

УДК 625.859.3

ВЯЗКОСТЬ СОСТАРЕННЫХ БИТУМОВ

В'ЯЗКІСТЬ ЗІСТАРЕНИХ БІТУМІВ

VISCIDITY OF THE AGED BITUMENS

Стукалов А.А., аспирант (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка)

Стукалов О.А., аспирант (Донбаська національна академія будівництва і архітектури, м. Макіївка)

Stukalov A.A., post-graduate student (Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka-city)

Изучено изменение эффективной вязкости исходного и состаренных образцов нефтяного дорожного битума. На основании полученных данных определены индексы старения и параметры уравнения Оствальда-Де Вале для различных участков кривой вязкости.

Вивчені зміни ефективної в'язкості вихідного і зістарених зразків нафтового дорожнього бітуму. На основі отриманих даних визначені індекси старіння і параметри рівняння Оствальда-Де Вале для різних ділянок кривої в'язкості.

Change of effective viscosity initial and the aged samples of oil road bitumen were investigated. On the basis of this dates indexes of a strain ageing and parameters of equation W. Ostwald-De Waele A. for various sections of curve viscosity has been defined.

Ключевые слова:

Битум, старение, вязкость.

Бітум, старіння, в'язкість.

Bitumen, aging, viscosity.

Состояние вопроса и задачи исследования. При технологическом старении битумов изменяется их вязкоупругое поведение, что определяет изменение показателей качества асфальтобетона и его долговечность [1,2]. Это определяет актуальность изучения изменения вязкости в процессе старения битумов.

Данная статья посвящена определению эффективной вязкости нефтяного дорожного битума при технологическом старении, значения которой в наибольшей степени позволяют судить о структурных изменениях, происходящих в битумах.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования приняты: битум БНД 40/60, соответствующий требованиям ДСТУ 4044-2001; он же, состаренный в закрытом бюксе в течении 10 ч и в открытых чашках Петри в течении 5 и 10 ч при 180°С. Все битумы имели одинаковую термическую предысторию.

Эффективную вязкость определяли при 80°С на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1» [3] – измерительное устройство «конус-пластина» (КП) при скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0,556 \dots 4860 \text{ с}^{-1}$. Время термостатирования образца битума в зазоре КП составляло 30 мин.

Как сильно структурированные системы исследованные битумы проявляют высокую чувствительность к температурным и механическим воздействиям при измерении вязкости. В связи с этим, отсчет показаний начинали при скорости вращения конуса $\dot{\gamma} = 0,556 \text{ с}^{-1}$. При скоростях $0,556 \text{ с}^{-1}$, $2,0 \text{ с}^{-1}$ и $6,0 \text{ с}^{-1}$ отсчет показаний по шкале прибора начинали после завершения одного оборота (для $\dot{\gamma} = 0,556 \text{ с}^{-1}$ – 36 мин, $\dot{\gamma} = 2 \text{ с}^{-1}$ – 3,3 мин и т.д.) и заканчивали после стабилизации показаний или когда изменение показаний в сторону уменьшения не превышало 4% от показаний прибора (в соответствии с допустимой относительной ошибкой для КП [3]). При более высоких скоростях отсчет показаний начинали через 1 мин ($20 \dots 1620 \text{ с}^{-1}$) или 0,5 мин (при $\dot{\gamma} > 1620 \text{ с}^{-1}$).

Обсуждение результатов исследований. Результаты измерений эффективной вязкости исходного и состаренных образцов битума приведены в табл.1, на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты измерения эффективной вязкости битума БНД 40/60 при 80°С от скорости сдвига (исходного и состаренного)

$\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	$\eta, \text{ Па}\cdot\text{с}$, для битумов				Индекс старения		
	Исходного	Состаренного			в бюксе, 10 ч	в слое 2,5 мм	
		в бюксе, 10 ч	в слое 2,5 мм			5 ч	10 ч
			5 ч	10 ч			
0,556	267,6	563,3	352,1	408,4	2,1	1,3	1,5
2,0	86,1	135,1	352,4	375,8	1,6	4,1	4,4
6,0	44,4	35,9	273,9	286,9	0,8	6,2	6,5
20,0	31,7	29,8	176,1	183,9	0,9	5,6	5,8
1620	4,1	3,9	3,2	2,7	0,6	0,8	0,7
4860	1,1	0,97	0,60	0,64	0,9	0,5	0,6

Данные табл. 1 свидетельствуют о неньютоновском характере течения нефтяных дорожных битумов. Сравнение значений вязкости при различных скоростях сдвига позволяет проследить за структурными изменениями в процессе термического старения битума (ТС – закрытый буюк без доступа воздуха) и термоокислительного старения (ТОС – в слое толщиной $\delta=2,5$ мм с открытой поверхностью) и оценить индекс старения ($I_{ст}$) как отношение вязкости состаренного битума ($\eta_{ст}$) к вязкости исходного ($\eta_{и}$) [4].

