела текучести после PAV-старения наиболее сильно для

образцов содержащих малые, до 10 вес.%, концентрации АПДДР, поскольку в результате PAV-старения происходит ожесточение структуры, идет стабилизация структурной сетки, образующейся в битуме из микро и нано размерных частиц резинового порошка. Более высокое содержание АПДДР, в резинобитумном композиционном материале, приводит к образованию сплошной сетки уже в процессе RTFO-старения.

Таблица 5.2 Значения предела текучести ( $\tau_m$ ) не состаренных, RTFO и PAV-состаренных образцов

Смесь		$\tau_t$ , Па		
		Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		1,74	8	8,87
БНД 60/90	3% АПДДР	2,55	8,69	57,8
	7% АПДДР	3,96	9,28	71,7
	10% АПДДР	6,12	15,1	88,2
	15% АПДДР	12,8	44,1	60,1
	18% АПДДР	20,6	71,8	78
ПБВ		2,43	14,9	5,74

Для исходных и состаренных образцов были рассчитаны (Таблица 5.3) значения индекса течения и коэффициента консистенции в соответствии с уравнением Оствальда-де Вейля (5.1).

$$\tau_T = K \left( \frac{dv}{dr} \right)^n \quad (5.1)$$

В отличие от ньютоновских жидкостей, у которых величина  $K$  характеризует вязкость, для аномально-вязких жидкостей величина  $K$  является лишь аналогом вязкости, и носит название коэффициента консистенции [53]. Коэффициент консистенции ( $K$ ) в уравнении Оствальда-де Вила соответствует ньютоновской жидкости (при  $n=1$ ) и весьма заметно изменяется в зависимости от условий деформирования, температуры и состава вяжущего. Индекс течения  $n$  отражает степень отклонения характера течения от ньютоновского, т.е. является количественной мерой аномалии вязкости.

Таблица 5.3 Значения индекса течения ( $n$ ) и коэффициента консистенции ( $K$ ) исходных и состаренных битумных вяжущих

Смесь		$K$			$n$		
		Исх.	RTFO	PAV	Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		70,33	242,56	297,3	0,653	0,882	0,823
БНД 60/90	3% АПДДР	170,62	520,14	3596,5	0,624	0,512	0,324
	7% АПДДР	216,06	823,65	5975,6	0,618	0,446	0,298
	10% АПДДР	222,97	1496,6	8738,1	0,618	0,433	0,236
	15% АПДДР	234,9	2011,6	6635,7	0,619	0,413	0,367
	18% АПДДР	249,3	2864,1	6254,9	0,609	0,387	0,248
ПБВ		120,15	407,93	156,7	0,491	0,525	0,761

Анализируя данные, представленные в таблице 5.3, можно сказать, что до проведения кратковременного старения, коэффициент консистенции увеличивается с увеличением содержания активного порошка в резинобитумном композите, в то время как его значение для ПБВ (120,15) ниже, чем для образца содержащего 3 вес.% АПДДР (170,62). Проведение кратковременного старения приводит к увеличению коэффициента консистенции для всех исследуемых образцов. Проведение PAV старения приводит к увеличению коэффициента консистенции для всех образцов, кроме образца ПБВ.

Системы, аномалия вязкости которых, выражается в уменьшении вязкости с ростом скорости сдвига, называют псевдопластичными [53]. Индекс течения при температуре 70°C для всех образцов меньше единицы ( $n < 1$ ) (Таблица 5.3), что является характерным для псевдопластичных жидкостей, к которым можно отнести все исследуемые композиционные материалы. При сравнении не состаренных, RTFO и PAV-состаренных образцов видно, что для резинобитумных композиций, происходит уменьшение индекса течения, в то время как для битума и ПБВ такого не наблюдается, по всей видимости это связано с тем, что исходный битум и ПБВ после старения стали менее вязкими.

#### Стойкость к образованию пластических деформаций

Одной из наиболее важных характеристик битумного вяжущего является его способность сопротивляться образованию пластических деформаций. Чтобы добиться устойчивости битумного вяжущего к образованию пластических деформаций необходимо чтобы оно обладало высоким значением комплексного модуля  $G^*$  и низким значением фазового угла  $\delta$ . Чем выше значение  $G^*$ , тем жестче, и, следовательно, устойчивее к образованию пластических деформаций будет битумное вяжущее. Чем ниже  $\delta$ , тем более упругим является битумный композит. Повышенная упругость делает битумное вяжущее



более устойчивым к образованию пластической деформации. Исследование способности битумных материалов сопротивляться образованию колеи проводят при высокой температуре (от 46°C и выше) на не состаренных и состаренных методом RTFO материалах. Образцы, состаренные по методу RTFO, представляют битумное вяжущее на ранних стадиях эксплуатации, непосредственно после укладки, но до того, как начнется процесс долговременного окислительного старения, поскольку в процессе долговременного старения увеличивается жесткость вяжущего и прекращается интенсивное образование пластических деформаций. Поэтому, испытания битумного материала, проводимые до начала долговременного старения, являются определяющими в отношении его склонности к образованию пластических деформаций.

Параметр  $|G^*|/\sin(\delta)$  описывает вязкоупругое поведение материала при повышенных температурах. Испытания не состаренных и RTFO-состаренных образцов по оценки параметра  $|G^*|/\sin(\delta)$  проводили при температуре 70°C, которая соответствует верхней температуре пластичности базового битума БНД 60/90, в режиме увеличения деформации (от 0,1 до 30 %).

На рис. 5.4 представлен график зависимости  $|G^*|/\sin(\delta)$  от деформации для образцов, не подвергнутых процессу старения. Наименьшей устойчивостью к образованию пластических деформаций обладает битум – БНД 60/90. Композиционный материал на основе битума и блок-сополимера СБС хоть и превосходит по этому показателю битум БНД 60/90, однако уступает композиционным материалам на основе битума и АПДДР, за исключением тех, которые содержат незначительное количество АПДДР – 3 и 7 вес.%. Способность к сопротивлению образованию пластических деформаций увеличивается с увеличением содержания активного порошка. В соответствии со Стратегической Программой Исследования Автомагистралей при испытании не состаренного битумного материала значение  $|G^*|/\sin(\delta)$  должно составлять минимум 1 кПа, для всех образцов данное условие выполняется. [7, 8]

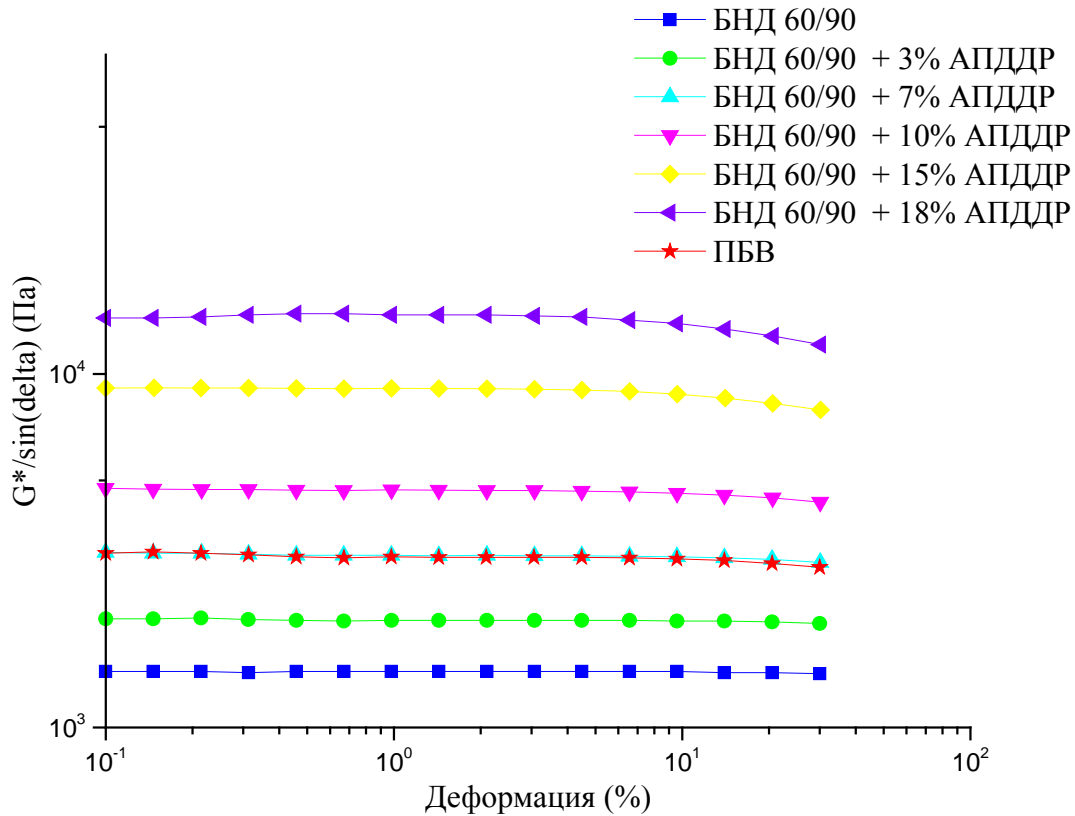


Рис. 5.4 Зависимость параметра  $|G^*/\sin(\delta)|$  от деформации для не состаренных образцов.

Влияние процесса кратковременного старения на способность резинобитумного композиционного материала сопротивляться образованию пластических деформаций, показано на рис. 5.5. Из рис. 5.5 видно, что после старения образованию пластических деформаций наиболее подвержен битум БНД 60/90. Самую высокую стойкость к образованию пластических деформаций имеет битумный композиционный материал на основе битума и 18 вес.% АПДДР. Композиционный материал на основе битума и блок-сополимера СБС (ПБВ) занимает промежуточное значение между резинобитумными композициями с 3 и 7 вес.% АПДДР. Для RTFO-состаренных образцов значение  $|G^*/\sin(\delta)|$  должно составлять, как минимум, 2,2 кПа, для всех исследуемых образцов данное условие выполняется. Следует отметить, при малых и средних деформациях (до 10%) образцы ведут себя схоже, для каждого из образцов значение  $|G^*/\sin(\delta)|$  с увеличением деформации до 10% практически не меняется, а заметным влияние деформации на  $|G^*/\sin(\delta)|$  становится лишь при ее значениях выше 10%.

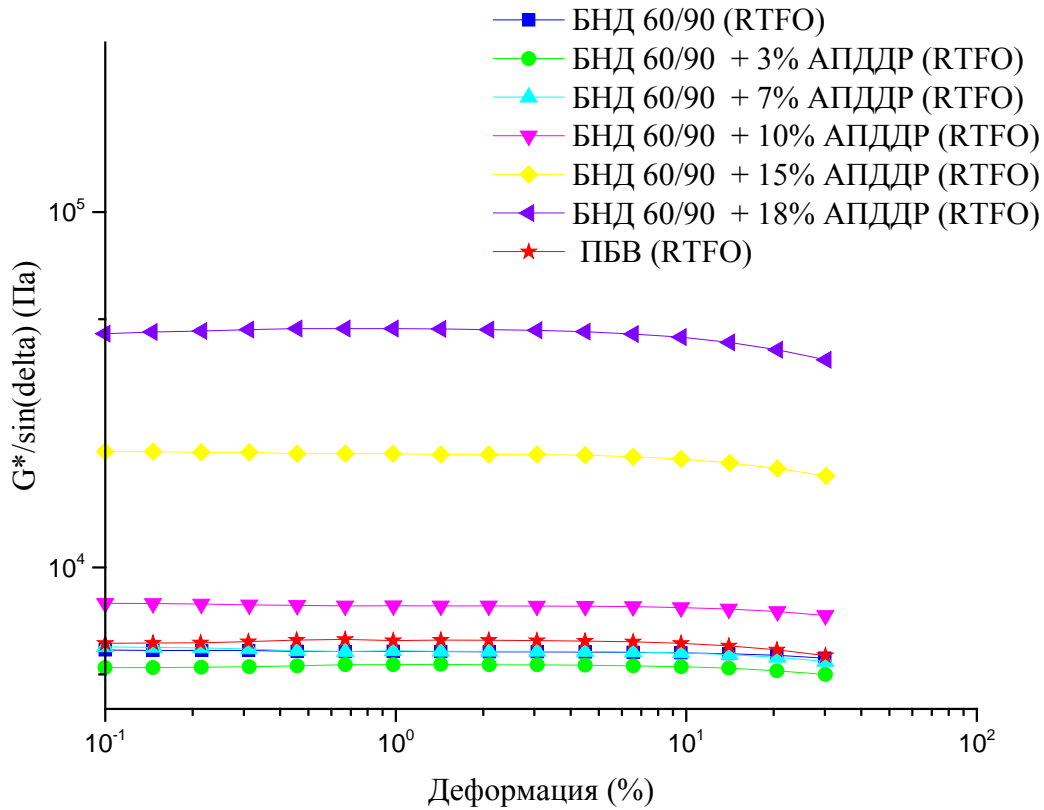


Рис. 5.5 Зависимость параметра  $|G^*/\sin(\delta)$  от деформации для RTFO-состаренных образцов.

Сравнивая полученные результаты для не состаренных и состаренных образцов при разных значениях деформации (0,1, 10 и 30 %) из рис. 5.6 важно заметить, что величина параметра  $|G^*/\sin(\delta)$  для образцов, подвергнутых процессу кратковременного старения, увеличивается по сравнению с не состаренными образцами. Можно сделать вывод, что процесс высокотемпературного старения положительно влияет на способность резинобитумного композиционного материала сопротивляться образованию пластических деформаций, т.к. при старении он становится более жестким и, следовательно, менее податливым к пластическим деформациям.

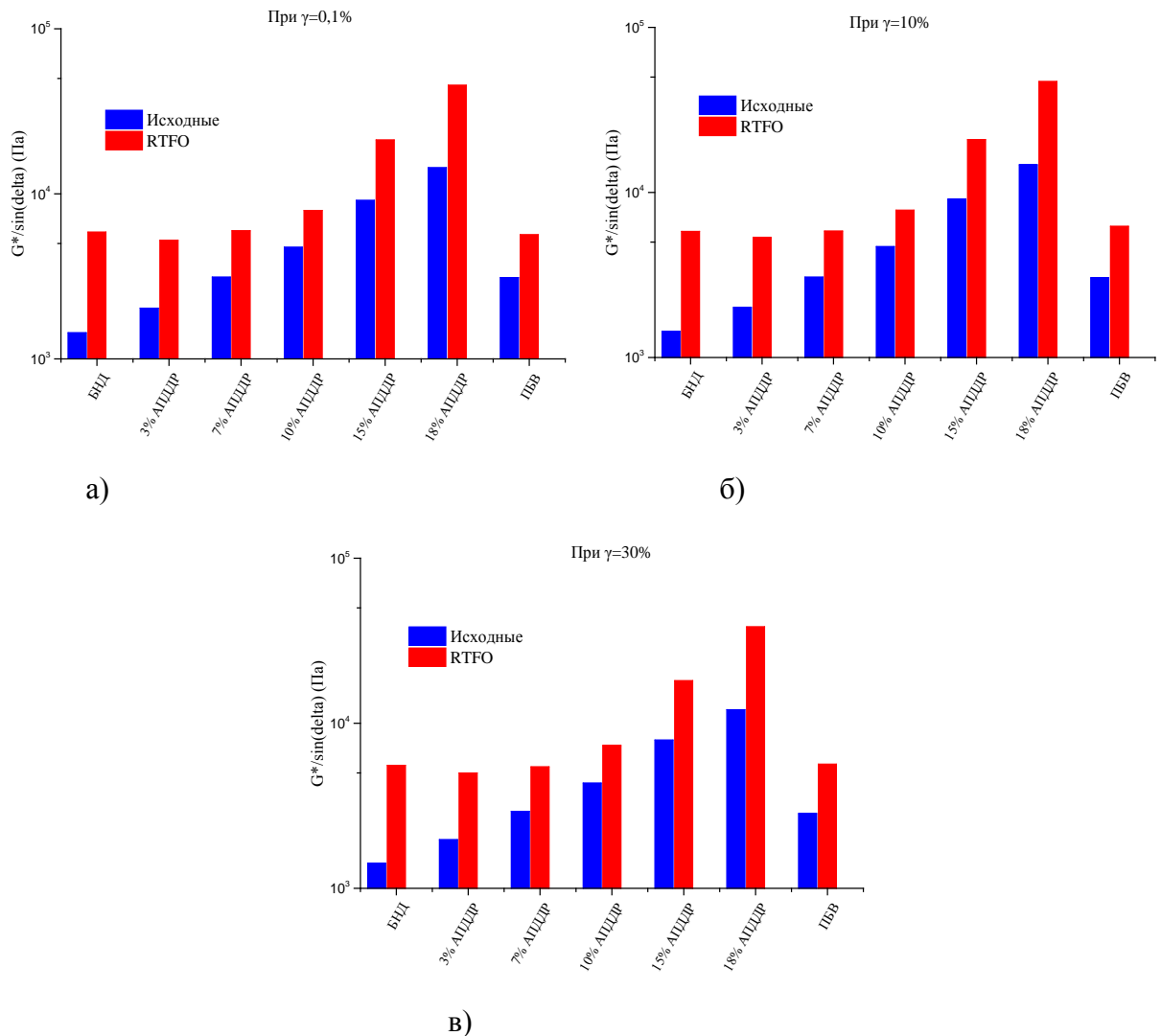


Рис. 5.6 Изменение параметра  $|G^*/\sin(\delta)|$  в процессе кратковременного старения при деформации: 0,1% (а); 10% (б) и 30% (в).

