

УДК 625.855.3

**В. И. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, А. А. СТУКАЛОВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО И ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО  
СТАРЕНИЯ ДОРОЖНЫХ ОРГАНОБЕТОНОВ**

Статья посвящена теоретическому и экспериментальному установлению закономерностей физико-химических процессов старения смесей и бетонов на органических вяжущих в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в конструкцию дорожной одежды в условиях эксплуатации покрытий из асфальто- и дегтебетонных смесей. С использованием метода экспериментально-статистического моделирования установлено определяющую роль температуры производства на интенсивность старения дегтебетонной смеси, влияние которой на порядок выше времени производства (факторы варьирования – температура производства 105–165 °С, время производства смеси 1–3 мин). Интенсивность технологического старения горячих дегтебетонных смесей не зависит от состава дисперсионной среды вяжущего (каменноугольная смола или антраценовое масло). Интенсивность старения на кварцевом минеральном порошке существенно выше, чем на известняковом минеральном порошке. С повышением температуры производства смесей температурный интервал уплотнения смещается от 70 к 100 °С. Нормативная плотность бетона в покрытии нежесткой дорожной одежды из смесей, которые приготовлены при температуре выше 130 °С, не обеспечивается. Установлено, что интенсивность технологического старения дегтебетонных смесей определяется испарением легкокипящих веществ  $\gamma$ -фракции (определяющий фактор), оксиполиконденсацией веществ дегтя и капиллярной фильтрацией составляющих каменноугольных вяжущих в поры минеральных материалов. Построена обобщенная зависимость интенсивности старения дегтебетонных смесей в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, при транспортировании к месту укладки в слой дорожной одежды и в процессе ускоренного теплового старения в климатической камере ИП-1 при 60 °С и ультрафиолетовом облучении. В зависимости от вязкости каменноугольного дегтя рассчитан годовой эквивалент времени старения дегтебетонного покрытия в условиях эксплуатации. Определен срок службы дегтебетонного покрытия до устройства защитных поверхностных тонкослойных покрытий, например с использованием литых эмульсионно-минеральных смесей.

**старение асфальтовяжущих веществ (АВВ), органобетонных смесей и органобетонов, ИК-спектроскопия  
состаренных АВВ, прогнозирование долговечности органобетонов**

В процессе производства, термостатирования в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды и в условиях эксплуатации в покрытии нежесткой дорожной одежды автомобильной дороги бетонные смеси и бетон, приготовленные на органических вяжущих, подвергаются старению. Основными внешними факторами, определяющими необратимое изменение свойств дегтебетонов и асфальтобетонов, являются температура, проникающая радиация, ультрафиолетовый спектр солнца, кислород воздуха, влага, агрессивные химические вещества и др., а внутренними: вид и консистенция органического вяжущего, химико-минералогический состав минеральных составляющих асфальтобетонов и дегтебетонов, тип гранулометрии, структура и текстура бетона и др. [1–6].

Это приводит к тому, что срок службы, например, асфальтобетонных и дегтебетонных покрытий, составляет всего 6–8 лет вместо 12–18 [4, 5].

В работах Л. И. Базжина, Г. С. Бахраха, В. В. Бутовой, С. И. Гельфанд, А. С. Колбановской, В. Д. Шестеркина и других ученых показано, что процессы необратимого изменения свойств в органических вяжущих при воздействии активаторов старения и прежде всего кислорода воздуха и температуры происходят, например для композиционных материалов на основе нефтяных дорожных битумов битумных систем в три стадии [1–7]:

© В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов, А. А. Стукалов, 2014

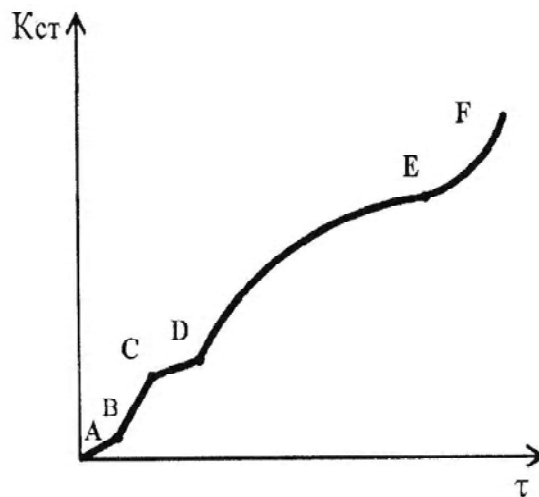
- 1) образование коагуляционной сетки асфальтенов из надмолекулярных образований смол;
- 2) развитие жесткой пространственной сетки;
- 3) разрушение жесткой пространственной структурной сетки.

В то же время не достаточно изученными являются следующие факторы и процессы, влияющие на процесс старения: температурно-временные параметры технологических режимов производства бетонных смесей на органических вяжущих; физико-химические превращения в адсорбционно-сольватных слоях органических вяжущих на поверхности минеральных материалов под действием температуры и ультрафиолетового спектра солнечных лучей.

**Целью работы** является установление закономерностей физико-химических процессов старения бетонов на органических вяжущих в процессе производства, хранения в термосбункерах, транспортирования к месту укладки в покрытие дорожной одежды и при эксплуатации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гипотетическая зависимость этапов старения органобетонных смесей и бетонов во времени от объединения составляющих в асфальтосмесителе, термостатировании в термосбункерах, транспортировании к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды, уплотнении, а также в период эксплуатации дорожного покрытия приведена на (рис. 1).