Также из графиков рис. 5.6 можно заметить, что на этапе приготовления резинобитумного композиционного материала параметр  $|G^*/\sin\delta|$  определяется наличием активного порошка, но при малых концентрациях АПДДР (3 и 7 вес.%) в результате RTFO-старения его значения практически совпадают со значением  $|G^*/\sin\delta|$  для битума. Наличие структурообразующей сетки в композиционном материале на основе битума и АПДДР сказывается на значении параметра  $|G^*/\sin\delta|$  при увеличении концентрации АПДДР выше 10 вес.%. [7, 8]

В асфальтобетонной промышленности стойкость битумного вяжущего к образованию пластических деформаций соотносят со стойкостью асфальтобетонного покрытия к образованию колеи.

### 5.3 Реологические исследования в диапазоне линейной вязкоупругой деформации

#### Определение линейной вязкоупругой деформации

При проведении осцилляционных тестов измерения проводят в линейном диапазоне вязкоупругих деформаций (Linear ViscoElastic LVE), т.е. до разрушения битумного вяжущего. Реологические измерения за пределами диапазона LVE тяжело интерпретировать и, в то же время, воспроизведение измерений затрудняется, поскольку даже небольшие колебания нагрузки вызывают значительные изменения в структуре. В таблице 5.4 приведены полученные значения предельной деформации линейного вязкоупругого диапазона.

Таблица 5.4 Предельная вязкоупругая деформация

Смесь		Деформация LVE, %		
		Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		1	1	1
БНД 60/90	3% АПДДР	5	10	10
	7% АПДДР	5	10	10
	10% АПДДР	5	10	10
	15% АПДДР	5	10	10
	18% АПДДР	5	10	10
ПВВ		5	5	5

Из представленных в таблице 5.4 результатов видно, что кратковременное старение, т.е. процесс производства и укладки асфальтобетонной смеси, приводит к расширению диапазона вязкоупругой деформации, для всех композиционных материалов на основе битума и АПДДР. Такое изменение показателя LVE говорит о том, что именно эти резинобитумные композиты можно использовать в районах с более высоким трафиком. [101]

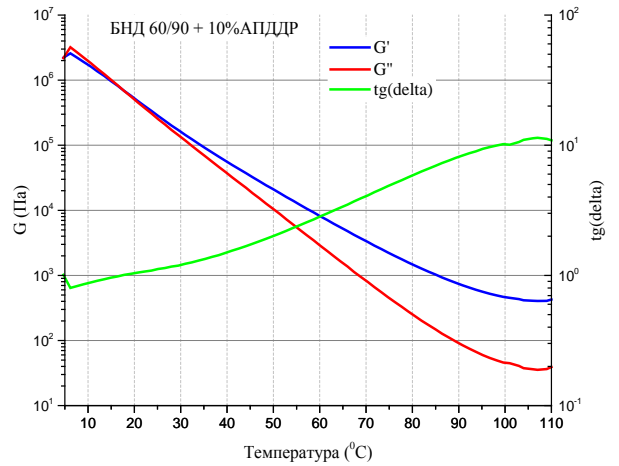
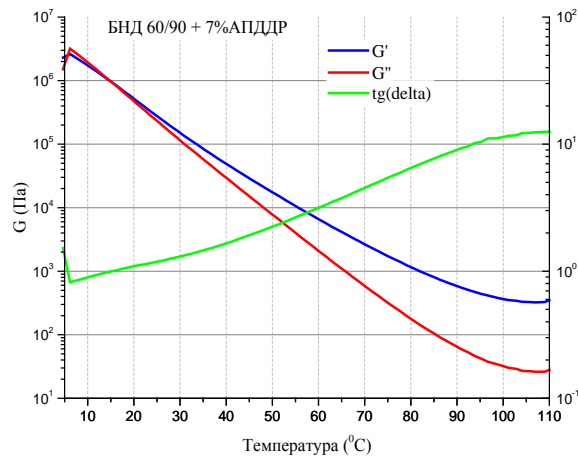
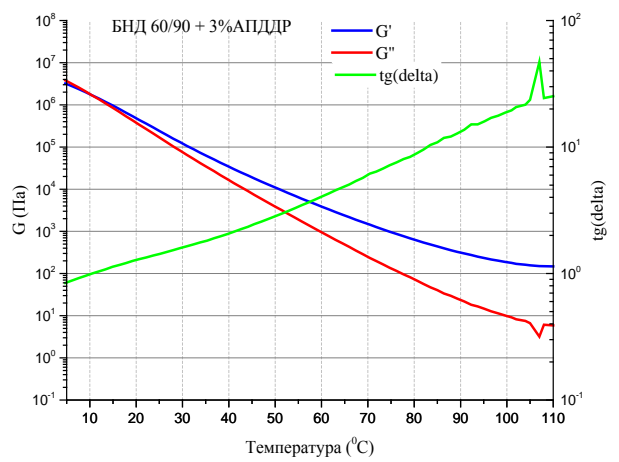
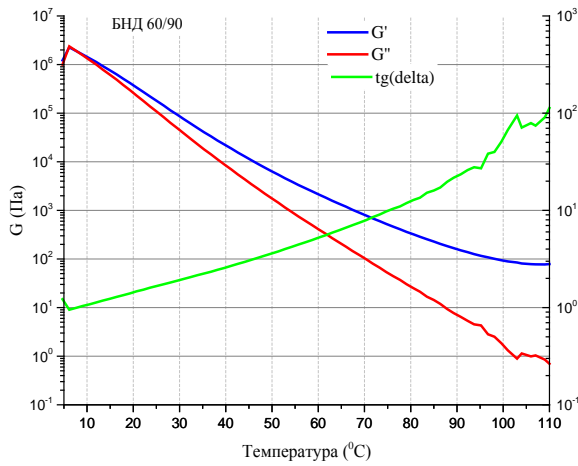
#### Влияние температуры на модуль упругости и тангенс угла механических потерь

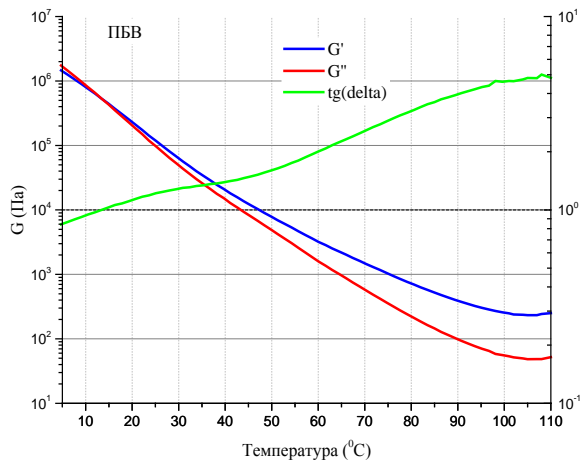
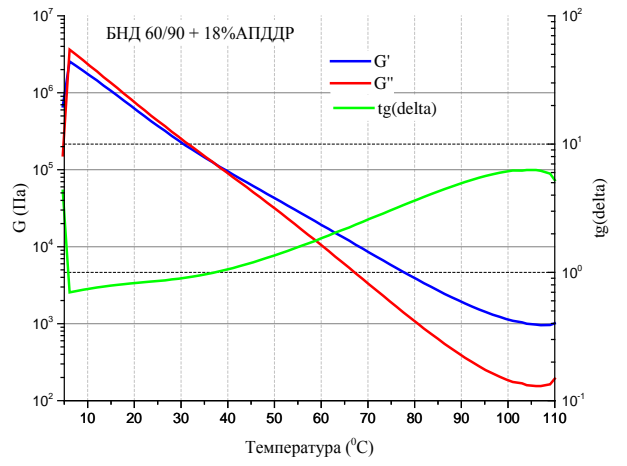
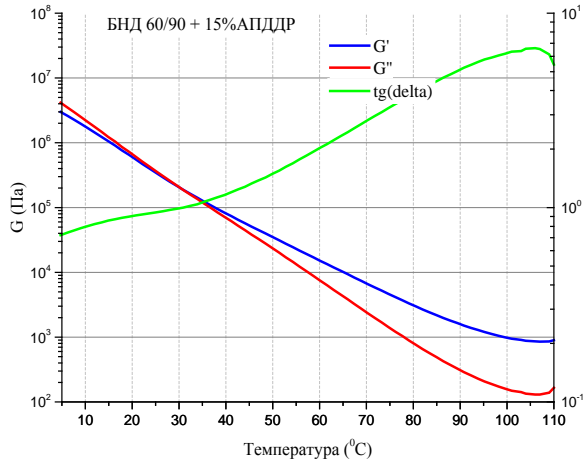
Для определения влияния температуры на модуль упругости при сдвиге (мера полного сопротивления битумного вяжущего деформации) строят соответствующую зависимость при конкретной деформации (таблица 5.4) для каждого образца. Поскольку модуль упругости состоит из двух составляющих, модуля накопления и модуля потерь, то при условии  $G' > G''$  система ведет себя, в основном, как упругое тело, а при  $G' < G''$  – как вязкое. Если  $G' = G''$ , это говорит о том, что именно при этой температуре вяжущее обладает упругими и вязкими свойствами в равной степени (рис.5.7). Из рис. 5.7 видно,

что в исследуемых образцах температура, при которой  $G' = G''$ , увеличивается при увеличении содержания активного порошка в резинобитумном композите.

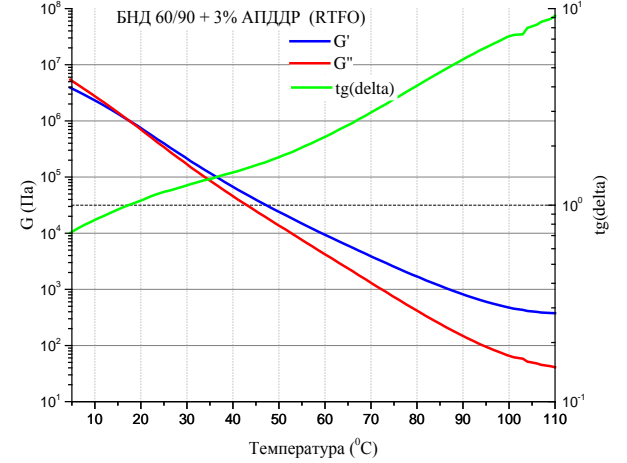
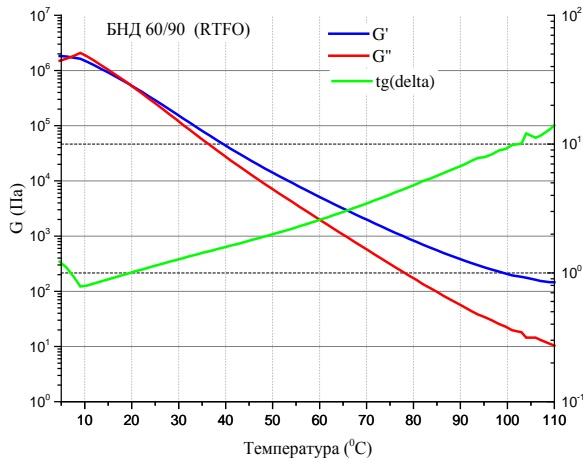
Также, важным показателем, характеризующим свойства битумного вяжущего, является  $\tan \delta$  – тангенс фазового угла (тангенс потерь), он описывается отношением обратимой (эластичной) и необратимой (вязкой) деформации. Измерения проводят только в LVE диапазоне. При  $G' = G''$  имеем  $\tan \delta = 1$ . В таблице 5.5 приведены температуры, при которых  $\tan \delta = 1$ .

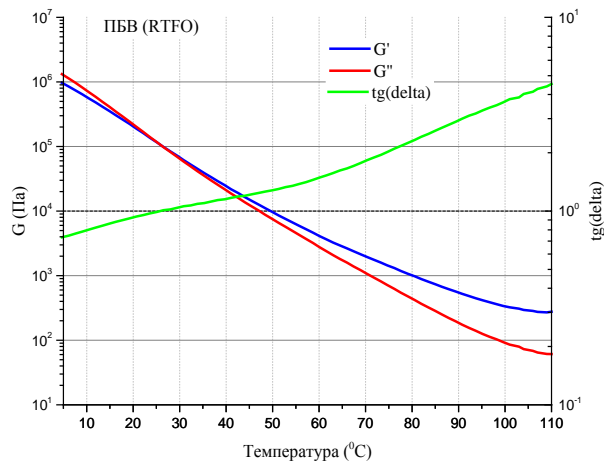
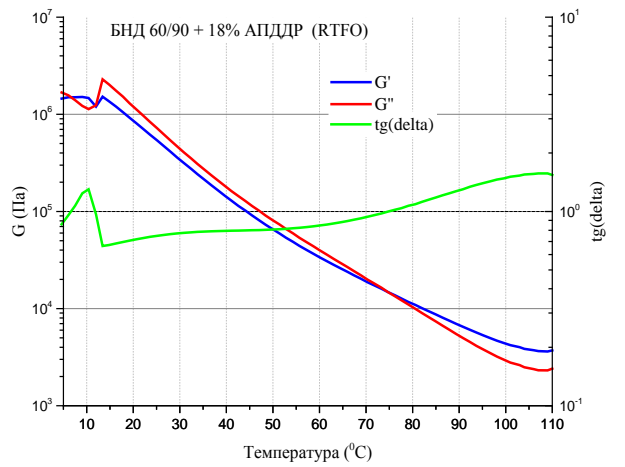
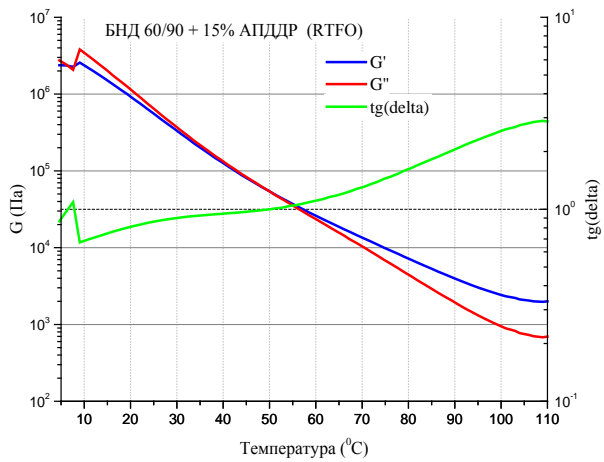
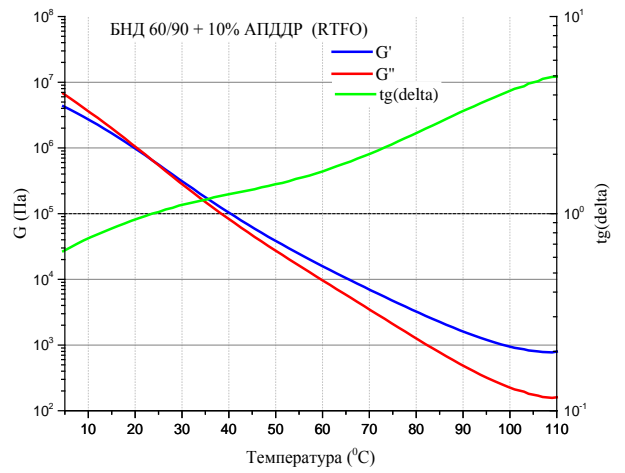
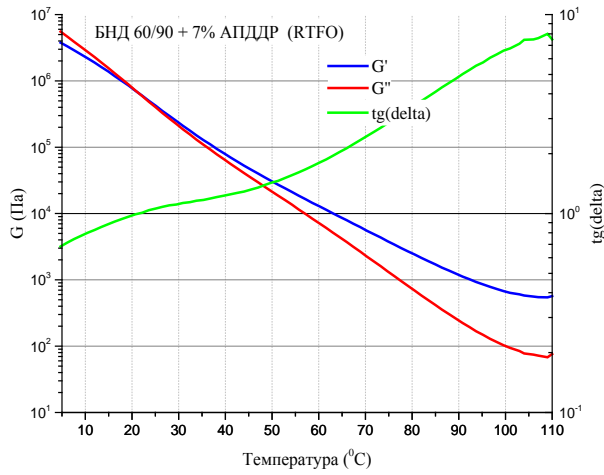
а)





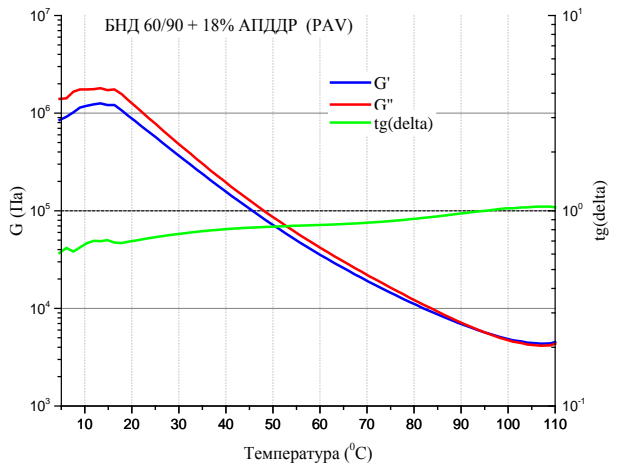
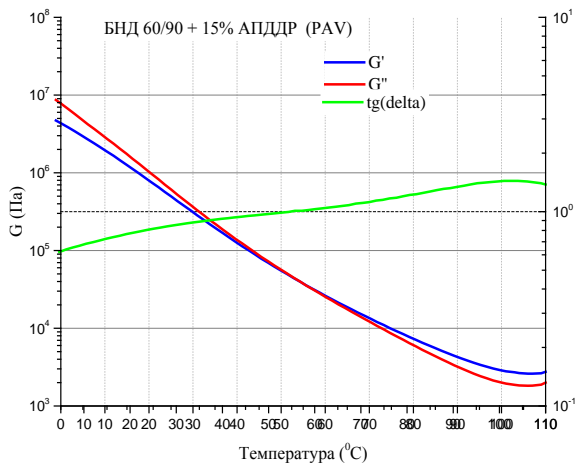
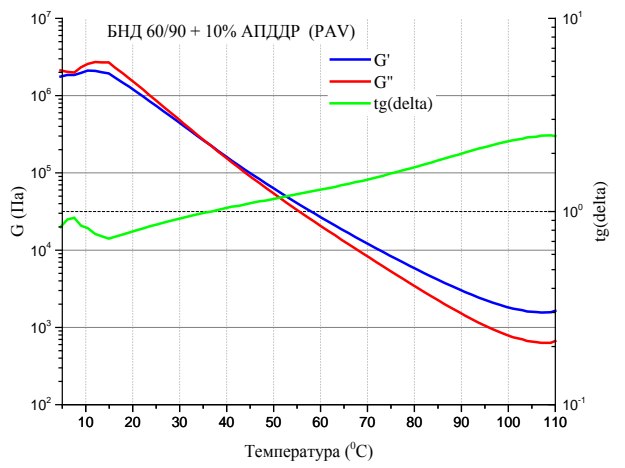
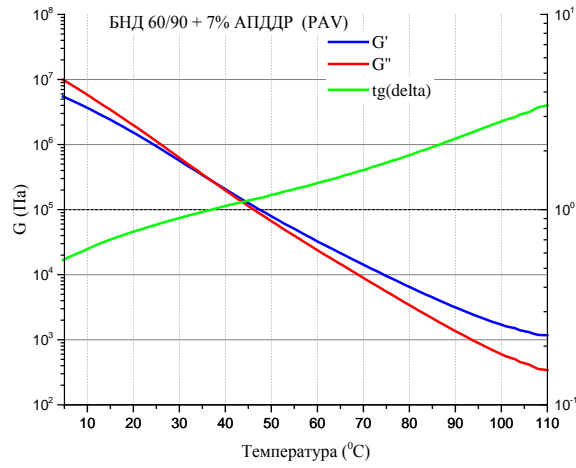
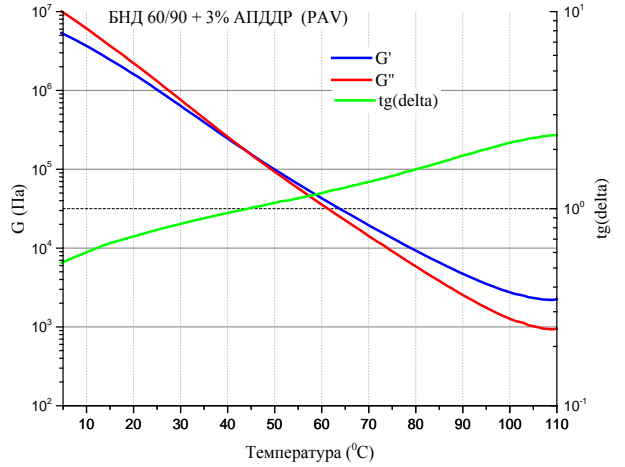
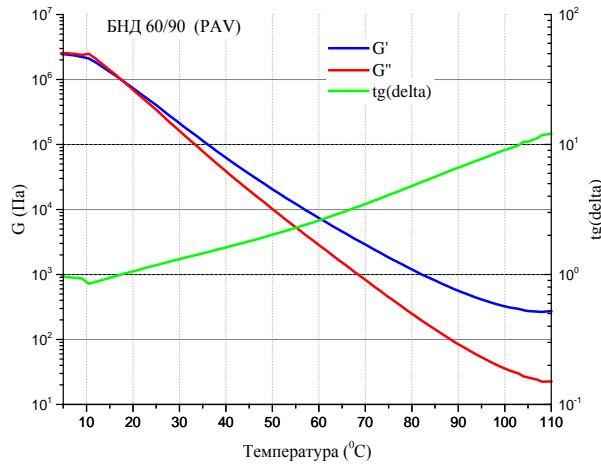
б)







B)



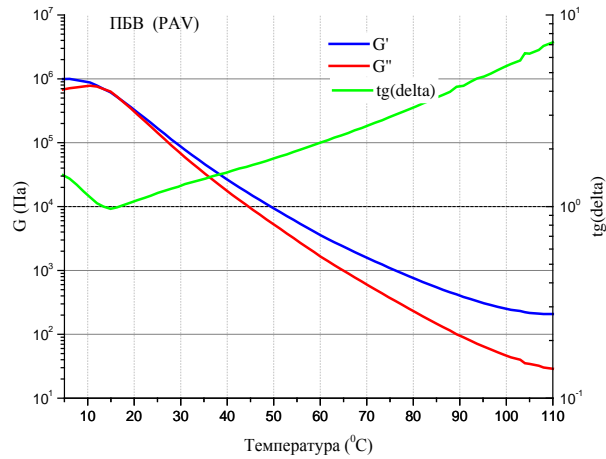


Рис. 5.7 Зависимость комплексного модуля накопления ( $G'$ ), модуля потерь ( $G''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) для не состаренных (а), RTFO (б) и PAV (в) – состаренных образцов.

Таблица 5.5 Температура, при которой  $\tan \delta = 1$  ( $G' = G''$ )

Смесь		Температура, °C, при $\tan \delta = 1$ ( $G' = G''$ )		
		Исх.	RTFO	PAV
БНД 60/90		7	17	17
БНД 60/90	3% АПДДР	10	20	36
	7% АПДДР	14	22	38
	10% АПДДР	16	23	44
	15% АПДДР	29	49	54
	18% АПДДР	36	76	96
ПБВ		13	26	16

Из полученных данных таблицы 5.5 хорошо видно, что увеличение концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале с 3 до 10 вес.% приводит к увеличению температуры, при которой вязкие и упругие свойства проявляются одинаково, тем самым расширяя диапазон проявления упругих свойств материала в сторону высоких температур. Увеличение концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале с 3 до 18 вес.% приводит к увеличению исследуемой температуры с 7 до 36°C. В свою очередь, температура, при которой  $G' = G''$ , для ПБВ является такой же, как для образца вяжущего композиционного материала на основе битума и 7 вес.% АПДДР. В процессе кратковременного старения температура равенства вязкоупругих свойств сдвигается в сторону более высокой для всех образцов. После проведения длительного старения, диапазон упругих свойств расширился только для образцов резинобитумных композиционных материалов, в то время как для не

модифицированного битума он остался неизменным, а для ПБВ вернулся практически к исходному значению.

### «Черные диаграммы»

Наиболее наглядным описанием реологических данных, является их представление в виде графиков зависимости комплексного модуля ( $G^*$ ) от фазового угла ( $\delta$ ), т.е. в виде так называемых «черных диаграмм». Данные диаграммы содержат в себе зависимость комплексного модуля и фазового угла от увеличения частоты воздействия на образец в широком диапазоне температур (10-80°C). Каждая «черная диаграмма» специфична для индивидуального битумного вяжущего, с практической точки зрения она служит для контроля качества битумного вяжущего: эти кривые рассматриваются как индикаторы структуры и морфологии битумного вяжущего. «Черные диаграммы» позволяют достаточно легко оценить влияние процесса старения на реологические свойства битумного вяжущего. [101]

На рис. 5.8 а) и б) приведены зависимости  $G^*$  и  $\delta$  от частоты для битума. Кривые были получены при различных температурах, что позволило построить «черную диаграмму» в интервале температур от 10°C до 80°C (рис. 5.8 в). «Черная диаграмма» для битума представляет собой постепенно спадающую плавную кривую (рис. 5.8 в), значения фазового угла которой с увеличением температуры стремятся к 90°. Кривые «черной диаграммы» для RTFO и PAV-состаренных образцов битума имеют тот же вид, что и для не состаренного битума, однако кривые немного сдвинуты в сторону меньших фазовых углов при одном и том же значении комплексного модуля. Такое изменение вида кривых «черной диаграммы» битума в процессе высокотемпературного окислительного старения свидетельствует о возрастании его жесткости и незначительном увеличении доли упругой составляющей по сравнению с несостаренным битумом.

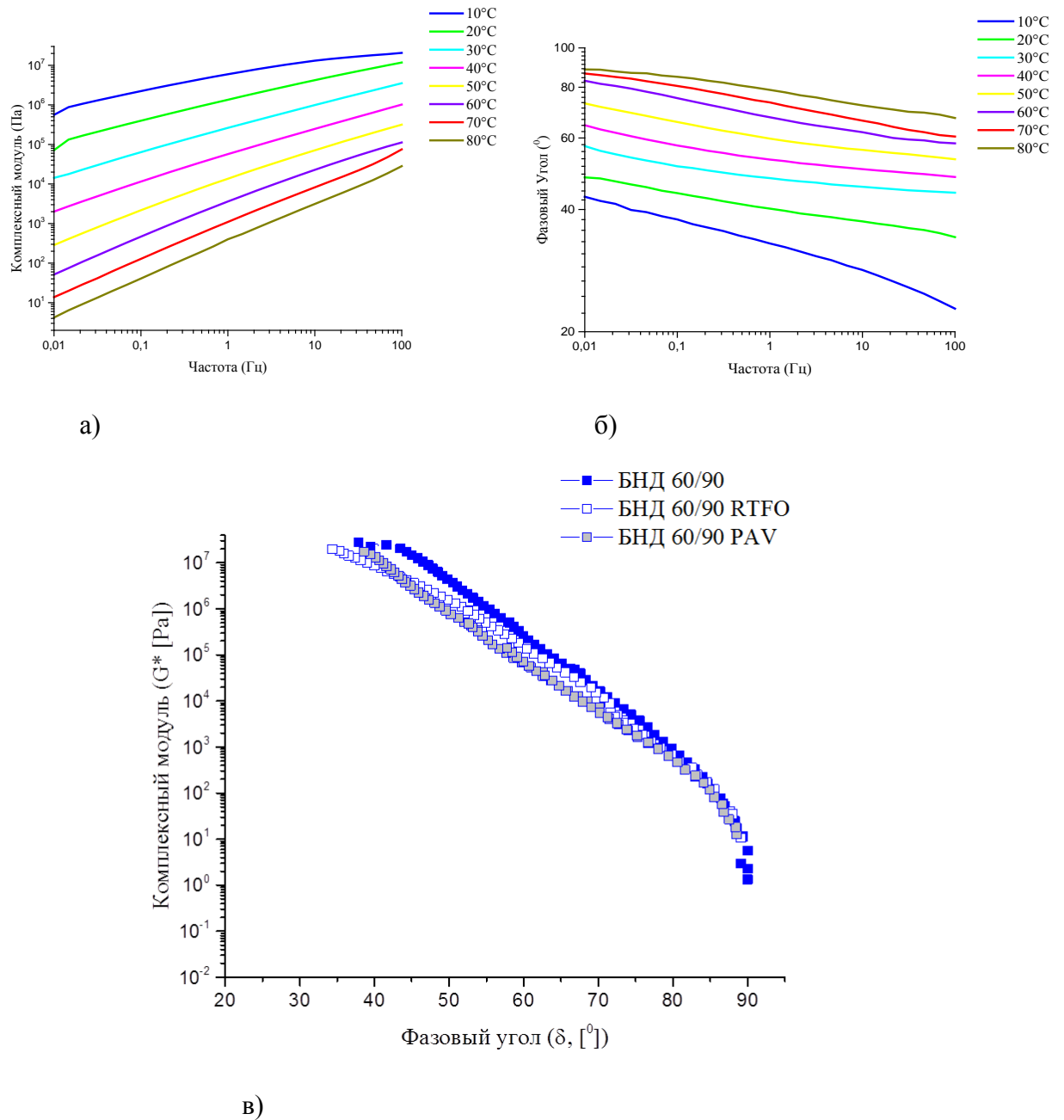
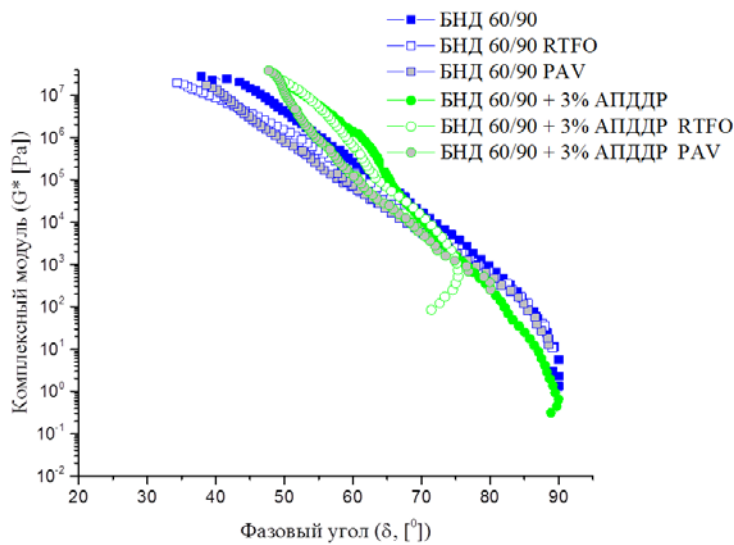


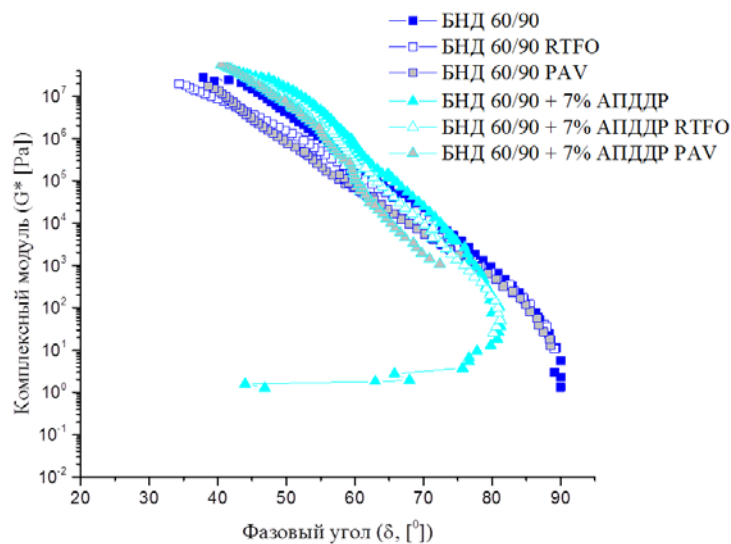
Рис. 5.8 Изотермы (а и б) и «черные диаграммы» (в) для образцов несостаренного и состаренного битума БНД 60/90.

Значительно более сложная картина наблюдается в случае композиционных материалов на основе битума и АПДДР. На рис. 5.9 представлены «черные диаграммы» для несостаренных образцов резинобитумных композиционных материалов. Как видно из рис. 5.9 (а-д) качественно кривые для всех образцов очень схожи. Для образцов содержащих малые концентрации активного порошка кривые «черной диаграммы» до температуры 30 – 40 °С аналогичны кривой исходного битума, но при дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение фазового угла, что свидетельствует о

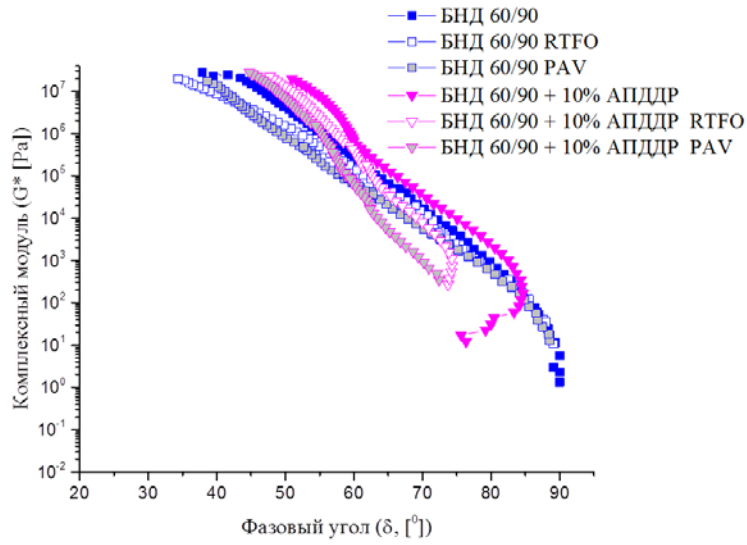
значительном возрастании упругого отклика (эластичности) композиционного материала. Также видно, что с увеличением концентрации АПДДР резинобитумном композите, диапазон изменения значений фазового угла сужается. Таким образом, изменения в морфологии системы видны по изменению формы «черной диаграммы». Что касается композиционного материала на основе битума и блок-сополимера СБС, кривая «черной диаграммы» также отличается от кривой для битума (рис. 5.9 е). На кривых «черной диаграммы» для ПБВ при температурах 40 – 60 °С наблюдается снижение фазового угла, однако, дальнейшее увеличение температуры приводит к смещению кривой опять в сторону больших фазовых углов. Объяснение такому виду «черной диаграммы» для СБС-модифицированного вяжущего нашли X. Lu и H. Soenen в своей работе [109].