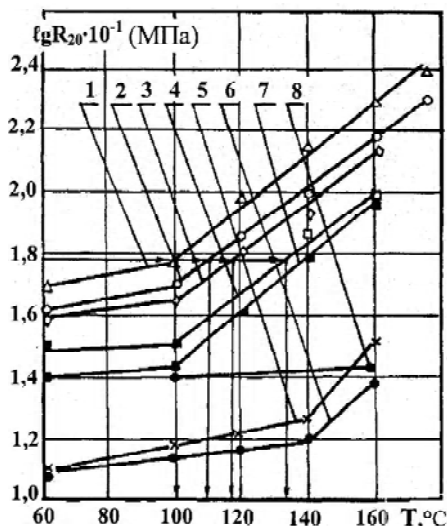
**Рисунок 1** – Этапы старения ( $K_{ст}$ ) органобетонных смесей и органобетона во времени ( $\tau$ ): АВ – процесс производства бетонной смеси на органическом вяжущем; ВС – термостатирование смесей в термосбункерах; CD – транспортирование смеси к месту укладки; DE – нахождение асфальто- и дегтебетона в покрытии дорожной одежды; EF – критическое необратимое изменение свойств бетонов (критическая потеря органического вяжущего в бетоне).

С использованием экспериментально-статистического моделирования установлена определяющая роль температуры производства бетонных смесей на органических вяжущих (на примере дегтебетонных), влияние которой при технологическом старении на порядок выше времени перемешивания смеси (1).

$$Y_1(x_1, x_2) = 5 + 2,2x_1 + 0,2x_2 + 0,5x_1^2, \quad (1)$$

где  $Y_1$  – предел прочности при сжатии дегтебетона при 20 °С ( $R_{20}$ );  $x_1$ ,  $x_2$  – значение температуры (105–165 °С) и времени (1–3 мин) производства дегтебетонной смеси соответственно.

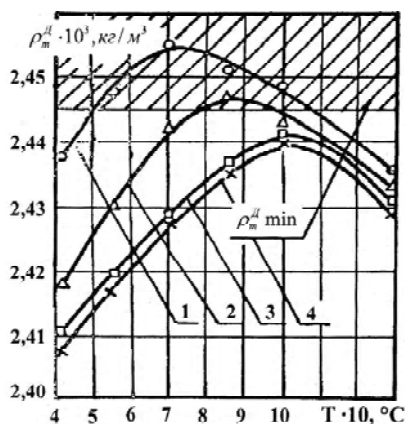
Дегтебетоны на дёгтях вязкостью  $C_{50}^{10} = 80$  с и выше (независимо от температуры их производства) не обеспечивают требуемую деформативность по ДСТУ Б.В.2.7-119:2011, (рис. 2), а максимальная температура производства дегтебетонных смесей на дёгте на антраценовом масле вязкостью  $C_{50}^{10} = 75$  с не должна превышать 105 °С. В то же время максимальная температура производства дегтебетонных смесей на маловязких дёгтях может быть выше 150 °С.



**Рисунок 2** – Зависимость логарифма предела прочности при сжатии  $R_{20}$  дёгтебетонных, отличающихся качеством и видом органических вяжущих, при температуре 20 °С от температуры производства дёгтебетонной смеси  $T$ : 1, 2 – дёготь  $C_{50}^{10} = 105$  с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 3, 4 – дёготь  $C_{50}^{10} = 75$  с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 5, 6 – дёготь  $C_{50}^{10} = 103$  с на каменноугольной смоле и антраценовом масле соответственно; 7 – дёготь  $C_{50}^{10} = 75$  с на антраценовом масле (минеральный порошок кварцевый); 8 – битум БНД 200/300.

Аналогичные закономерности получены при производстве асфальтовяжущего вещества, приготовленного на известняковом минеральном порошке и битуме БНД 40/60 ( $\Pi_{25} = 52$  град). Зависимость  $\lg R_0 = f(T_{пр})$  в диапазоне температур производства  $T_{пр} = 140\text{--}180$  °С представлена двумя прямыми с точкой перегиба 170 °С и характеризуется интенсивностью старения на участке  $T_{пр} = 140\text{--}170$  °С  $K_{ст(1)} = \frac{\lg R_{0(170)} - \lg R_{0(140)}}{\lg R_{0(140)}} = 0,04$  и на участке  $T_{пр} = 170\text{--}180$  °С  $K_{ст(2)} = 0,09$ . Таким образом, критическими температурами производства дегтебетонных и асфальтобетонных смесей являются температуры 100 и 170 °С соответственно.

С ростом температуры производства дегтебетонных смесей оптимальный температурный интервал уплотнения сокращается и повышается удельная работа, затрачиваемая на уплотнение при устройстве дорожных покрытий (рис. 3, табл. 1). Так, оптимальная температура уплотнения дёгтебетонных смесей, приготовленных при температурах 100...160 °С, смещается от 70 к 100 °С (рис. 3). Для дёгтебетонных смесей, приготовленных при температуре 130 °С и выше, не обеспечивается нормативная плотность дёгтебетонного дорожного покрытия (коэффициент уплотнения менее 0,98).



**Рисунок 3** – Зависимость средней плотности мелкозернистого дёгтебетона (тип В) на дёте вязкостью  $C_{50}^{10} = 75$  с от температуры уплотнения  $T$ : дегтебетонные смеси приготовлены при температурах: 1 – 100 °С; 2 – 120 °С; 3 – 140 °С; 4 – 160 °С.

Таблица 1 – Свойства бетонных смесей при уплотнении

Показатель	Температура производства дёгтебетонной смеси, °С			
	100	120	140	160
Работа уплотнения, Дж	270,6	267,65	264	228
Приращение средней плотности, кг/м <sup>3</sup>	442	403	327	227
Коэффициент уплотнения, Дж·м <sup>3</sup> /кг	0,612	0,664	0,807	1,000

При температурах производства дёгтебетонных смесей 110–130 °С, соответствующих температурам ниже максимумов скоростей прохождения ультразвуковых волн, микроструктура дёгтебетона нарушается в результате испарения гамма-фракции, роста сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы дёгтей. Возникающие напряжения превышают прочность при растяжении дёгтевяжущего и образуются микротрещины (нисходящие ветви кривых 1 и 2, рис. 4).