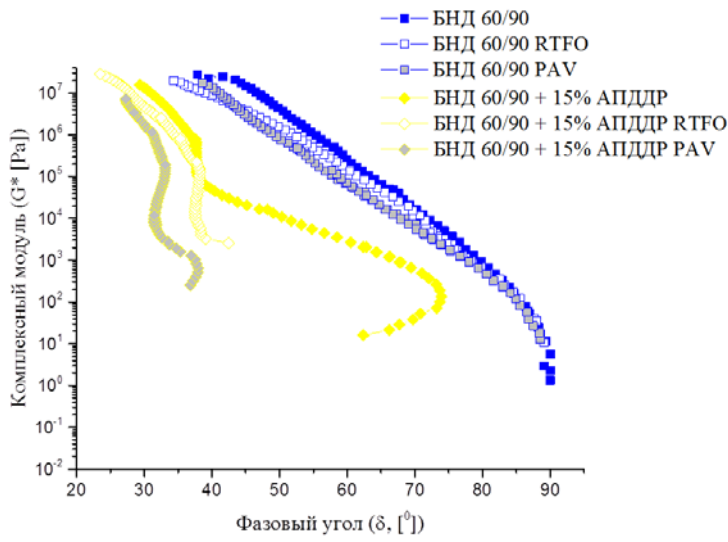
а)



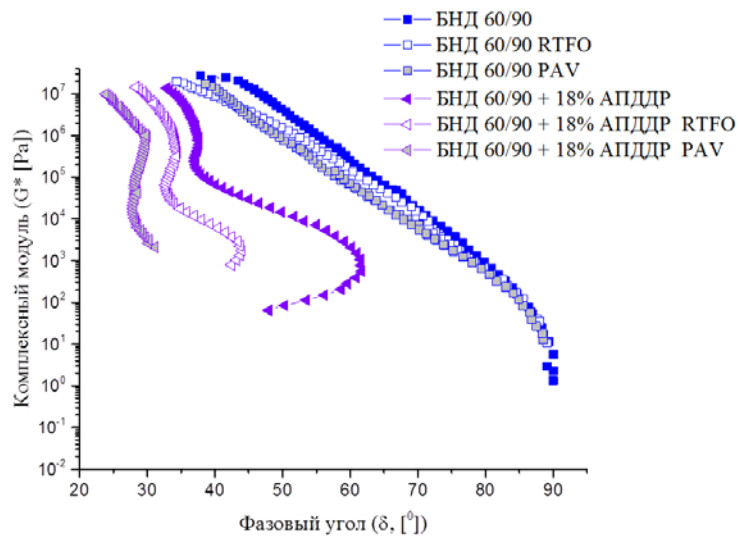
б)



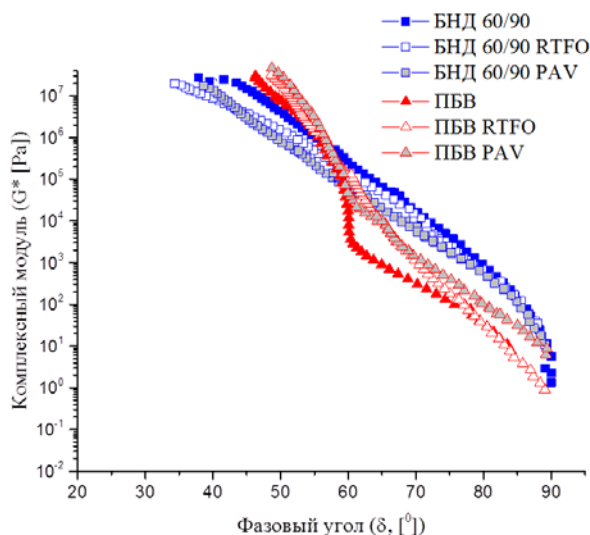
В)



Г)



Д)



е)

Рис. 5.9 «Черные диаграммы» для композиционных материалов на основе битума и 3 вес.% (а), 7 вес.% (б), 10 вес.% (в), 15 вес.% (г), 18 вес.% (д) АПДДР и блок-сополимера СБС (е).

На рис. 5.10 представлены «черные диаграммы» и фотографии, полученные X. Lu и H. Soenen с помощью флуоресцентной микроскопии для образцов СБС модифицированных вяжущих, один из которых готовили путем быстрого охлаждения до температуры испытания, другой выдерживали при температуре 120°C в течение 30 минут перед дальнейшим охлаждением до температуры испытания. Из рис. 5.10 а) видно, что для образца полученного методом быстрого охлаждения была сохранена гомогенная морфология при более низких температурах, в то время как для образца полученного медленным охлаждением на четко прослеживается разделение фаз. Это же явление X. Lu и H. Soenen наблюдали и на других ПБВ полученных медленным охлаждением (рис. 5.10 б).

Таким образом, в процессе медленного остывания ПБВ происходит его расслоение на полимер-обогащенную и битум-обогащенную фазы, что отражается на виде кривой «черной диаграммы», то есть на реологических свойствах вяжущего.

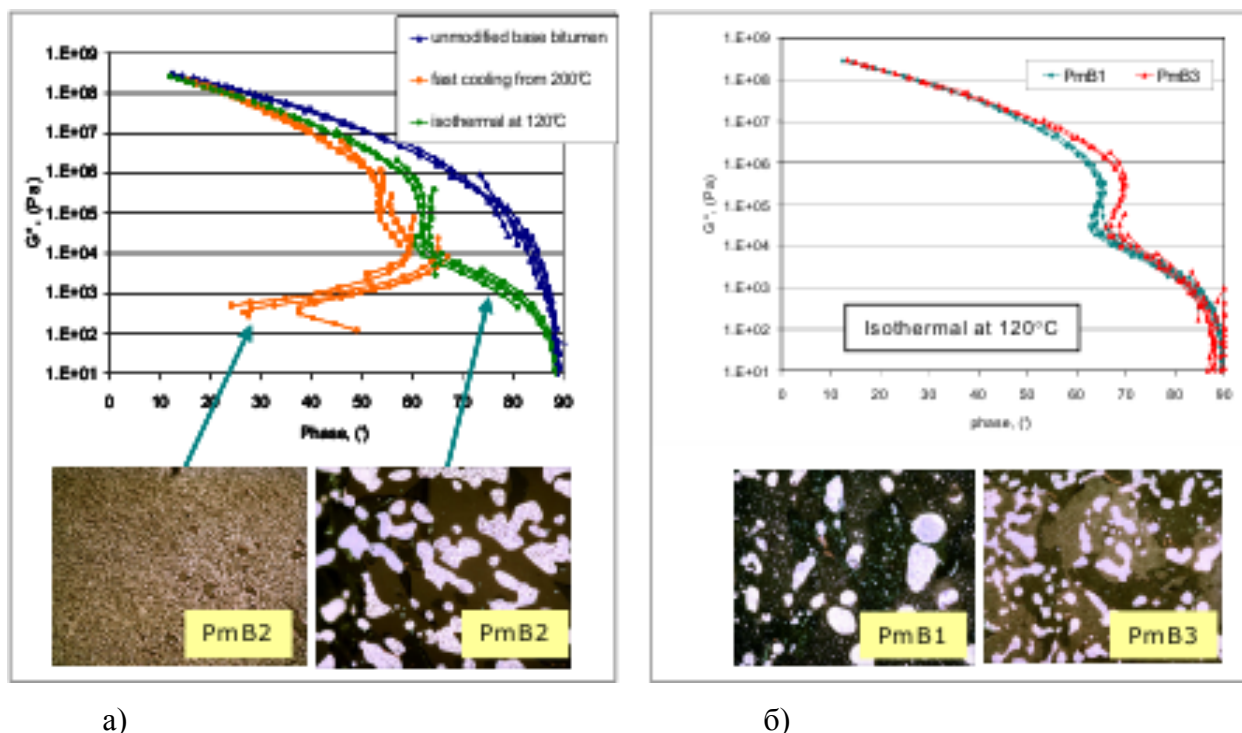


Рис. 5.10 Влияние термической предыстории и морфологии на реологические свойства вяжущего. [116]

Наиболее интересные эффекты наблюдаются при старении битумных композиционных материалов. Были последовательно рассмотрены кривые «черных диаграмм» для RTFO и PAV-состаренных образцов. На представленных «черных диаграммах» (рис. 5.9 а-д) видна общая тенденция снижения фазового угла после RTFO-старения с повышением концентрации активного порошка в резинобитумном композите. После PAV-старения для композиционных материалов на основе битума и АПДПР наблюдается дальнейшее снижение фазового угла. Это свидетельствует о значительном увеличении упругого отклика системы в результате старения. Для образцов композиционного материала на основе битума и блок-сополимера СБС после RTFO и PAV старения кривые «черных диаграмм» в области повышенных температур (рис. 5.9 е) смещаются в сторону больших фазовых углов, что свидетельствует о снижении упругого отклика системы в процессе старения.

#### 5.4 Исследование стойкости резинобитумных композиционных материалов к образованию остаточных деформаций в виде колеи (MSCR-тест)

В первый год эксплуатации дорожного покрытия, его способность восстанавливаться после снятия нагрузки, то есть в периоды отдыха между проходом



транспорта, снижается и на поверхности покрытия накапливаются остаточные деформации в виде колеи. Поскольку вклад дорожного битума в образование колеи составляет 40%, в лабораторных условиях исследуют стойкость битумного вяжущего к образованию колеи. Для этого проводят тест на ползучесть и восстановление битумного вяжущего под действием многократной нагрузки, который специально был разработан для оценки соотношения обратимой и необратимой составляющих деформации битумного вяжущего при динамических условиях нагружения. [17, 18]

Для начала был рассмотрен единичный цикл напряжения и упругого восстановления всех исследуемых образцов при температуре 70 °С. На графике (рис.5.11) указан процент восстановления после снятия нагрузки. Хорошо видно, что наиболее сильно восстанавливается композиционный материал на основе битума и 18 вес.% АПДДР.

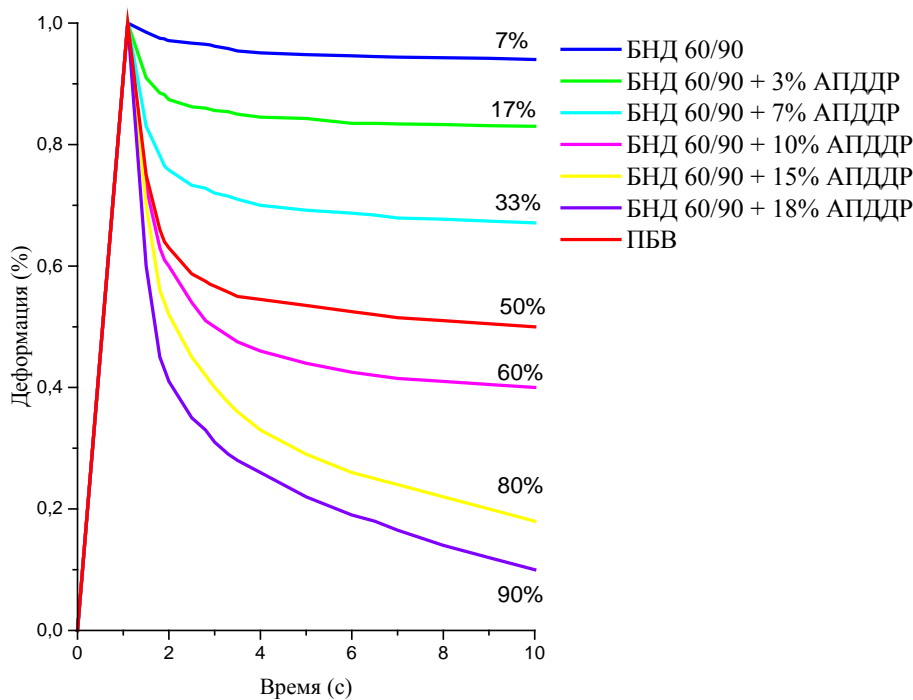


Рис. 5.11 Единичный цикл напряжения и упругого восстановления

В лабораторных условиях проводят испытания на RTFO-состаренных образцах, поскольку колея образуется в первый год эксплуатации дорожного полотна. На рис. 5.12 – 5.14 представлены результаты испытаний RTFO-состаренных образцов, которые проводили при температурах 58, 64, 70°С. Увеличение содержания АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к снижению значений остаточной деформации для всех температур испытания. Видно, что наименьшая остаточная деформация, при всех температурах испытания, после 20 циклов напряжения и упругого восстановления характерна для резинобитумного композита, в составе которого 18 вес.%

АПДДР. Кривые напряжения и упругого восстановления для ПБВ при температурах испытания 58 и 64°C лежат между образцами битума, и композиционных материалов на основе битума с 3 и 7 вес.% АПДДР, при температуре испытания 70 °C остаточная деформация для ПБВ меньше, чем для резинобитумного композита, содержащего 10 вес.% АПДДР. Из рис. 5.12 – 5.14, видно, что образцы резинобитумных композиционных материалов, содержащие 15 и 18 вес.% АПДДР, при трех температурах испытания, восстанавливаются после снятия приложенной нагрузки значительно сильнее, чем битумные композиты, содержащие меньшее количество АПДДР.

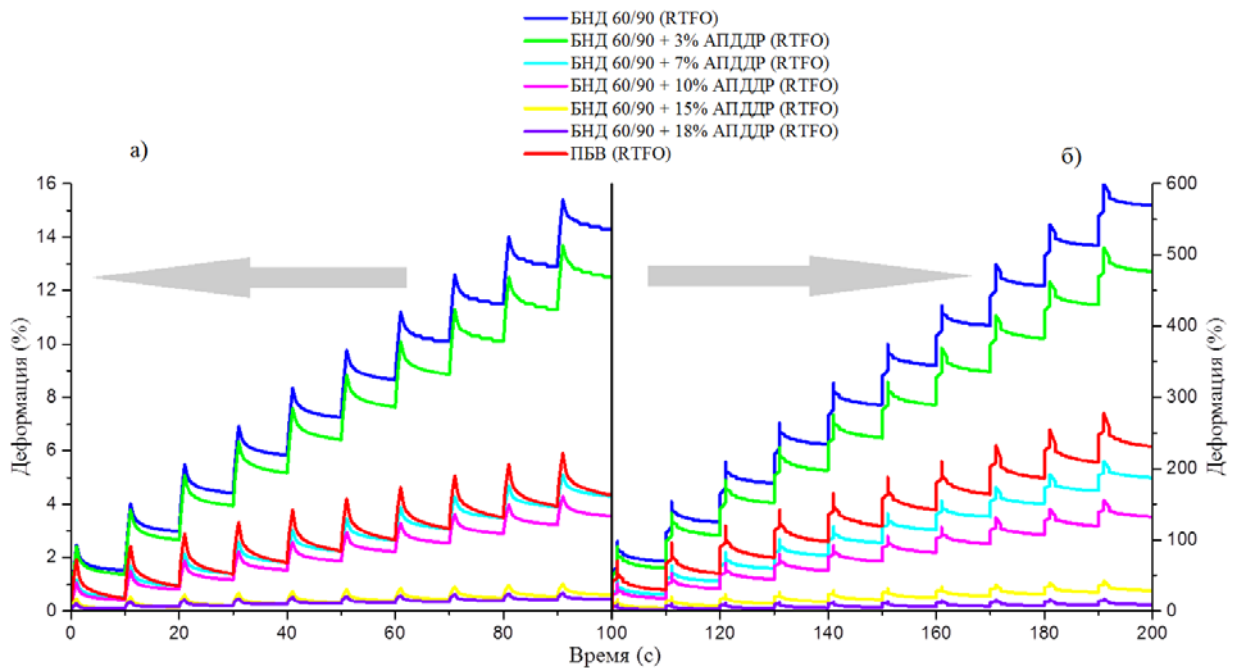


Рис. 5.12 Зависимость деформации от времени в условиях циклических нагружений при  $T=58^{\circ}\text{C}$  для RTFO-состаренных образцов: а) нагрузка 100 Па; б) нагрузка 3200 Па.

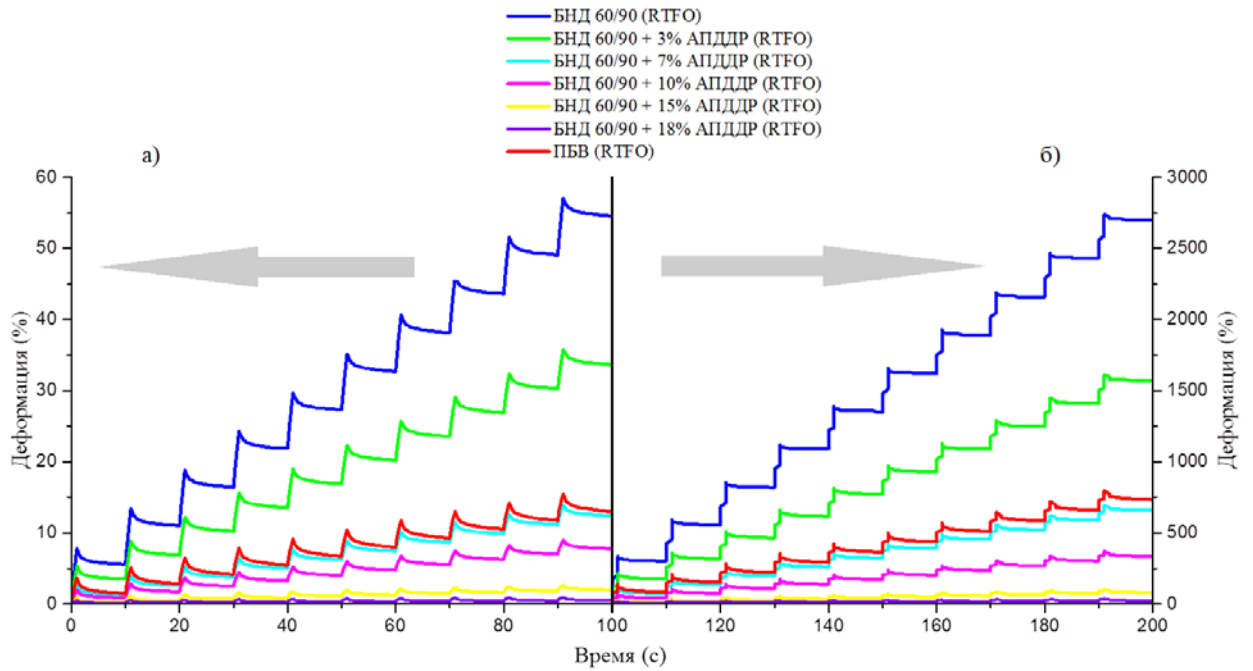


Рис. 5.13 Зависимость деформации от времени в условиях циклических нагружений при  $T=64^{\circ}\text{C}$  для RTFO-состаренных образцов: а) нагрузка 100 Па; б) нагрузка 3200 Па.

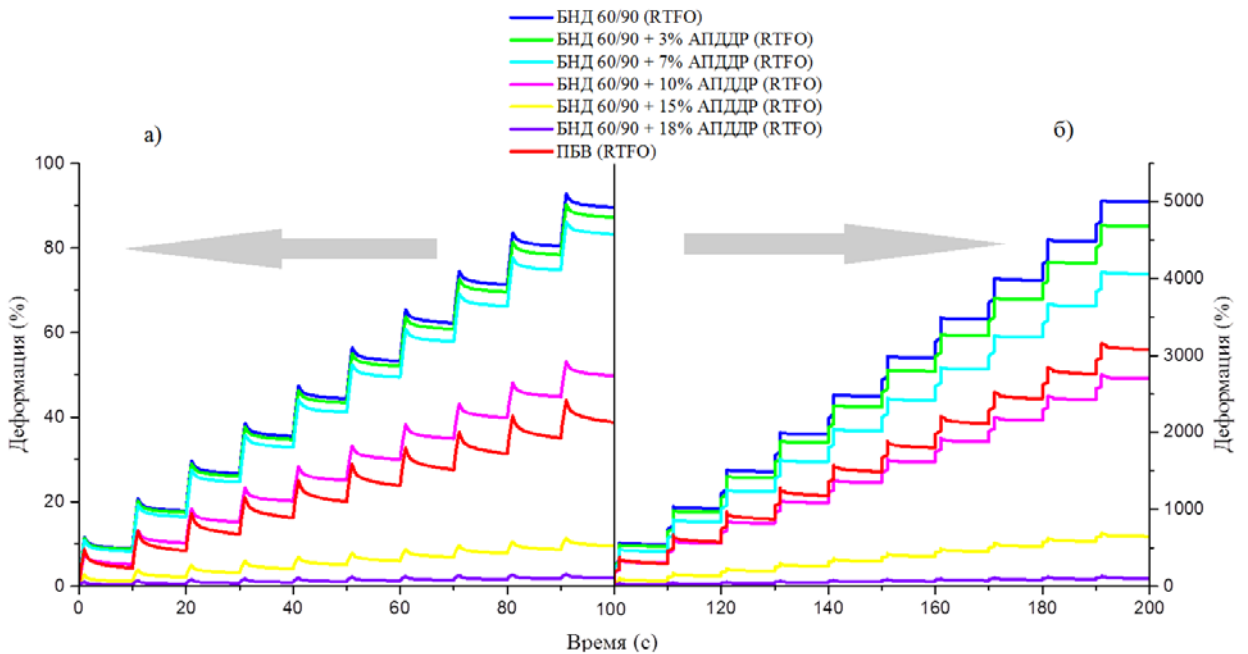


Рис. 5.14 Зависимость деформации от времени в условиях циклических нагружений при  $T=70^{\circ}\text{C}$  для RTFO-состаренных образцов: а) нагрузка 100 Па; б) нагрузка 3200 Па.

В качестве количественной характеристики оценки ползучести выступает значение остаточной податливости ползучести за 10 циклов при нагрузке 3200 Па –  $J_{nr3200}$  ( $\text{Па}^{-1}$ ).

$$J_{nr3200} = \frac{\text{Средняя за 10 циклов невосстановленная деформация ползучести в \%}}{\text{Приложенная нагрузка} = 3,2 \text{ кПа} * 100\%}$$

Чем больше значение  $J_{nr3200}$ , тем выше вероятность образования остаточной деформации в виде колеи при эксплуатации вяжущего в летний период в определенной климатической зоне. Температуры 58, 64 и 70 °С были выбраны исходя из климатических зон России, условно 58°С – это Мурманская область, 64°С – Московская область, 70°С – Краснодарский край. В таблице 2.5 приведены максимальные значения параметра  $J_{nr3200}$  для битумов, которые могут применяться в покрытиях, рассчитанных на определенный трафик движения. Эти данные были получены Американским департаментом транспорта в результате многолетних статистических сопоставлений значений  $J_{nr3200}$  для битума и колеиности покрытия как на дорогах, так и лабораторных образцов.

Исходя из полученных значений параметра  $J_{nr3200}$ , представленных на рис. 5.15, можно с уверенностью сказать, что резинобитумные композиционные материалы, содержащие 15 и 18 вес.% АПДДР, можно использовать в покрытиях на дорогах с наиболее интенсивным движением, поскольку  $J_{nr3200} < 0,5$  во всем спектре климатических зон. Использовать чистый битум, в жарких климатических зонах при укладке любого типа дорожного полотна нельзя, потому что на дорожном покрытии, уложенном с применением данного типа вяжущего, крайне быстро образуется колея. Применение битума в менее жарких климатических зонах возможно, однако, только при укладке дорог с невысокой интенсивностью трафика. Композиционный материал на основе битума и блок-сополимера СБС можно использовать на дорогах с экстремальной загруженностью, но только в северных регионах. В жарких климатических зонах ПБВ можно применять при укладке дорог с тяжелым типом движения.

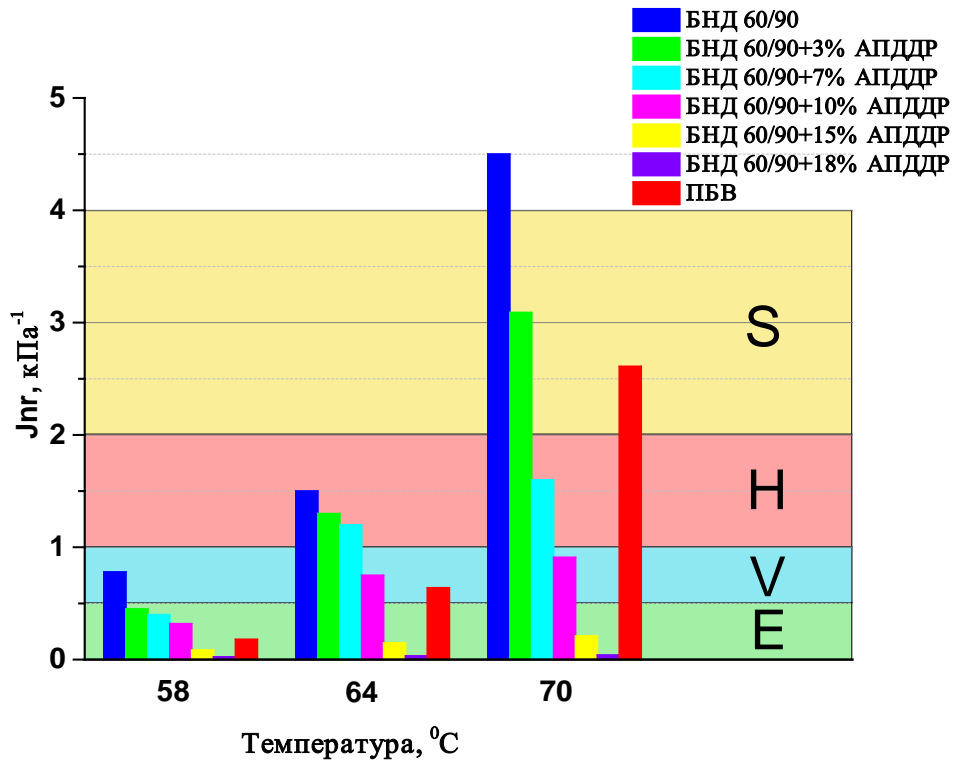


Рис. 5.15 Зависимость остаточной податливости ползучести битумных материалов от температуры.

### 5.5 Исследование стойкости материала к усталостному растрескиванию.

В различного рода материалах содержится большое количество nano размерных пустот и трещин, которые в при воздействии деформаций превращаются в более крупные, так называемые магистральные трещины. Они в свою очередь способны быстро разрастаться в идеально однородном материале, а в не однородном материале двигаются медленнее, задерживаясь на включениях. В дорожном покрытии при воздействии многократных циклических деформаций количество магистральных трещин увеличивается, некоторые из них прорастают на поверхность дорожного полотна, образуя мелкую сетку трещин, которые называют усталостными. Усталостное растрескивание, наряду с накоплением пластических деформаций, является основным видом ухудшения (качества) асфальтового покрытия. Эти два режима разрушения совершенно разные, но они связаны в том смысле, что в зависимости от типа битумного вяжущего, увеличение стойкости дорожного покрытия к образованию колеи может привести к уменьшению усталостной долговечности и наоборот.

Усталостное растрескивание на поверхности дорожного полотна образуется в интервале температур от 5 до 40 °С. Для начала, в этом диапазоне температур, мы рассмотрели изменение комплексного модуля и фазового угла исследуемых образцов. Из рис. 5.16 видно, что увеличение температуры испытания приводит к повышению комплексного модуля и снижению фазового угла для всех исследуемых образцов. Снижение фазового угла с увеличением содержания АПДДР в резинобитумном композите указывает на возрастание упругого отклика. Видно, что старение образцов приводит к повышению обоих показателей у всех образцов, указывая на их ожесточение. Отметим, что для ПБВ исследуемые показатели при всех температурах испытания ниже, чем у битума.

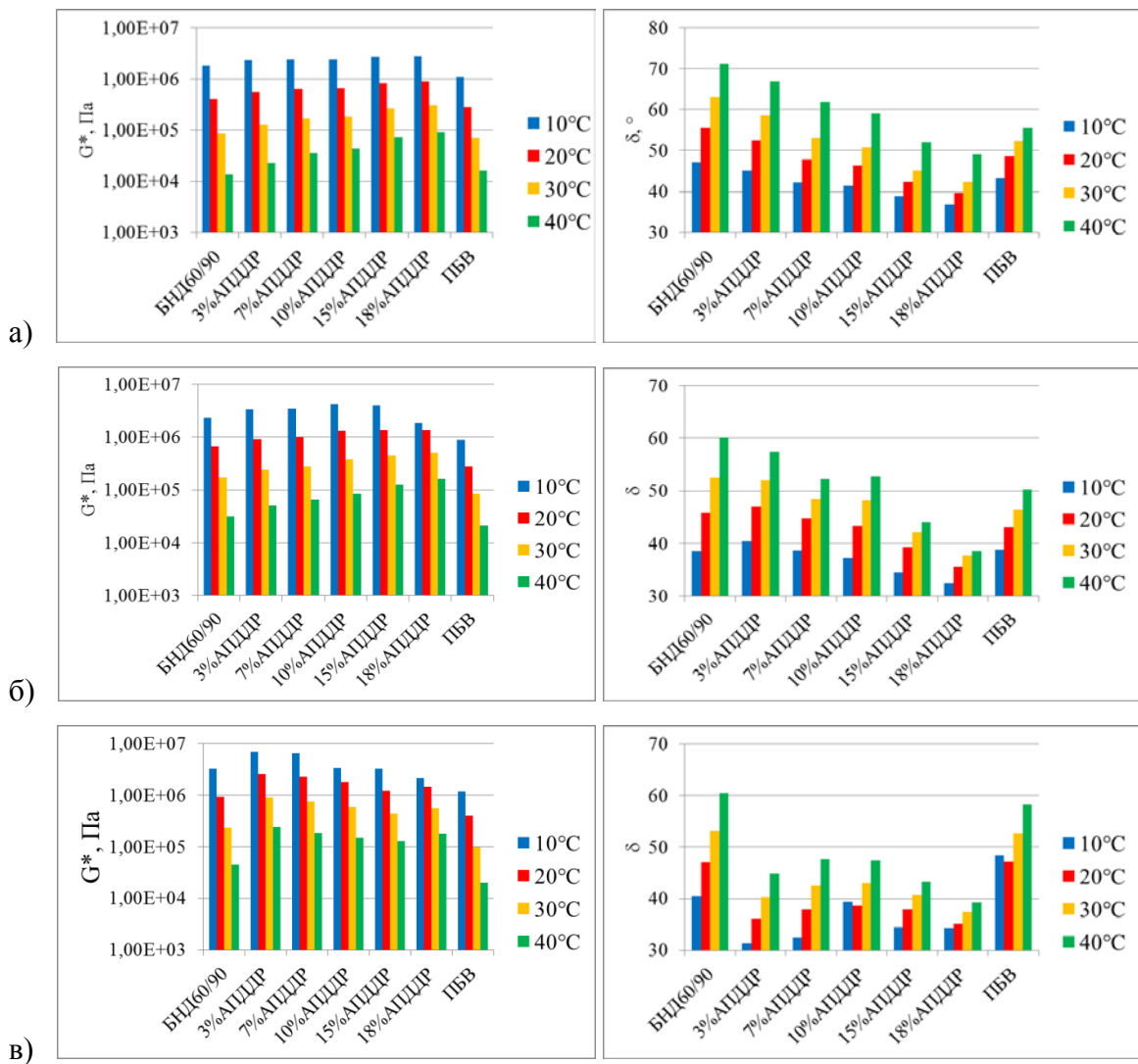


Рис. 5.16 Изменение комплексного модуля и фазового угла в интервале температур от 10 до 40°C для а) не состаренных; б) RTFO-состаренных; в) PAV-состаренных образцов.

Как упоминалось выше, усталостное растрескивание на поверхности дорожного полотна образуется в интервале температур от 5 до 40 °С и только лишь через год его

эксплуатации. Именно поэтому испытания на стойкость битумных материалов к образованию усталостных трещин проводят на PAV-состаренных образцах в интервале температур 5 – 40 °С. В таблице 5.6 представлены результаты, полученные в соответствии с AASHTO TP 101-12-UL. Видно, что расчетное количество циклов до разрушения при деформации 2,5 и 5 % увеличивается с увеличением содержания АПДДР в резинобитумном композите. Что касается ПБВ, у него количество циклов до разрушения примерно соответствует количеству циклов до разрушения для композиционного материала на основе битума и 10 вес.% АПДДР.