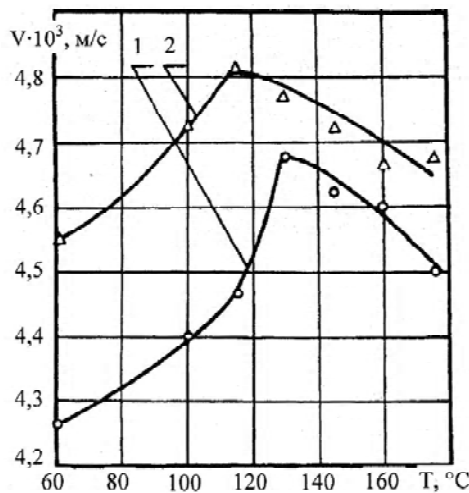


Рисунок 4 – Зависимость скорости прохождения ультразвуковых волн в дёгтебетоне V от температуры производства дёгтебетонных смесей T: 1, 2 – дёгтебетоны на дёгтях вязкостью  $C_{50}^{10} = 105$  с с на антраценовом масле и каменноугольной смоле соответственно.

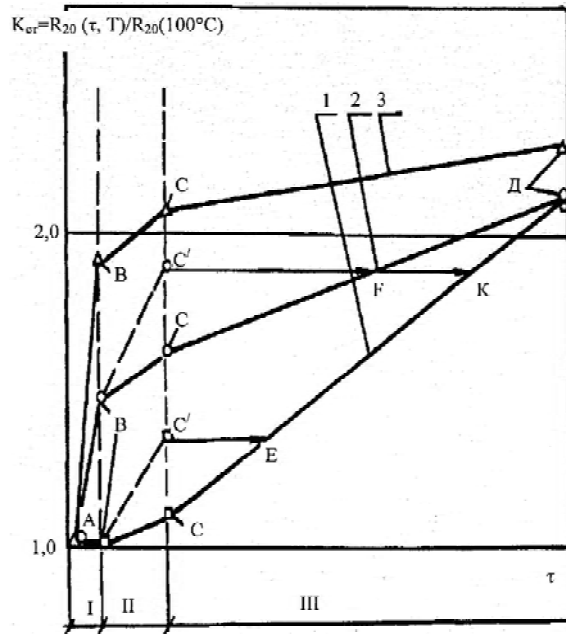
Построена обобщенная зависимость интенсивности старения дегтебетонных смесей в процессе производства, термостатирования в термосбункерах, при транспортировании к месту укладки в конструктивные слои дорожной одежды и в процессе ускоренного теплового старения в климатической камере ИП-1 при 60 °С и ультрафиолетовом облучении (рис. 5).

В зависимости от вязкости каменноугольного дегтя рассчитан годовой эквивалент времени старения дегтебетонного покрытия в условиях эксплуатации. Определен срок службы дегтебетонного покрытия до устройства защитных поверхностных тонкослойных покрытий, например, с использованием литых эмульсионно-минеральных смесей. Установлена корреляционная зависимость между пределом прочности при сжатии при температуре 0 °С и температурой, временем термостатирования в климатической камере ИП-1 при 60 °С и потерей массы каменноугольного вяжущего в составе дегтебетона.

«Годовой эквивалент»  $N_{\text{ч}}$ , за который в дегтебетоне должны произойти изменения, равные годовым изменениям дегтебетонного покрытия, находящегося в данном климатическом районе (например для условий эксплуатации в Донецкой области), определяли по формуле (2) (табл. 2, рис. 6):

$$N_{\text{ч}} = m \cdot e^{-\frac{\Delta H_c}{RT}}, \quad (2)$$

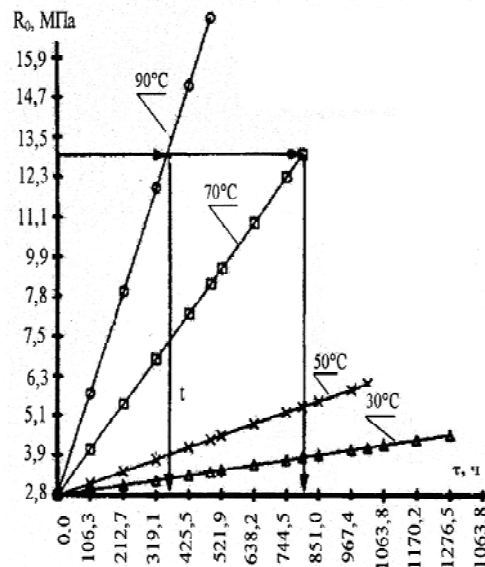
где  $N_{\text{ч}}$  – длительность прогрева образцов дегтебетона в климатической камере ИП-1 при 70 °С;  
 $m$  – коэффициент, учитывающий действие не только температуры и ультрафиолетового облучения, но и других факторов (значение  $m$  равно единице);  
 $\Delta H_c$  – теплота активации процесса старения, Дж/моль;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль;  
 $T$  – абсолютная температура, К.



**Рисунок 5** – Обобщенная зависимость коэффициента теплового старения  $K_{ст}$  горячих дегтебетонных смесей от времени старения  $\tau$  при температурах их производства: 1, 2, 3 – 100; 130; 160 °С соответственно.

**Таблица 2** – Расчетные значения для определения «годового эквивалента» службы дегтебетонного покрытия

Состав и вязкость каменноугольного дегтя (КД) в дегтебетоне	$T_i$ , К	$\tau_i$ , ч	$R_{сж}$ , МПа	$\Delta H_c = E_{70-50}$ , Дж/моль	«Годовой эквивалент», $N_{ч}$ , ч
К. Д, $C_{30}^{10} = 103$ с (пек +антраценовое масло); оптимальное содержание вяжущего – 7,4 %	343,0 323,0	776,0 2 925,0	13,0 13,0	61 147 (рис. 6)	42,284
К. Д, $C_{50}^{10} = 80$ с (пек +антраценовое масло); оптимальное содержание вяжущего – 7,7 %	343,0 323,0	95,85 330,15	13,0 13,0	59 993 (рис. 6)	60,681