*Таблица 5.6 Расчетное количество циклов до разрушения при деформациях 2,5 и 5%*

Смесь		Количество циклов до разрушения при T=25°C	
		При $\gamma=2,50\%$	При $\gamma=5\%$
БНД 60/90		73 655	7 082
БНД 60/90	3% АПДДР	282 828	21 494
	7% АПДДР	453 054	28 996
	10% АПДДР	524 025	32 298
	15% АПДДР	2 071 798	81 123
	18% АПДДР	1 760 067	66 978
ПБВ		645 063	19 524

Как говорилось выше, образование усталостного растрескивания в однородном материале происходит существенно быстрее, чем в неоднородном. Поэтому, с точки зрения стойкости дорожного полотна к усталостному растрескиванию, создание композиционного материала на основе битума и АПДДР, является наиболее целесообразным, поскольку в нем микро и нано размерные поры заполнены микро и нано размерными фрагментами АПДДР, которые способны диссипировать накопленную энергию деформации, тем самым задерживать развитие магистральных, и как следствие усталостных, трещин при эксплуатации дорожного покрытия.

### **Заключение**

В данной главе исследованы основные реологические свойства композиционных материалов на основе битума и активного порошка дискретно девулканизированной резины. Также рассмотрено влияние содержания активного порошка дискретно девулканизированной резины на вязкоупругие свойства резинобитумных композиционных материалов.

Выявлено, что повышение содержания АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к:

- расширению температурного диапазона пластичности материала, поскольку верхняя температура пластичности повышается, а средняя температура пластичности снижается;
- увеличению стойкости к образованию пластических деформаций, поскольку эластичность композиционного материала увеличивается;
- увеличению температуры, при которой вязкие и упругие свойства резинобитумного композиционного материала проявляются одинаково, тем самым расширяя диапазон проявления упругих свойств материала в сторону высоких температур;
- повышению способности к восстановлению резинобитумного композиционного материала после снятия нагрузки, то есть способности дорожного покрытия сопротивляться образованию колеи на участках с крайне интенсивным движением в жарких климатических зонах;
- повышению усталостной стойкости, которая проявляется в виде усталостного растрескивания дорожного покрытия, при средних температурах эксплуатации.

Проведенные реологические исследования RTFO и PAV состаренных композиционных материалов на основе битума и АПДДР, в свою очередь, подтверждают структурирование битума микро и нано размерными фрагментами АПДДР, в процессе производства и эксплуатации дорожного покрытия, поскольку все исследованные характеристики были существенно улучшены после RTFO и PAV старения.

По результатам проведенного в главе 5 исследования можно сделать вывод о том, что для достижения наилучших реологических и, как следствие, эксплуатационных характеристик дорожного полотна использование резинобитумного композиционного материала содержащего АПДДР в количестве 10 – 15 вес.% от массы битума наиболее целесообразно.



## ГЛАВА 6. СОПОСТАВИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БИТУМА И АПДДР С ДРУГИМИ БИТУМНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

В настоящее время, на рынке существует большое количество материалов для создания битумных композиций. Однако, не все полученные битумные композиционные материалы удовлетворяют необходимым критериям, которые образуются исходя из тяжелых условий эксплуатации дорожного полотна. Поэтому было проведено сопоставительное исследование реологических свойств, которые в большей степени отражают эксплуатационные характеристики дороги, композиций битума, содержащих наиболее распространенные на рынке материалы, для улучшения характеристик асфальтобетонного связующего.

Состав и условия приготовления исследуемых образцов (п. 2.2) были выбраны в соответствии с рекомендациями их производителей.

Для определения верхней границы диапазона пластических свойств битумного материала была исследована верхняя температура пластичности (Таблице 6.1).

*Таблица 6.1 Верхняя температура пластичности  
битумных композиционных материалов*

Смесь		Температура, °С
БНД 60/90		70
БНД 60/90	15% АПДДР	88
	4% Kraton	82
	4% Цеолит	70
	4% Elvaloy	82
	4% Sasobit	76
	4% HoneyWell	88

Верхняя температура пластичности не модифицированного битума составляет 70°С. Введение цеолита в количестве 4 вес.%, не привело к ее повышению. Верхняя температура пластичности битумных композиционных материалов увеличилась с 70°С (БНД 60/90) до 76°С при введении Sasobit и до 82°С при введении Kraton и Elvaloy. Для композиционных материалов на основе битума с АПДДР и битума с HoneyWell верхняя температура пластичности увеличилась с 70°С до 88°С.

Поскольку верхняя температура пластичности увеличилась для всех исследуемых образцов, была проведена оценка их вязкости и предела текучести. На рис. 6.1 представлены кривые течения, полученные при температуре 64°C. Видно, что при малых скоростях сдвига у образцов битумных композиций, содержащих HoneyWell, Elvaloy, Kraton и АПДДР вязкость на порядок выше, чем у исходного битума и битума, содержащего Цеолит. Получение битумной композиции с 4 вес.% Sasobit незначительно, но все же приводит к повышению вязкости относительно исходного битума. При дальнейшем увеличении скорости сдвига до  $10 \text{ с}^{-1}$  вязкость остается практически постоянной для образцов БНД 60/90, БНД 60/90 + 4% Цеолита, БНД 60/90 + 4% Sasobit, БНД 60/90 + 4% Kraton и БНД 60/90 + 15% АПДДР. Для образцов БНД 60/90 + 4% HoneyWell и БНД 60/90 + 4% Elvaloy наблюдается (рис. 6.1) постоянное снижение вязкости с увеличением скорости сдвига.

Предел текучести увеличивается в 7 – 10 раз относительно исходного битума для битумных композиций на основе АПДДР, Kraton, Elvaloy и HoneyWell (Таблица 6.2). Получение битумного композиционного материала на основе Sasobit приводит к повышению предела текучести, лишь, в два раза. Введение Цеолита в дорожный битум не влияет на его предел текучести. Таким образом, при температуре испытания, наибольшую седиментационную стабильность имеют образцы битумных композиционных материалов на основе АПДДР, Kraton, Elvaloy и HoneyWell.

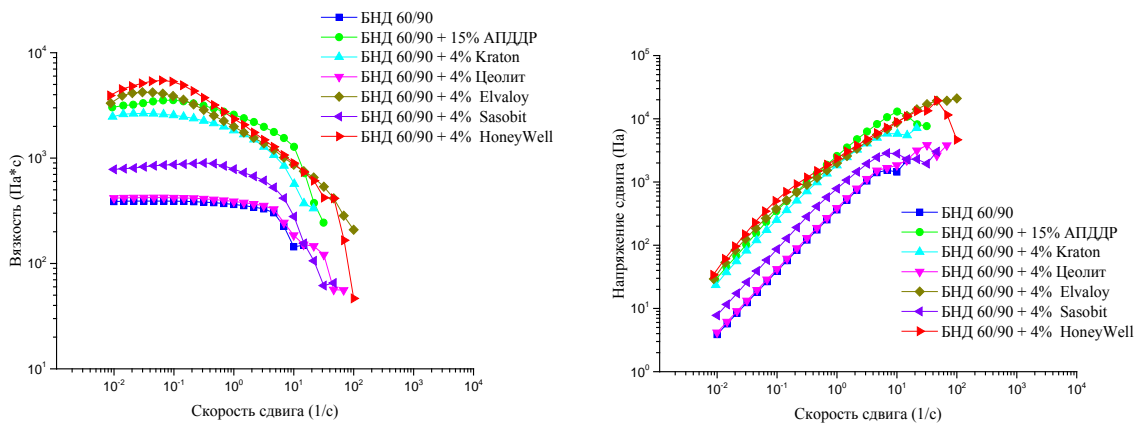


Рис. 6.1 Зависимость вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига при 64°C.

Таблица 6.2 Значения предела текучести при 64°C

Смесь		$\tau_t$ , Па
БНД 60/90		3,87
БНД 60/90	15% АПДДР	28,3
	4% Kraton	23,4
	4% Цеолит	4,17
	4% Elvaloy	29,3
	4% Sasobit	7,78
	4% HoneyWell	34

Для оценки влияния температуры на модуль упругости и тангенс угла механических потерь определили деформацию, до достижения которой битумные композиции проявляют линейные вязкоупругие свойства (LVE-деформация) (таблице 6.3).

Таблица 6.3 Предельная вязкоупругая деформация

Смесь		Деформация LVE, %
БНД 60/90		1
БНД 60/90	15% АПДДР	5
	4% Kraton	5
	4% Цеолит	10
	4% Elvaloy	5
	4% Sasobit	5
	4% HoneyWell	5

В линейном диапазоне деформаций были построены зависимости модуля накопления и модуля потерь от температуры. До достижения определенной температуры, при которой  $G' = G''$ , в битумном вязком преобладают упругие свойства, после вязкие. В таблице 6.4 приведены экспериментально полученные значения температуры, при которой  $G' = G''$ .

Таблица 6.4 Значения температуры, при которой  $\tan \delta = 1$  ( $G' = G''$ )

Смесь		Температура, °С, при $G' = G''$ ( $\tan \delta = 1$ )
БНД 60/90		7
БНД 60/90	15% АПДДР	29
	4% Kraton	12
	4% Цеолит	9
	4% Elvaloy	22
	4% Sasobit	27
	4% HoneyWell	16

Увеличение температуры, при которой  $G' = G''$ , относительно этой температуры исходного битума, говорит о расширении диапазона упругих свойств битумной композиции. Из таблицы 6.4 видно, что наивысшую температуру, при которой вязкие и упругие свойства битумного материала проявляются в равной степени, имеет образец, резинобитумного композиционного материала на основе 15 вес.% АПДДР, не сильно ему уступает битумная композиция содержащая 4 вес.% Sasobit. Введение Elvaloy, HoneyWell и Kraton повышает температуру, при которой  $G' = G''$ , с 7 °С (для исходного битума) до 22, 16 и 12 °С соответственно. Введение Цеолита оказало незначительное влияние на данный показатель.

Для рассмотрения пригодности, исследуемых битумных композиционных материалов, с точки зрения применимости их на дорогах была проведена оценка способности к восстановлению после снятия нагрузки, то есть в периоды отдыха между проходом транспорта. Затем рассчитано значение остаточной податливости ползучести при нагрузке 3200 Па –  $J_{пг3200}$ . На рис. 6.2 представлены графики зависимости деформации от времени, полученные в условиях циклических нагружений (10 циклов – 100 Па и последующие 10 циклов – 3200 Па) при  $T = 70^\circ\text{C}$  (п. 2.2.2.3).

Из графиков, приведённых на рис. 6.2, видно, что по сравнению с исходным битумом, для которого остаточная деформация равна 480 и 22500% после, соответственно, 10 и 20 циклов напряжения и упругого восстановления, наименьшую остаточную деформацию имеют образцы битумных композиционных материалов, содержащие АПДДР, HoneyWell, Elvaloy и Kraton. Введение в дорожный битум 4 вес.% Sasobit приводит к снижению остаточной деформации, по сравнению с остаточной деформацией для исходного, в 2 раза. Введение цеолита в дорожный битум не оказало сильного эффекта на значение остаточной деформации.

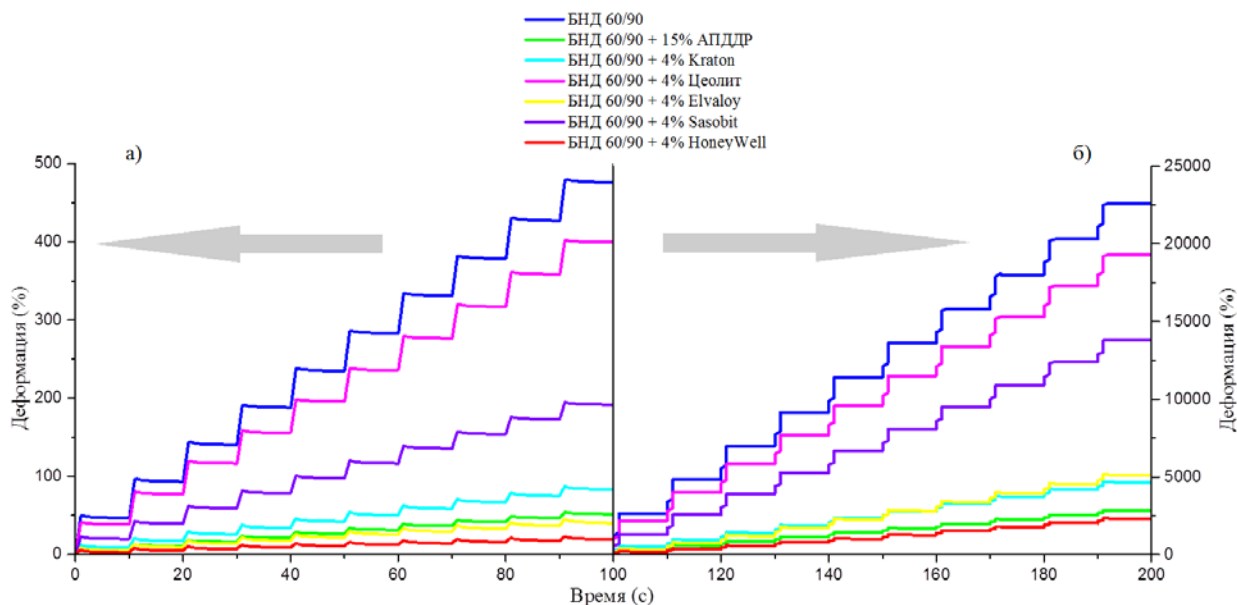


Рис. 6.2 Зависимость деформации от времени в условиях циклических нагружений при  $T=70^{\circ}\text{C}$ : а) нагрузка 100 Па и 3200 Па; б) нагрузка 100 Па.

Для оценки способности дорожного полотна сопротивляться образованию колеи, было рассчитано значение остаточной податливости ползучести при нагрузке 3200 Па –  $J_{\text{пг}3200}$  при трех температурах (58, 64 и  $70^{\circ}\text{C}$ ), которые отвечают климатическим регионам нашей страны (Мурманск, Москва, Краснодар). В таблице 2.5 приведены интервалы значений параметра  $J_{\text{пг}3200}$ , при достижении которых битумное вяжущее пригодно для эксплуатации в покрытиях, предназначенных для определенной интенсивности движения.

Исходя из полученных значений параметра  $J_{\text{пг}3200}$ , представленных на рис. 6.3, видно, что все исследуемые образцы, за исключением исходного битума и битумной композиции с Цеолитом можно использовать в северной климатической зоне при укладке дорог с экстремальной интенсивностью движения, поскольку, в данных условиях, все эти композиционные материалы способны к быстрому восстановлению после снятия нагрузки и, как следствие, покрытия, устроенные с их применением менее подвержены образованию колеи. В центральной части России и в ее северных регионах при укладке дорог с максимальной интенсивностью движения можно использовать битумные композиции с АПДДР, Kraton, Elvaloy и HoneyWell. Однако для жарких климатических зон и дорог с высоким трафиком, исходя из полученных данных, подходит лишь один из исследуемых материалов, это битумный композит на основе 15 вес.% АПДДР. [3]

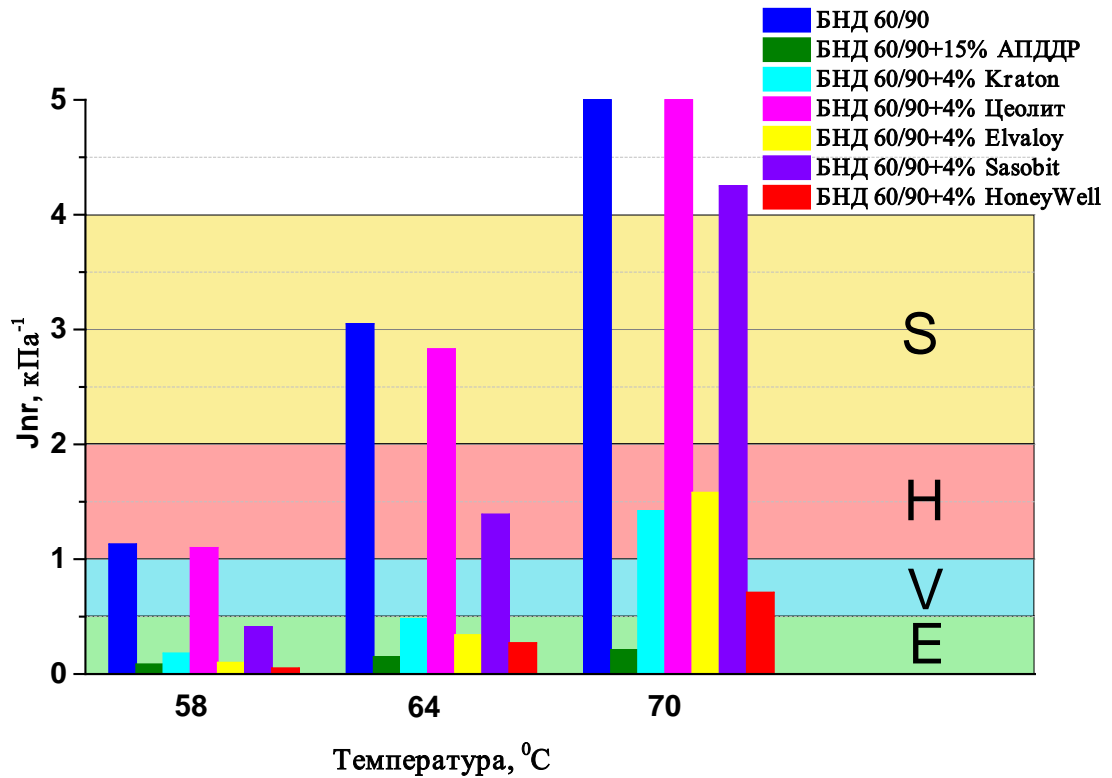


Рис. 6.3 Зависимость остаточной податливости ползучести битумных материалов от температуры.