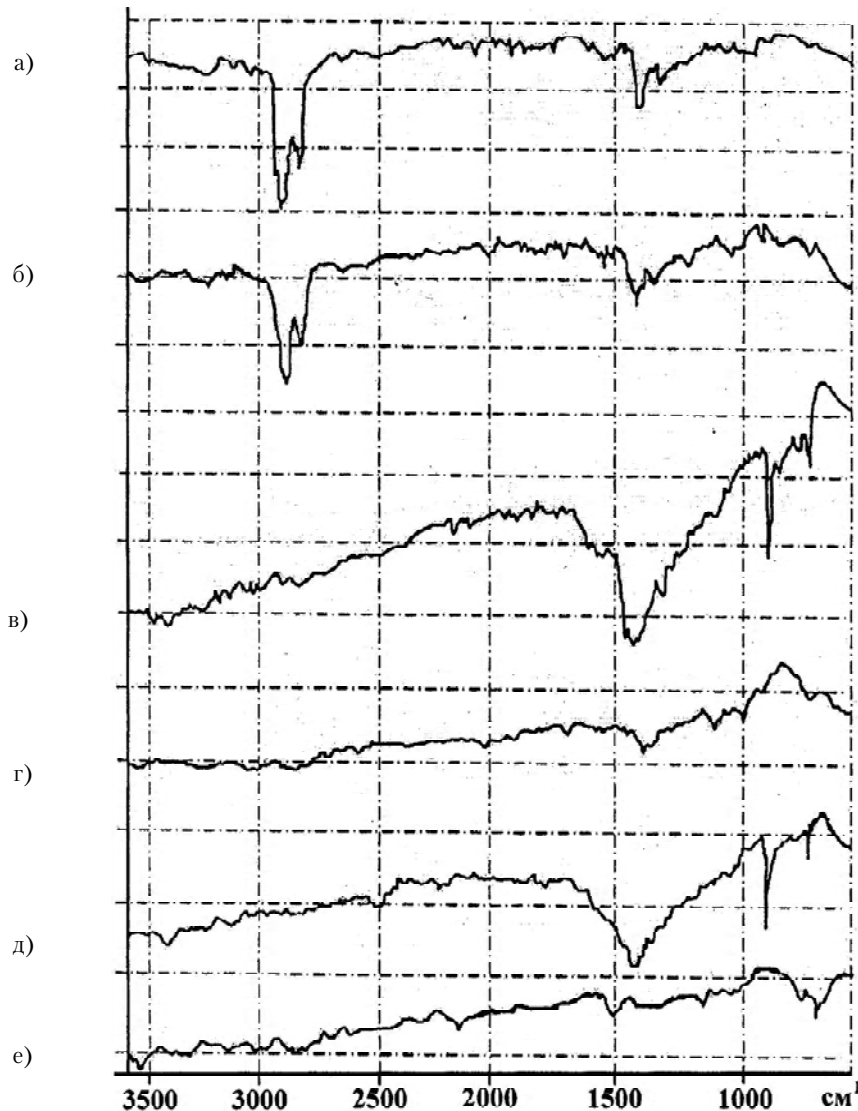


**Рисунок 6** – Зависимость предела прочности при сжатии при 0 °С ( $R_0$ ) мелкозернистого дегтебетона, приготовленного на каменноугольном дегте вязкостью  $C_{30}^{10} = 103$  с от времени старения  $\tau$  в климатической камере ИП-1 при температурах 30, 50, 70 и 90 °С соответственно.

Характерно, что закономерности старения дегте- и асфальтобетонных вяжущих носят лишь количественные различия потому, что оба вида дорожных органических вяжущих (ДОВ) можно рассматривать как олигомер-полимерные коллоидно-дисперсные системы [8, 9].

В результате закономерности старения этих ДОВ в органоминеральных смесях также носят лишь количественные, но отнюдь не качественные различия [1–9].

Полученные ИК-спектры исходного дегтевяжущего вещества (ДВВ) и продуктов экстракции одного из состаренных образцов дегтевяжущих веществ (№ 1, 1) приведены на рис. 7 и в табл. 3.



**Рисунок 7** – ИК-спектры исходного дегтя (а); экстракта ДВВ-б (б) и нерастворившейся части МП-в (в) исходного ДВВ; экстракта ДВВ-г (г) и нерастворившейся части МП-д (д) состаренного ДВВ; экстракта ДВВ-е (е) и нерастворившейся части МП-ж (ж) ингибированного ДВВ после старения.

В таблице 3 приведены интенсивности полос поглощения ( $K_{\text{д}}$ ) исходного дегтя, экстракта-б и МП-в для одного из состаренных образцов (ДВВ № 1.1). Видно, что некоторые компоненты дегтя полностью или частично удерживаются на МП, но существенных различий в составе дегтя и экстракта-б нет (рис. 7).

Как видно из сравнения экстрактов, деготь при старении существенно меняет свой состав. В нем остается гораздо меньше масел, чем в исходном (т. е. они испаряются и подвергаются химпревращениям). При этом при старении образца ДВВ вполне заметны фотолитические и термоокислительные процессы: исчезают полосы  $1\ 600\text{--}1\ 550\ \text{см}^{-1}$ ,  $2\ 840\ \text{см}^{-1}$ ,  $2\ 910\ \text{см}^{-1}$ , появляется полоса  $1\ 400\ \text{см}^{-1}$ , соответствующая накоплению кислородсодержащих соединений (таблица 2).

**Таблица 3** – Сравнение интенсивности полос поглощения исходного и состаренного образцов каменноугольных дорожных дегтей

ν, см <sup>-1</sup>	K <sub>n</sub>			
	Исх. деготь	Образец 1.1		
		Экстракт-б	МП-в (после экстр.)	Интерпретация
710	–	сл.*	0,22	МП+комп. дегтя
750	сл.	сл.	0,12	То же
880	–	–	0,48	То же
910	сл.	сл.	сл.	
1 250–970	сл.	сл.	пл.**	Комп. Дегтя
1 370–1 330	0,1	сл.	0,36	То же
1 400	сл.	–	пл.	МП
1 450	0,21	0,15	0,89	МП+комп. дегтя
1 600–1 550	0,13	0,1	сл.	
1 780	сл.	сл.	сл.	
2 200–2 100	сл.	–	сл.	
2 840	0,46	0,33	сл.	
2 910	0,59	0,49	сл.	
3 010	сл.	–	сл.	
3 100	сл.	–	сл.	
3 600–3 000	сл.	сл.	0,5	концентрирование на поверхности МП компонентов дегтя, способных образовывать Н-связи и полиассоциаты

\*) следы (K<sub>n</sub> < 0,1);

\*\*) плечо (на пике ближайшей полосы поглощения).