Для оценки стойкости, исследуемых битумных композиционных материалов, к усталостному растрескиванию [3], которое проявляется в виде сетки трещин на поверхности дорожного полотна во время его длительной эксплуатации в диапазоне температур от 5 до 40 °C, мы подвергли циклическим нагрузкам в широком диапазоне деформаций (от 0,1 до 30%) и рассчитали какое количество циклов до разрушения могут выдержать исследуемые образцы при деформациях 2,5 и 5 %, которые соответствуют легким и тяжелым условиям эксплуатации (Таблица 6.5).

Таблица 6.5 Расчетное количество циклов до разрушения при деформациях 2,5 и 5%

Смесь		Количество циклов до разрушения при T=25°C	
		При $\gamma=2,5\%$	При $\gamma=5\%$
БНД 60/90		73 655	7 082
БНД 60/90	15% АПДДР	2 071 798	81 123
	4% Kraton	1 968 030	55 345
	4% Цеолит	116 021	11 689
	4% Elvaloy	513 256	39 894
	4% Sasobit	190 028	13 861
	4% HoneyWell	196 277	15 354

Из полученных результатов (Таблица 6.5) видно, что наибольшее количество циклов до разрушения при температуре 25°C может выдержать резинобитумный композиционный материал на основе АПДДР, немного, но все же, ему уступает композиция битума с Kraton. Остальные битумные композиции, по числу циклов до разрушения, уступают резинобитумному композиционному материалу в 2 – 10 раз.

### **Заключение**

В главе 6 проведено сопоставительное исследование реологических свойств композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами. Выявлено, что по всем исследуемым показателям, которые наиболее соотносимы с эксплуатационными характеристиками дорожного полотна, таким как верхняя температура пластичности, способность к восстановлению после снятия нагрузки и усталостная стойкость, наиболее ярко проявил себя резинобитумный композиционный материал на основе 15 вес.% АПДДР. В стойкости к образованию колеи, то есть в способности восстанавливаться после снятия нагрузки, в нежарких климатических зонах битумному композиту на основе АПДДР не уступали композиты на основе битума и Kraton, Elvaloy и HoneyWell, однако для жаркой климатической зоны пригодным остался лишь композит битума и АПДДР. При исследовании усталостных свойств битумных материалов, было выявлено, что те битумные композиции, которые наряду с резинобитумным композиционным материалом, показали высокую стойкость к образованию колеи, уступают битумной композиции на основе АПДДР в стойкости к усталостному растрескиванию в 2 – 10 раз.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование дисперсного состава и структуры активного порошка дискретнодевулканизованной резины.

- При оценке фракционного состава АПДДР выявлено, что он является полидисперсным продуктом.
- Размер частиц АПДДР варьируется от 10 до 800 мкм, при этом наибольшее количество частиц с размером  $\sim 300$  мкм.
- С помощью метода БЭТ выявлено, что частицы АПДДР имеют достаточно высокую удельную поверхность  $\sim 0,502$  м<sup>2</sup>/г, по-видимому, именно большим количеством частиц малого размера обусловлена такая величина удельной поверхности.
- Анализ микрофотографий СЭМ и АСМ, свидетельствует о наличии сложной организации структуры частиц АПДДР, который представляют собой агломераты из слабосвязанных более мелких фрагментов, средний размер которых 5 – 20 мкм.
- Предложен эффективный способ отмывки резиновых фрагментов от битума на микрофилт্রে с последующей возможностью изучения структуры полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.
- С помощью СЭМ фрагментов активного порошка, выделенных из резинобитумного композиционного материала, отмывкой битума на микрофилт্রে, было выявлено, что количество частиц активного порошка, размер которых около 10 мкм существенно увеличилось, это указывает на быстрый распад частиц АПДДР в горячем битуме на более мелкие (микро- и нано- размерные) фрагменты.

2. Впервые установлено, что в композиционных материалах на основе битума и АПДДР, резиновый порошок играет роль структурирующего агента. При этом, уже в процессе распада частиц АПДДР на мелкие резиновые фрагменты в образцах начинается образование островков гелиевой фазы, размер которых составляет в начале 100 – 300 нм и затем увеличивается до 1 – 5 мкм. В процессе кратковременного старения резинобитумного композиционного материала образуется сплошная гелиевая пленка с микро и нано размерными включениями резиновых фрагментов. Установлено, что такая гелиевая пленка сохраняет свою целостность даже при длительной отмывке от битума на микрофилт্রে.

3. Исследуя реологические свойства был установлен температурно-временной интервал, в котором композиционный материал на основе битума и АПДДР имеет высокие эксплуатационные показатели (время жизни). При температуре 180°С время



жизни резинобитумного композиционного материала составляет около 30 минут, предположительно из-за того, что при длительном воздействии такой высокой температуры происходит деструкция резины. А при температурах 160°C и 140°C время жизни составляет порядка трех часов.

4. Исследование вязкоупругих свойств композиционного материала на основе битума и АПДДР показало, что:

- Повышение содержания АПДДР в композиционном материале приводит к росту предела текучести и снижению вязкости, что указывает на повышение структурированности резинобитумного композиционного материала, и как следствие повышение седиментационной стабильности.
- Проведение кратковременного и длительного старения для каждой концентрации АПДДР в композиционном материале приводит к существенному росту предела текучести и снижению вязкости.
- Процесс старения подразумевает ухудшение показателей исследуемого материала, однако, было установлено, что свойства композиционного материала на основе битума и АПДДР не только не ухудшаются, а даже улучшаются во время кратковременного старения, т.е. в процессе производства асфальтобетонной смеси. Это объясняется тем, что во время производства асфальтобетонной смеси (кратковременного старения) происходит структурирование битума микро- и нано- размерными частицами активного порошка.
- Наибольшей стойкостью к образованию пластических деформаций обладают резинобитумные композиционные материалы содержащие 10 – 15 вес.% АПДДР. Это подтверждают результаты, представленные в п. 5.2.
- Увеличение концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к увеличению температуры, при которой вязкие и упругие свойства проявляются одинаково, тем самым расширяется диапазон вязкоупругих-свойств.
- Композиционные материалы на основе битума и АПДДР содержащие более 10 вес.% АПДДР способны восстанавливаться после снятия нагрузки на 60 – 90%.
- Увеличение концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к снижению средней невосстановленной упругой деформации более чем на порядок, это указывает на увеличение способности вяжущего сопротивляться образованию колеи в летний период в жаркой климатической зоне.

5. С помощью кривых «черной диаграммы», содержащих в себе информацию о поведении вяжущего в широком диапазоне частот и температур найдено:

– что даже при малых концентрациях активного порошка кривые «черной диаграммы» до температуры 30 – 40 °С аналогичны кривой исходного битума, но при дальнейшем повышении температуры наблюдается снижение фазового угла, что свидетельствует о значительном возрастании упругого отклика (эластичности) резинобитумного композиционного материала.

– что с увеличением концентрации АПДДР в резинобитумном композиционном материале, диапазон изменения значений фазового угла сужается.

– что после RTFO-старения с повышением концентрации активного порошка фазовый угол уменьшается. После PAV-старения в резинобитумного композиционного материала наблюдается дальнейшее снижение фазового угла. Это свидетельствует о значительном увеличении упругого отклика системы в результате старения. В то время как для образцов промышленного полимерно-битумного вяжущего после RTFO и PAV старения кривые «черных диаграмм» в области повышенных температур смещаются в сторону больших фазовых углов, что свидетельствует о снижении упругого отклика системы в процессе старения.

6. Установлено, что увеличение содержания АПДДР в резинобитумном композиционном материале приводит к повышению усталостной стойкости материала, поскольку происходит снижение фазового угла в интервале температур 10 - 40°С и как следствие упругого отклика.

7. Получено, что расчетное количество циклов до разрушения при температуре 25°С увеличивается с увеличением содержания активного порошка в резинобитумном композиционном материале до 15 вес.%. Однако дальнейшее повышение концентрации активного порошка приводит к снижению данного показателя.

8. Установлено, с точки зрения реологических и эксплуатационных показателей наиболее эффективным содержанием активного порошка в резинобитумном композиционном материале являются 10 – 15 вес.%.

9. При проведении сопоставительного исследования реологических свойств композиционного материала на основе битума и АПДДР с другими битумными композиционными материалами, выявлено, что по всем исследуемым показателям, таким как верхняя температура пластичности, способность к восстановлению после снятия нагрузки и усталостная стойкость, наиболее ярко проявил себя резинобитумный композиционный материал на основе 15 вес.% АПДДР. Также, было выявлено, что те битумные композиции, которые наряду с резинобитумным композиционным материалом,

показали высокую стойкость к образованию колеи, уступают битумной композиции на основе АПДР в стойкости к усталостному растрескиванию в 2 – 10 раз

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 1558954 СССР, МКИ. *С 04 В 26/26*. Способ получения дорожного битума [Текст] / С.В. Ступак, А.А. Гуреев, З.И. Сюняев, Е.Н. Ефанов, Т.С. Голодная, Н.И. Маненькова, Н.Г. Русских, В.Н. Кононов, А.С. Случ, В.А. Винокуров. – №4404943/23-04 ; заявл. 22.02.88 ; опубл. 23.04.90. Бюл. №15.
2. Андриади, Ю.Г. Комплексно модифицированное полимерно-битумное вяжущее для верхних слоев асфальтобетона [Текст]: Дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Андриади Юрий Георгиевич. – Ростов-на-Дону, 1999. – 125 с.
3. Берлин, А.А. Опыт применения стандартов SuperPave [Текст] / А.А. Берлин, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Т.В. Дударева, У.Г. Зверева, И.В. Гордеева, А.В. Сорокин, И.М. Рожков, А.В. Харпаев / Автомобильные дороги, – 2016. – №3. – С. 73.
4. Внукова, Л. В. Современные технологические линии переработки изношенных автопокрышек. Основные направления использования активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины [Текст] / Л. В. Внукова и др. // Вторичные ресурсы. – 2008. – №3. – С. 15-18.
5. Гельмер, В.О. Асфальтобетон [Текст] – Харьков: ДНТВУ, 1936
6. Гольц, М.Я. Об опыте применения битумов, модифицированных полимерами [Текст] / М.Я. Гольц // Автомобильные дороги. – 1998. – №7. С. 12.
7. Гордеева, И.В. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения [Текст] / И.В. Гордеева, Ю.А. Наумова, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, У.Г. Зверева // Вестник МИТХТ, – 2014. – Т.9. – №3. – С. 64.
8. Гордеева, И.В. Влияние процесса старения на свойства битумных вяжущих, содержащих продукты вторичной переработки резин [Текст] / И.В. Гордеева, А.И. Глухов, Ю.А. Наумова, И.А. Красоткина, У.Г. Зверева, В.Г. Никольский / 25-й Симпозиум «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов», – 2014. – С. 116.
9. Горовец, В. Г. Утилизация шин. Проблемы и ее аспекты [Текст] / В. Г. Горовец // Автотранспортное предприятие, – 2005. – №4. – С. 40.
10. Гохман, Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие [Текст] / Л.М. Гохман. – М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ», 2008. – 117 с.
11. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы [Текст] / Р.Б. Гун – М.: Химия, 1989, – 152 с.
12. Джент, А.Н. Каучук и резина. Наука и технология: монография [Текст] / А.Н. Джент, Д. Марк. – М.: Интеллект, 2011. – 767 с.

13. Доклад кандидата технических наук, зав. отделом комплексного использования изношенных шин ФГУП «НИИ шинной промышленности» [Текст] / Разгон, Д.Р. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.recyclers.ru/modules/section/item.php?itemid=101>
14. Дударева, Т.В. Особенности фракционного состава полимерных порошков, полученных методом ВСИ [Текст] / Т.В. Дударева, И.А. Красоткина, В.Г. Никольский // Научная конференция института химической физики РАН, март 2000 г. / ИХФ РАН. – М. – 2000. – С. 26.
15. Дударева, Т.В. Структура и свойства порошка дискретно девулканизованной резины, полученного методом высокотемпературного сдвигового разрушения [Текст] / Т.В. Дударева, У.Г. Зверева, И.А. Красоткина, В.Г. Никольский / VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, – 2015. – С. 60.
16. Забористов, В.Н. Мультиресайклинг - путь повышения эко-эффективности и производства [Текст] / В.Н. Забористов // Первая Всероссийская конференция по каучуку и резине: тезисы докладов, Москва, 26-28 февр. 2002. – М.: – 2002. – С. 304.
17. Зверева, У.Г. Резинобитумные вяжущие на основе активного порошка шинной резины: получение, структура, свойства [Текст] / У.Г. Зверева, В.Г. Никольский, И.В. Гордеева / Тезисы докладов Научной молодежной конференции Химия, физика, биология: пути интеграции, – Звенигород. – 2015. – С. 31.
18. Зверева, У.Г. Ползучесть и восстановление резинобитумных материалов в условиях многократных деформаций [Текст] / У.Г. Зверева, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, Т.В. Дударева, И.В. Гордеева / VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, – 2015. – С. 708.
19. Зверева, У.Г. Реологические свойства этилен-пропилен-диеновых эластомеров [Текст] / У.Г. Зверева, Д. В. Соломатин, О. П. Кузнецова, Э. В. Прут // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам», – 2015. – №12. – С. 7.
20. Иваньски, М. // Асфальтобетон как композиционный материал (с нанодисперсным и полимерным компонентами) [Текст] / М. Иваньски, Н.Б. Урьев. – М.: Технополиграфцентр, 2007. – 668с.
21. Касаткин, М.М. Проблемы переработки амортизованных автомобильных (авиационных) шин и отходов резины [Текст] / М.М. Касаткин. – М.: Издательство «СигналЪ», 2000. – 56 с
22. Колбановская, А.С. Дорожные битумы [Текст] / А.С. Колбановская. – М.: Транспорт, 1973. 262 с.

23. Корнев, А.Е. Вторичное использование резины [Текст] / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, Н.Я. Овсянников. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53 с
24. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов [Текст] / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: НППАИстек, 2005. – 508 с.
25. Кравченко, И.Б. Эластомерные материалы, содержащие тонкодисперсный эластичный наполнитель, получаемый методом высокотемпературного сдвигового измельчения [Текст]: Дисс. кан. техн. наук: 05.17.06. / Кравченко Иван Борисович – М., 2008. – 196 с
26. Крючков, А.Н. Деформирование и разрушение порошков сшитых эластомеров в условиях приложения давления и сдвига [Текст] / А.Н. Крючков, М.И. Кнунянц, С.А. Першин, И.Я. Дорфман, Э.В. Прут // Доклады АН СССР –1987. – Т. 295. – №5. – С. 1167
27. Лобачева, Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки: учебное пособие [Текст] / Г.К. Лобачева – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – 176 с.
28. Марков, В.В. Новые методы использования отработанных резин [Текст] / В.В. Марков, С.А. Резниченко, А.Е. Корнев, Ю.В. Кукушкин, Е.В. Алифанов / Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – №3. – С. 36.
29. Никольский, В.Г. Переработка и использование изношенных автопокрышек на современном этапе [Текст] / В.Г. Никольский // Химическая техника. – 2002, – № 4. – С. 4.
30. Никольский, В.Г. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия [Текст] / В.Г. Никольский, Т.В. Дударева., И.А. Красоткина, У.Г. Зверева, В.Г. Бекешев, В.Я. Рочев, А.М. Каплан, Н.И. Чекунаев, Л.В. Внукова, Н.М. Стырикович, И.В. Гордеева // Химическая Физика, – 2014. – Т.33. – №7. – С. 87.
31. Никольский, В.Г. Резиновые порошки с высокой химической активностью: получение, структура, свойства [Текст] / В.Г. Никольский // Научная конференция института химической физики РАН, март 1999 г. / ИХФ РАН. – М. – 1999. – С. 29.
32. Никольский, В.Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов. [Текст] / В.Г. Никольский // Вторичные ресурсы – 2002. – № 1. – С. 48.
33. Ноордам, А. Битумные кровельные материалы, модифицированные полимерами [Текст] / А. Ноордам // Строительные материалы, – 1990. – №11. – С. 25.
34. Ношей, А. Блок-сополимер [Текст] / А. Ношей Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 480 с.
35. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст]: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. / В.Л. Миронов – М.: Техносфера, 2009, – 143 с.
36. Пат. 2011667 Российская Федерация, МКИ С 08 L 95/00. Битумная композиция и способ ее получения [Текст] / Мелькумова Т.А., Нуралов А.Р., Сальникова В.И., Куликов

- В.В., Шейнин А.М., Гулимов А.Г., Кияшко Н.Г., Кальгина М.А., Анцупова Н.Б. – № 4900181/05; заявл. 09.01.91; опубл. 30.04.94.
37. Пат. 2299228 Российская Федерация, МКИ С 08 L 95/00. Битумное вяжущее для дорожного покрытия и способ его получения [Текст] / Лейгланд В.Г. – № 94035647/63 ; заявл. 27.02.97 ; опубл. 20.05.07. Бюл. №14.
38. Пат. 2344037 Российская Федерация, В29В17/00. Способ получения высокодисперсного порошка из полимерного материала и устройство для его получения [Текст] / В.Г. Никольский // № 2006144749/12 ; заявл. 12.09.06 ; опубл. 20.01.09. Бюл. №2.
39. Пат. 726731 Германия [Текст], 1992.
40. Платонов, А.П. Полимерные материалы в дорожном и аэродромном строительстве [Текст] / А.П. Платонов – М.: Транспорт, 1994. – 157 с.
41. Покровский, А. В. Применение дефлегматоров [Текст] / А. В. Покровский, Н. В. Майданова // Автомобильные дороги. – 2011. – № 5. – С. 80.
42. Прут, Э.В. Creep instability and fragmentation of polymers (review) [Текст] / Э.В. Прут // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36. – №4. – С. 601.
43. Радовский, Б.С. Технология нового теплого асфальтобетона в США [Текст] / Б.С. Радовский / Дорожная техника, – 2008, – С.24.
44. Розенталь, Д.А. Модификация свойств битумов полимерными добавками [Текст] / Д.А. Розенталь, Л.С. Таболина, В.А. Федосова. М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1988, 49 с.
45. Руденский, А.В. Дорожные асфальтобетонные покрытия [Текст] / А.В. Руденский – М.: Транспорт, 1992. 253 с.
46. Руководство по эксплуатации приборов по определению удельной поверхности компании NOVA. 168 с.
47. Соломатин, Д.В. Механизм образования тонкодисперсных резиновых порошков на основе тройных этилен-пропилен-диеновых вулканизаторов [Текст] / Д.В. Соломатин, О.П. Кузнецова, У.Г. Зверева, В.Я. Рочев, В.Г. Бекешев, Э.В. Прут // Химическая Физика, – 2016. – Т.35. – №7. – С. 1.
48. Соломатин, Д.В. Механические и реологические свойства композиций на основе изотактического полипропилена и резинового порошка [Текст] / Д.В. Соломатин, О.П. Кузнецова, У.Г. Зверева, Э.В. Прут // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2015. – №21. – С. 236.
49. Термоэластопласты [Текст] / под ред. Моисеева В.В. – М.: Химия, 1985. – с.136
50. Технология резины: Рецептуростроение и испытания [Текст] / под ред. Дж. С. Дика / пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
51. Фукс, Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов [Текст] / Г.И. Фукс. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 328 с.

52. Хойберг, А. Дж. Битумные материалы. Асфальты, смолы, пеки [Текст] / пер. с англ. – М.: Химия, 1974. – 247 с.
53. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст] / пер. с англ. И.А. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. 312 с.
54. Щербаков, И.Ф. Тез. докл. совещания по проблемам переработки использования изношенных шин и получаемых из них продуктов / И.Ф. Щербаков, А.К. Чуксин, А.А. Стец. – М.: НИИШП. – 1991. – С.8.
55. AASHTO MP 1 Performance grade asphalt binder specification [Текст] /. American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C.
56. AASHTO TP 101-12-UL Standard method of test for estimating damage tolerance of asphalt binders using the linear amplitude sweep [Текст] / American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C.
57. Airey, G.D. Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen [Текст] / G.D. Airey / Polymer Modified bitumen.– Woodhead Publishing, Cambridge, UK. – 2011.
58. Airey, G.D. Rheological characteristics of polymer modified and aged bitumens [Текст]: PhD Thesis / G.D. Airey. – The University of Nottingham, 1997.
59. Airey, G.D. Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified road bitumens [Текст] / G.D. Airey / Construction and Building Materials. – 2002, – №16, P. 483.
60. Allen, T. Particle size measurement [Текст] / Т. Allen – New York: Chapman and Hall. – 1997. – 806 p.
61. Allen, T. Powder sampling and particle size determination [Текст] / Т. Allen – Boston: Elsevier. – 2003. – 660 p.
62. American association of state highway and transportation officials (AASHTO), Strategic Highway Research Program (SHRP).
63. Anderson, D.A., Binder Characterization and Evaluation [Текст] / D.A. Anderson, D.W. Christensen, H.U. Bahia, R. Dongre, M.G. Sharma, C.E. Antle // Volume 3: Physical Characterization, SHRP report A- 369. – Washington D. C.: National Research Council, 1994.
64. ASTM D7175–15 Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer [Текст] / ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.astm.org/Standards/D7175.htm>
65. ASTM D7405–15 Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer [Текст] / ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.astm.org/Standards/D7405.htm>.



66. Brûlé, B. La microscopie de fluorescence appliquée à l'observation de bitumes thermoplastiques [Текст] / B. Brûlé, M. Druon // Bull Liaison Lab Ponts Chaussées. – 1975; – 79:11 – 4 p.
67. De Moraes, M.B. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen [Текст] / M.B. De Moraes, R.B. Pereira, R.A. Simão, L.F.M. Leite // Journal of Microscopy. – 2010. – V. 239, – Pt. 1. – 46 p.
68. De, S. K., Rubber recycling [Текст] / S. K. De, A. I. Isayev, K. Khait – Boca Raton, FL: Taylor & Francis/CRC Press, 2005. – 514 p.
69. Diefenderfer, S., Installation of warm mix asphalt projects in Virginia [Текст] / S. Diefenderfer, K.K. McGhee, B.M. Donaldson // Final report. – 2007. – P. 1.
70. Doğan, M. Effect of polymer additives on the physical properties of bitumen based composites [Текст] / Doğan M. // A thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, 2006
71. EN 12591 Brussels. Bitumen and bituminous binders – Specifications for paving grade bitumens [Текст] / European Committee for Standardization, 1999.
72. Federal highway administration [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.fhwa.dot.gov/research/tfhrc/programs/infrastructure/pavements/ltpb/ltpbbind.cfm>
73. Frewin, C. L. Atomic force microscopy investigations into biology – from cell to protein [Текст] / C. L. Frewin – Rijeka: InTech, 2012. – 354 p.
74. Gaskin, J. On bitumen microstructure and the effects of crack healing [Текст] / J. Gaskin / Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, 2013.
75. Gaweł, I. Rubber modified bitumen [Текст] / I. Gaweł, / Polymer Modified Bitumen. Properties and characterization, Woodhead Publishing Cambridge, – UK, 2011.
76. Hongu, T. Now fibers [Текст] / T. Hongu, G.O. Phillips / Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 1997.
77. Hopman, P. Effects of hydrate lime on the behavior of mastics and on their construction aging [Текст] / P. Hopman, A. Venelstrate, A. Verhesselt, D. Walter // V International Conference “Durable and Safe Roads Pavements”. Kielce, Poland, 1999, – P. 59.
78. Isaccson, Zeng H. Cracking of asphalt at low temperature as related to bitumen rheology [Текст] / Zeng H. Isaccson / J. Mater Sci. – 2003, – P.70.
79. Item 400HS. Standard specification for asphalt concrete-high stress using polypropylene fibers. Construction and Materials Specifications [Текст] / Ohio Department of Transportation , Columbus, OH, 1998.
80. Jäger, A. Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy (AFM) [Текст] / A. Jäger, R. Lackner, C. Elsenmenger-Sittner, R. Blab / Proc. Appl. Math. Mech. – 2004, –№ 4. – P.400.

81. Johnson, C. M. Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method [Текст] / C. M. Johnson, University of Wisconsin – Madison, 2010.
82. Jones, D. R. The asphalt model: results of the SHRP asphalt research program [Текст] / D. R. Jones, T. W. Kennedy. Proceedings of the Conference, Strategic Highways Research Program and Traffic Safety on Two Continents, – Part Four, Gothenberg, 1991.
83. Jones, D.R., The asphalt model: results of the SHPR asphalt research program [Текст] / D.R Jones, T.W. Kennedy / Center for Transportation Research University of Texas, Austin, Texas, USA., 1992.
84. Kutay, M.E Internal structure characteristics of crumb rubber modified asphalt binders: an analysis using 3d X-Ray microtomography imaging / M.E Kutay, H. Ozturk / Proceeding of the Asphalt Rubber 2012 Conference, Germany, 2012.
85. Leseur, D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity [Текст] / D. Leseur, J.-F. Gerard, P. Claudy, J.-M. Letoffe, J.-P. Planche, D. Martin / The journal of rheology. – 1996. – V. 40. – P. 813.
86. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification [Текст] / D. Lesueur / Advances in Colloid and Interface Science. – 2009. – V.145. – P. 42.
87. Lima, C. Aging studies of asphalt-rubber binder [Текст] / C. Lima, L. Tom, C. Filho, S. Soares, J. Soares / Asphalt rubber 2006 conference, Palm Springs, USA, 2006. – P.797.
88. Little, D.N. Chemical and mechanical mechanisms of moisture damage in hot mix asphalts [Текст] / D.N. Little, D.R. Jones [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.dot.ca.gov/hq/esc/Translab/pubs/NSMS2003/Presentation2\\_ChemcialMechanisms](http://www.dot.ca.gov/hq/esc/Translab/pubs/NSMS2003/Presentation2_ChemcialMechanisms).
89. Luszawski, S. Nawierzchnie bitumizne [Текст] / S. Luszawski, WKiL: Warszawa, 1968, –544 p.
90. Mack, C. J. Colloid chemistry of asphalts. journal of the institute of petroleum technologists [Текст] / C. J. Mack, J.Phys.Chem. – 1932. – V.26. – P. 2901.
91. Maridass, B. Recycling of waste tire rubber powder: devulcanization in a counter-rotating twin screw extruder [Текст] / B.Maridass, B. R. Gupta, Kautschuk Gummi Kunstst., 2003. – V. 56, – P. 232.
92. Masson, J.-F. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy [Текст] / J.-F. Masson, V. Leblond, J. Margeson, Journal of Microscopy. – 2006. – V. 221. – Part 1. – P. 17.
93. Masson, J.-F. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano- and micro-domains by cryogenic AFM and PDM [Текст] / J.-F. Masson, V. Leblond, J. Margeson, S. Bundalo-Perc / Journal of Microscopy. – 2007. – V. 227. – Part 3, – P. 191.
94. McDoniel, S. Application of cracking and seating and use of fibers to control reflection cracking [Текст] / S. McDoniel, Transportaion Research Record. – 1993. – V.1388. – P. 150.

95. McNally, T. Introduction to polymer modified bitumen [Текст] / Т. McNally / Polymer Modified bitumen. – Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
96. Minnesota Asphalt Pavement Association, 2003
97. Muench, S.T., Asphalt [Текст] / S.T. Muench, J.P. Mahoney, L.M. Pierce, WDOT Pavement Guides. 2003 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://training.ce.washington.edu/WSDOT/Modules/03\\_materials/03-3\\_body.htm](http://training.ce.washington.edu/WSDOT/Modules/03_materials/03-3_body.htm).
98. NCHRP 186. The superpave mix design system: anatomy of a research program [Текст] / Washington, D.C., 2011.
99. NCHRP Report 459. Superpave protocols for modified asphalt binders [Текст] / Washington, D.C., 2001.
100. NCHRP Report 709. Investigation of short-term laboratory aging of neat and modified asphalt binders [Текст] / Washington, D.C., 2012.
101. Nikolskii, V. G. Development and Properties of New Nanomodifiers for Road Pavement [Текст] / V. G. Nikolskii, T. V. Dudareva, I. A. Krasotkina, U.G. Zvereva, V. G. Bekeshev, V. Ya. Rochev, A. M. Kaplan, N. I. Chekunaev, L. V. Vnukova, N. M. Styrikovich, and I. V. Gordeeva / Russian Journal of Physical Chemistry B, – 2014. – V. 8. – No. 4. – P. 577.
102. Pat. 62.121.741 Japan [Текст] / M. Okuda, 1987.
103. Patent 4.599.711 US [Текст] / D. Mangaraj, 1986.
104. Pauli, A. T. Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy[Текст] / A. T. Pauli, R. W. Grimes, A. G. Beemer / T. F. Turner & J. F. Branthaver. – 2011. – V. 12. . – № 4. . – P. 291.
105. Petersen, J.C. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: State of the art [Текст] / J.C. Petersen / Transportation Research Record 999, National Research Council. – 1984. – P. 13.
106. Peterson, J. C. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability [Текст] / J.C. Petersen, T. F. Yen and G. V. Chilingar. Asphaltenes and asphalts. London: Elsevier Science B.V. – 2000. – P. 363.
107. Pfeiffer, J.P.H. Asphaltic bitumen as colloid system [Текст] / J.P.H. Pfeiffer, R.N.J. Saal / The Journal of physical chemistry. – 1939. – V. 44. – №2. – P. 139.
108. Read, J. The Shell Bitumen Handbook [Текст] / J. Read, D. Whiteoak, 5th Ed. London: Thomas Telford Publishing, 2003. – P. 195.
109. Redelius, P. Relation between bitumen chemistry and performance [Текст] / P. Redelius / Proceedings of the RILEM Technical Committee TC 231 workshop on micro- and nano-characterisation and modelling of bituminous materials, Duebendorf, 2011.
110. Rheological testing of crumb rubber modified bitumen [Текст] / 7th International Committee on Road and Airfield Pavement Technology, Thailand, 2011.

111. Robertson, R. E., Development of a performance related chemical model of petroleum asphalt for SHRP [Текст] / R.E. Robertson, J.F. Branthaver, J.C. Peterson / American chemical society division of fuel chemistry preprints. – 1992. – V. 37. – Issue 3. – P. 1272.
112. Rubin, I.I. Handbook of Plastic Materials and Technology [Текст] / I.I. Rubin, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
113. Schemets, A. On the existence of wax-induced phase separation in bitumen [Текст] / A. Schemets, N. Kringos, T. Pauli, P. Redelius, T. Scarpas / Intern. J. of Pavement Engineering. – 2010. – V. 11. – N 6. – P. 555.
114. Shatnawi, S. White paper on comparisons of rubberized asphalt binders: asphalt-rubber and terminal blend [Текст] / S. Shatnawi, Rubber Pabements Association, 2011.
115. Siddiqui, M.N. Studies on the ageing behavior of the Arabian asphalts [Текст] / M.N. Siddiqui, M.F. Ali / Fuel. – 1999. – V.1005. – P.15.
116. Soenen, H. SBS Modified Bitumen's: Does their morphology and storage stability influence asphalt mix performance [Текст] / H. Soenen, X. Lu, P. Redelius. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nynas.com/Global/Bitumen%20for%20paving%20applications/UK/SBS%20Modified%20Bitumens.pdf>
117. Superpave mix design [Текст] / Asphalt Institute Superpave Series. – 1996. – № 2.
118. Superpave: performance by design [Текст] / Final report of the TRB superpave committee. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf>.
119. Syvitski, J. P. M. Principles, methods, and application of particle size analysis [Текст] / J. P. M. Syvitski / New York: Cambridge University Press, 1991. – 368 p.
120. Tapkin, S. The effect of polypropylene fibers on asphalt performance [Текст] / S. Tapkin / Building NS Environment. – 2008. – Vol. 43. – P. 1065.
121. Terminal blended rubberized asphalt goes mainstream – now PG graded / Asphalt magazine / Asphalt institute, 2008.
122. The multiple stress creep recovery (MSCR) procedure [Текст] / Technical Brief (FHWA-HIF-11-038), Kwiecień, 2011.
123. Wamer, W.C. Rubber Chem. Technol. [Текст] / W.C. Wamer, 1994. – V.67. – P. 559.
124. Way, G.B. Final Report “Asphalt Rubber Standand Practice Guide [Текст] / G.B. Way / Arizona State University, 2011.
125. Way, G.B. Rubberised bitumen in road construction [Текст] / G.B. Way / The waste and resuorces action programme, Bandury, Oxfordshire, UK, The Old Academy, 2006.
126. Wu, S.-P. Effect of fiber types on relevant properties of porous asphalt [Текст] / S.-P. Wu / Transactions of nonferrous metals society of China. – 2006. – V.16. – P. 291.

127. Xu, R. Particle characterization: light scattering methods [Текст] / R. Xu, New York: Kluwer Academic Pub, 2000. – 397 p.
128. Yusoff, N. I. Md. Modelling the Linear Viscoelastic Rheological Properties of Bituminous Binders [Текст] / N. I. Md. Yusoff, Thesis submitted to the University of Nottingham For the degree of Doctor of Philosophy, 2012.
129. Zhang, H.L. Effect of aging on the morphology of bitumen by atomic force microscopy [Текст] / H.L. Zhang, J.Y. Yu, Z.H. Xue, S.P. Wu / Journal of microscopy. – 2011. – V. 246. – Issue 1. – P. 11.
130. Zvereva, U.G. Rheological properties of ethylene-propylene-diene elastomers [Текст] / U.G. Zvereva, D.V. Solomatin, O.P. Kuznetsova, E.V. Prut // Polymer Science - Series D, – 2016. – №9 (2). – C. 234.