Этим превращениям соответствуют изменения в поверхностном слое дегтя на МП-д: возрастает поглощение, свидетельствующее о наличии на поверхности МП компонентов дегтя, появляется новая полоса ν = 2 230–2 200 см<sup>-1</sup> и совершенно меняется область Н-связей (они усиливаются и приближаются к полиассоциатам, что можно объяснить накоплением кислородсодержащих соединений).

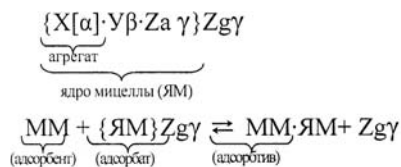
Новая полоса поглощения (2 230–2 200 см<sup>-1</sup>) появляется в связи с накоплением кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот) и образованием их солей при взаимодействии с основаниями дегтя (хинолины, индолы, акридины и др.) [10].

Эти хорошо заметные на ИК-спектрах процессы подтверждаются органолептически: исчезает характерный неприятный запах дегтя; улучшение экологических характеристик КДД [2], вполне реально.

Учитывая мицеллярное строение КДД [8, 9], процессы, развивающиеся на поверхности раздела «МП–КДД», можно представить в виде следующей последовательности:

1. Первоначальная адсорбция КДД на поверхности МП: смачивание минеральной поверхности преимущественно полярными компонентами γ-фракции КДД (фенолы, основания), поскольку σ<sub>дегтя</sub> << σ<sub>мм</sub>, переходящее в избирательную адсорбцию и хемосорбцию (взаимодействие поверхности CaCO<sub>3</sub> с AlkPhOH [8] в присутствии следов влаги).

2. Избирательная адсорбция на формирующейся лиофильной поверхности смоченного КДД известнякового МП более высокомолекулярной β-фракции и мицелл дегтя.



Процесс формирования адсорбтива развивается во времени и стремится к равновесию, при котором поверхность раздела обедняется менее полярными компонентами γ-фракции (масел КДД), что способствует их испарению и окислению.

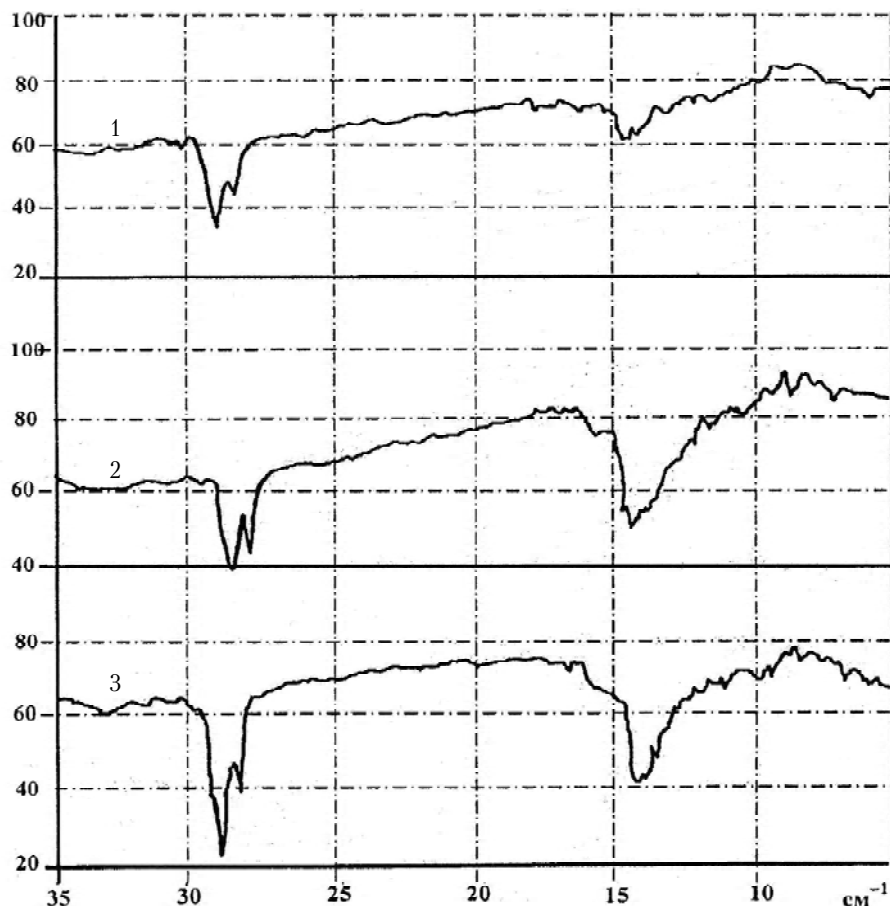
3. Под влиянием температуры и УФ-облучения адсорбционный слой ЯМ подвергается конденсации, термоокислению и фотолизу. Образующиеся высокомолекулярные компоненты наращивают

агрегаты  $\alpha$ -фракции ЯМ, формируя плотный органоминеральный комплекс, практически нелетучий и нерастворимый в бензоле.

Старение дегтя идет по пути формирования конденсированной ароматики, переходящей в конечном итоге в нерастворимую в бензоле  $\alpha$ -фракцию. Это обнаруживается по смещению и повышению интенсивности максимума поглощения при  $1\,450\text{--}1\,410\text{ см}^{-1}$ ,  $1\,600\text{--}1\,550\text{ см}^{-1}$ ,  $1\,780\text{ см}^{-1}$ ,  $2\,200\text{--}2\,050\text{ см}^{-1}$ ,  $3\,010\text{ см}^{-1}$ ,  $3\,100\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, при объединении дегтя с МП формируется непрочный адсорбционный слой, который в процессе старения упрочняется, переходя в конденсированные компоненты, прочно связанные с поверхностью МП и не растворимые в бензоле.

На рис. 8 приведены ИК-спектры исходной и состаренной битумоминеральной смеси.



**Рисунок 8** – ИК-спектры исходного битума БНД 40/60 (1); исходной бинарной смеси «битум-МП» (2); состаренной (200 ч) бинарной смеси (3).

По этим спектрам рассчитаны приведенные значения оптических плотностей полос поглощения (табл. 4).

Характер изменения полос поглощения для исходной бинарной системы «МП-битум» (образец 2) относительно исходного битума (образец 1) свидетельствует об искажении спектра за счет присутствия МП (эффект МП): (1) за счет полос поглощения МП (табл. 4) – знак (+) и (2) за счет снижения концентрации поглощающих излучение групп (экранирование части излучения (пленки битума) частицами МП и диффузии подвижных компонентов битума в бензольном растворе в поры МП) – знак (–) в табл. 4.

Поэтому процесс старения рассматривали, сравнивая образцы 3 и 2 (состаренная и исходная бинарные системы «битум – МП»).

Для образцов (2) сравнивали значения  $D_{ni}$ , а затем интерпретировали характер наблюдаемых изменений (рост или уменьшение  $D_{ni}$ , что соответствует росту или понижению концентрации соответствующих групп согласно закону Бера [12]).



Таблица 4 – Сравнительная интерпретация изменений в ИК-спектрах исследованных образцов

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	D <sub>n</sub> для образцов			Интерпретация наблюдаемых изменений D <sub>n</sub> для образцов *)			
				2 относительно 1		3 относительно 2	
	1	2	3	знак	интерпретация	знак	интерпретация
720–700	0,050	0,040	0,026	–	Эффект МП	–	ФД, ТОД
840–790	0,078	0,060	0,035	–	–/–	–	ТОД
1 300–1 000	0,050	0,027	0,059	+	–/–	+	ОК
1 375	0,088	0,225	0,387	+	–/–	+	ОК
1 460	0,360	0,411	0,509	+	–/–	–	ОК, ОД
1 600–1 500	0,059	0,027	0,051	–	–/–	+	ОД
1 750–1 650	–	–	0,012			+	ОК
2 840	0,640	0,626	0,491	–	–/–	–	ФД, ТОД
2 910	1,000	1,000	1,000				
3 010	0,031	0,021	0,037	–	–/–	+	ОД
3 600–3 100	0,050	0,027	0,067	–	–/–	+	ОК

\*) знак (+) соответствует повышению содержания данной функциональной группы или компонентов (их накоплению); знак (–) соответствует понижению содержания (т. е. расходованию); б/и – отсутствие изменений; ФД и ТОД – деструкционные процессы: фото- и термоокислительные, соответственно; ОД - окислительная дегидрогенизация нафтенных; ОК – окислительные процессы (образование кислородсодержащих соединений); Инг. – ингибирование процессов, указанных в предыдущей колонке.

Приведенная в таблице 4 интерпретация основывается на представлениях, изложенных в работах [8, 5, 6, 8, 13, 14] применительно к битумам в асфальтобетонах, и фундаментальных работах по старению, окислению и фотодеструкции полимеров [15–16].

Согласно этим представлениям, при старении в условиях эксплуатации битумов одной из основных реакций является присоединение кислорода с образованием перекисных соединений. Повышенная температура (60 °С) и ультрафиолетовое излучение вызывают повышение концентрации свободных радикалов, то есть ускоряют термоокислительные реакции.

В таблице 4 эти и другие процессы, приводящие к накоплению в битуме кислородсодержащих соединений (карбоновые кислоты, эфиры, альдегиды и другие, поглощающие в области  $\nu = 1\ 300\text{--}1\ 000$ ,  $1\ 375$ ,  $1\ 460$  см<sup>-1</sup> и т. д.), интерпретированы как окислительные («ОК»), включая фотоокисление. Деструктивные процессы (прежде всего, термоокислительная деструкция и фотодеструкция) должны приводить к расходованию отдельных соединений и групп (алканов, алифатических радикалов, поглощающих в области  $\nu = 720\text{--}700$ ,  $840\text{--}790$  см<sup>-1</sup> и т. д.; ненасыщенных соединений  $\nu = 730\text{--}665$ ,  $850\text{--}790$ ,  $1\ 600\text{--}1\ 500$  см<sup>-1</sup> и т. д.); фотонестойчивых структур, содержащих карбонильные группы ( $\nu = 1\ 460$ ,  $1\ 600\text{--}1\ 500$  см<sup>-1</sup> и т. д.). В таблице 4 они обозначены «ТОД» и «ФД».

На эти сложные химические процессы накладываются физические процессы испарения летучих компонентов масел и диффузии отдельных компонентов битума в поры и трещины минеральных частиц, которые приводят к понижению концентрации упомянутых соединений. Скорее всего, это парафиновые и нафтенные углеводороды масел ( $\nu = 720\text{--}700$ ,  $840\text{--}790$ ,  $1\ 300\text{--}1\ 000$ ,  $1\ 375$  см<sup>-1</sup> и т. д.).

Однако известно, что процесс старения битумов не сводится к вышеперечисленным процессам, зафиксированным в таблице 4, а сопровождается глубокими изменениями их группового состава и структуры вследствие процессов оксиполимеризации и поликонденсации [2, 5, 6, 8, 13, 16].

Более тщательный анализ ИК-спектров состаренных образцов позволяет выявить эти процессы (рис. 8).

Сравнение спектров исходного битума (образец 1) и бинарных смесей «битум-МП» (образцы 2, 3) позволяет заметить различие в соотношении интенсивности полос поглощения  $\nu$  ( $2\ 840$  см<sup>-1</sup>) и  $\nu$  ( $2\ 910$  см<sup>-1</sup>) –CH<sub>2</sub>– и –CH<sub>3</sub>– групп. Эти полосы – результат наложения симметричных ( $\nu_s$ ) и асимметричных ( $\nu_{as}$ ) валентных колебаний (С–Н) связей в этих группах:  $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2\ 940\text{--}2\ 915$  см<sup>-1</sup>;  $\nu_{as}(\text{CH}_3) = 2\ 975\text{--}2\ 950$  см<sup>-1</sup>;  $\nu_s(\text{CH}_2) = 2\ 870\text{--}2\ 950$  см<sup>-1</sup>;  $\nu_s(\text{CH}_3) = 2\ 885\text{--}2\ 860$  см<sup>-1</sup>.

То есть наблюдаемые максимумы полос поглощения соответствуют  $\nu_s$  ( $2\ 840$  см<sup>-1</sup>) и  $\nu_{as}$  ( $2\ 910$  см<sup>-1</sup>), а изменение соотношения их интенсивностей (табл. 4) может свидетельствовать об ограничении одного из валентных колебаний вследствие изменения структуры молекул (образование пространственных конденсированных структур типа асфальтенов) или формирование адсорбционно-сольватных слоёв вяжущих на поверхности МП.

Действительно, соотношение  $D_{отн} = \frac{D(2910 \text{ см}^{-1})}{D(2840 \text{ см}^{-1})}$  изменяется для исследованных образцов следующим образом: битум исходный  $D_{отн} = 1,56$ ; бинарная смесь «битум-МП» исходная  $D_{отн} = 1,60$ ; бинарная смесь состаренная  $D_{отн} = 2,04$ .

С другой стороны, изменения в области поглощения ароматических структур ( $\nu = 840\text{--}790 \text{ см}^{-1}$ ) для образца (3) относительно (2) обусловлены не столько термоокислительной деструкцией, сколько образованием конденсированных структур и связанным с этим уширением и снижением интенсивности полос поглощения [17, С. 326].

Эти наблюдения находятся в согласии с характером изменения интенсивности тех характеристических полос поглощения битума при старении бинарной смеси (образцы 2, 3 в табл. 4), которые характеризуют переход от масел к смолам и далее к асфальтенам: он должен сопровождаться снижением  $D_n(720 \text{ см}^{-1})$  и возрастанием  $D_n(1600 \text{ см}^{-1})$  и  $D_n(1700 \text{ см}^{-1})$  [10], что характеризует изменение концентрации парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов и карбонильных групп, соответственно в маслах, смолах и асфальтенах битума.

То есть в процессе старения масла битумов превращаются в смолы, а смолы в асфальтены, что находится в согласии с ранее развитыми представлениями о накоплении в битуме состаренных асфальтобетонов конденсированных структур – асфальтенов.

В результате развивается жесткая пространственная структурная сетка из асфальтенов при недостатке дисперсионной среды (масел и смол), что приводит к охрупчиванию состаренного асфальтобетона.

В этот процесс вносит свой вклад испарение летучих компонентов битума и их фильтрация в поры МП.

Приведенные данные убедительно свидетельствуют об идентичности изменений коллоидно-дисперсной структуры дегтей и битумов при старении органобетонов, приводящих к их деградации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутова, В. В. Исследование старения горячего и теплого асфальтобетонов [Текст] : автореф. дис. ... на соискание науч. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / В. В. Бутова. – Харьков : ХАДИ, 1971. – 26 с.
2. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М. : Транспорт, 1973. – 264 с.
3. Шестеркин, В. Д. Определение периода нормальной работы асфальтобетонного покрытия [Текст] / В. Д. Шестеркин // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 8. – С. 133–135.
4. Братчун, В. И. О факторах и этапах старения дегтебетонных смесей и дорожных дегтебетонов [Текст] / В. И. Братчун, Д. В. Гуляк, В. Л. Беспалов // Современные проблемы строительства : Ежегодный науч.-техн. сб. / Донецкий ПромстройНИИпроект. – 2009. – Вып. 7(12). – С. 179–185.
5. Бахрах, Г. С. Старение асфальтобетонных покрытий и пути его замедления [Текст] / Г. С. Бахрах. – Труды ГипроДорНИИ. – М., 1974. – Вып. 9. – С. 84–96.
6. Гельфанд, С. И. Устойчивость асфальтобетона и дегтебетона в зависимости от климатических факторов [Текст] / С. И. Гельфанд. – М. : Автотрансиздат, 1957. – 16 с.
7. Базжин, Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона [Текст] : автореф. дис. ... на соискание науч. степени канд. техн. наук : 05.23.05 – строительные материалы и изделия / Л. И. Базжин. – Харьков : ХАДИ, 1974. – 24 с.
8. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України : ДонНАБА – ХНАДУ. – Донецьк : Вид-но «Ноуліндж», 2013. – 338 с.
9. Дорожные органические вяжущие как олигомер-полимерные коллоидные системы [Текст] / В. И. Братчун, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов [и др.] // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – № 12 (143). – М. : МГСУ, 2010. – С. 30–32.
10. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК-, МФ- и масс – спектроскопии в органической химии [Текст] / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : изд. Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
11. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых I. Коксохимическое сырье [Текст] / М. К. Пактер, В. И. Братчун, В. Л. Беспалов [и др.] // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури : Зб. наук. праць. – Макіївка, 2010. – Вип. 2010-1(81) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 22–23.
12. Снит, А. Супутник механіка. Фізико-хімічні властивості, методики, бібліографія [Текст] : Пер. с англ. / А. Снит, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
13. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов [Текст] / С. А. Апостолов. – Л. : Изд. Лен. ун-та, 1988. – С. 90–93.

14. Печеный, Б. Г. Битум и битумные композиции [Текст] / Б. Г. Печеный. – М. : Химия, 1980. – 256 с.
15. Эммануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров [Текст] / Н. М. Эммануэль, А. Л. Бугаченко. – М. : Наука, 1982. – 360 с.
16. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров [Текст] / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М. : Мир, 1988. – 446 с.
17. Джонс Н. Применение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеивания для выявления строения молекул / Н. Джонс, К. Сандфори [Текст] / Применение спектроскопии в химии : сб. статей под ред. В. М. Сахарова. – М. : ИЛ, 1959. – 326–327 с.

Получено 05.12.2013

## В. І. БРАТЧУН, М. К. ПАКТЕР, В. Л. БЕСПАЛОВ, О. А. СТУКАЛОВ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕХНОЛОГІЧНОГО І ЕКСПЛУАТАЦІЙНОГО СТАРІННЯ ДОРОЖНІХ ОРГАНОБЕТОНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Стаття присвячена теоретичному і експериментальному встановленню закономірностей фізико-хімічних процесів старіння сумішей і бетонів на органічних в'язучих у процесі виробництва, термостатування в термосбункерах, транспортування до місця укладання в конструктивні шари дорожнього одягу в умовах експлуатації покриттів з асфальто- і дьогтебетонних сумішей. З використанням методу експериментально-статистичного моделювання встановлено визначальну роль температури приготування на інтенсивність технологічного старіння дьогтебетонної суміші, вплив якої на порядок вище від часу приготування (фактори варіювання – температура приготування 105–106 °С, час приготування 1–3 хвил.). Інтенсивність технологічного старіння гарячих дьогтебетонних сумішей не залежить від складу дисперсійного середовища в'язучого (кам'яновугільна смола або антраценове масло). Інтенсивність старіння на кварцовому мінеральному порошку суттєво вище, ніж на вапняковому. З підвищенням температури приготування суміші температурний інтервал ущільнення зміщується від 70 до 100 °С. Нормативна щільність бетону у покритті нежорсткого дорожнього одягу із сумішей, що приготовлені при температурах вище 130 °С, не забезпечується. Встановлено, що інтенсивність технологічного старіння дьогтебетонних сумішей визначається випаром легкокиплячих речовин  $\gamma$ -фракції (визначальний чинник), окисполіконденсацією речовин дьогтю, капілярною фільтрацією складових кам'яновугільних в'язучих в пори мінеральних матеріалів. Побудовано узагальнену залежність інтенсивності старіння дьогтебетонних сумішей в процесі виробництва, термостатування в термосбункерах, при транспортуванні до місця укладання і в процесі прискореного теплового старіння в кліматичній камері ШП-1 при 60 °С та ультрафіолетовому опроміненні. Залежно від в'язкості кам'яновугільного дьогтю розраховано річний еквівалент часу старіння дьогтебетонного покриття в умовах експлуатації. Визначено строк служби дьогтебетонного покриття щодо улаштування захисних поверхневих тонкошарових покриттів, наприклад з використанням литих емульсійно-мінеральних сумішей.

**старіння асфальтов'язучих речовин (АВВ), органобетонних сумішей і органобетонів, ІК-спектроскопія застарілих АВВ, прогнозування довговічності органобетонів**

VALERY BRATCHUN, MIXAIL PAKTER, VITALY BESPALOV, ALEKSANDR STUKALOV

PATTERNS OF TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL AGING ROAD ORGANIC CONCRETE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The article is devoted to theoretical and experimental establishment of the laws of physical and chemical processes of aging mortar and concrete on organic binders in the production process, temperature control in termosbunkerah, transportation to the place of installation in the construction of the pavement in the operating conditions of the coating asphalt and tarmacadam mixtures. Using the method of experimental and statistical modeling identified the decisive role of temperature on the rate of production of aging tarmacadam mixture, the effect of which is much higher production time (varying factors – temperature production of 105–165 °C, the production time of 1–3 min). Intensity tarmacadam hot aging process is not dependent on mixtures of binder dispersion medium (coal tar oil or anthracene). Intensity aging silica filler is considerably higher than mineral limestone powder. With increasing temperature the production of compounds sealing temperature range is shifted from 70 to 100 °C. Regulatory density concrete pavement nonrigid coating of blends which are cooked at a temperature above 130 °C is not provided. The intensity of the aging process tarmacadam mixtures determined by the evaporation of low-boiling substances  $\gamma$ -fraction (the determining factor), oksipolikondensatsyey tar substances and capillary filtration components of coal in the pores of the mineral binder materials. A generalized dependence of aging tarmacadam mixtures in the

production process thermostating termosbunkerah, during transportation to the place of installation in the pavement and the layers during accelerated heat aging in a climatic chamber SP-1 at 60 °C and UV irradiation. Depending on the viscosity of coal tar calculated annual equivalent aging time tarmacadam coating conditions. Defined the life of the coating to the device tarmacadam surface of thin-layer protective coatings, for example, with the use of cast emulsion-mineral mixtures.

**aging asphalt-binders substances (ABB), and mixtures organic concrete, infrared spectroscopy aged ABB, forecasting durability organic concrete**

**Братчун Валерій Іванович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Пактер Михайло Костянтинович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікованих органічних в'язучих і комплексного модифікування структури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини в компоненти композиційних матеріалів.

**Беспалов Віталій Леонідович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: синтез органічних в'язучих для виробництва композиційних дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються при будівництві конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу автомобільних доріг підвищеної довговічності.

**Стукалов Олександр Анатолійович** – аспірант, асистент кафедри автомобільних доріг і аеродромів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: здобуття технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорсткого дорожнього одягу на основі модифікування органічних в'язучих.

**Братчун Валерій Іванович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Пактер Михаил Константинович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицированных органических вяжущих и комплексного модифицирования структуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Беспалов Виталий Леонидович** – кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: синтез органических вяжущих для производства композиционных дорожно-строительных материалов, используемых при строительстве конструктивных слоев нежестких дорожных одежд автомобильных дорог повышенной долговечности.

**Стукалов Александр Анатольевич** – аспирант, ассистент кафедры автомобильных дорог и аэродромов Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: получение технологических и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих.

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

**Pakter Mixail** – PhD (Eng.), Associate Professor, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building of structural layers of non-rigid road coats on the basis of modification of organic astringent

and complex microstructure modification of concretes; elaboration of effective technologies of processing of technogenous raw material in to the components of compositional materials.

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

**Stukalov Aleksandr** – post-graduate student, assistant, Highways and Air Fields Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: receipts of technological and lasting travelling concretes for building of structural layers of non-rigid travelling clothes on the basis of retrofitting of organic astringent.