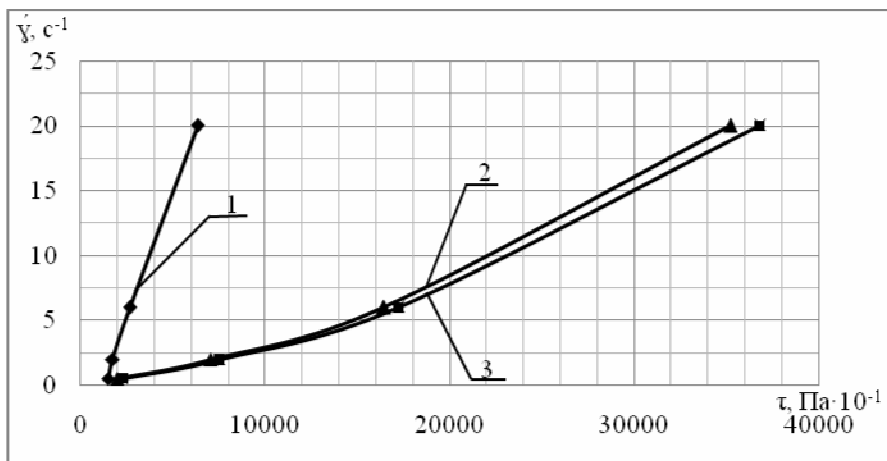


Рис. 1. Кривые течения битумов: 1 – БНД 40/60 исходный; 2 – БНД 40/60 ТОС/5 ч; 3 – БНД 40/60 ТОС/10 ч

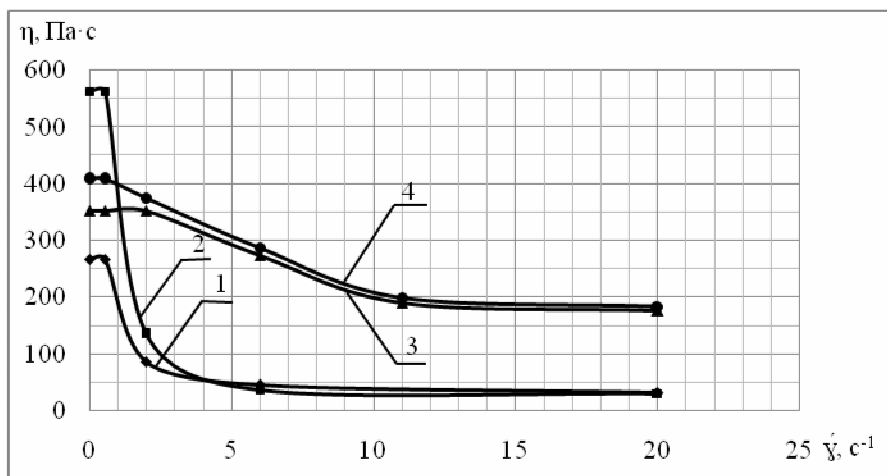


Рис. 2. Кривые вязкости битумов: 1 – БНД 40/60 исходный; 2 – БНД 40/60 ТС/10 ч; 3 – БНД 40/60 ТОС/5 ч; 4 – БНД 40/60 ТОС/10 ч

В табл. 2 приведена равновесная степень разрушения структуры битума (α) по П.А. Ребиндеру [5, с. 157], отвечающая различным напряжениям сдвига (τ) / скоростям деформирования ($\dot{\gamma}$):

$$\alpha = [\eta_0 - \eta(\tau)] / [\eta_0 - \eta_m], \quad (1)$$

где $\eta(\tau)$ – эффективная вязкость при заданном напряжении; η_0 – наибольшая ньютоновская вязкость, отвечающая начальной (неразрушенной) структуре; η_m – наименьшая ньютоновская вязкость, которая достигается при предельном разрушении структуры.

При расчете α принято $\eta_0 = \eta_{0,556}$ – вязкость минимально разрушенной структуры ($\dot{\gamma}_{\min} = 0,556 \text{ c}^{-1}$), $\eta_m = \eta_{4860}$ – вязкость при $\dot{\gamma}_{\max} = 4860 \text{ c}^{-1}$.

Таблица 2

Равновесная степень разрушения структуры исследованных битумов (α , %) при 80°C

Скорость сдвига, $\dot{\gamma}$, c^{-1}	α , %, для битумов			
	исходного	состаренного		
		в бюксе 10 ч	в слое 2,5 мм	
			5 ч	10 ч
0,556	0,0	0,0	0,0	0,0
2,0	68,1	76,2	0,0	8,0
6,0	83,8	93,8	22,2	29,8
20,0	88,5	94,9	50,1	55,1
1620	98,9	99,5	99,3	99,5
4860	100,0	100,0	100,0	100,0

Как видно из табл. 2, термостарение в бюксе не приводит к упрочнению структуры состаренного битума. Тогда как термоокислительное старение в слое 2,5 мм существенно упрочняет структуру состаренного битума, что хорошо заметно при невысоких скоростях сдвигового деформирования.

При высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 1620 \text{ c}^{-1}$ практически нет различий в значениях α , что можно интерпретировать как отсутствие существенных химических превращений при данных условиях старения (180°C).

Разрушение структуры исходного и состаренных битумов, возрастающее с ростом скорости сдвига, является признаком аномально-вязкого течения органических вязких. Такое течение в реологии принято описывать с помощью следующих эмпирических формул [5, с. 68]:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (3)$$

где τ – напряжение сдвига, Па;

$\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, c^{-1} ;

n – коэффициент аномалии вязкости.

Для описания поведения битумов воспользуемся реологической моделью (3) в логарифмической форме:

$$\ln \eta = \ln k + m \cdot \ln \dot{\gamma} \quad (4)$$

Это линейное по параметрам уравнение Оствальда-Де Вале, для которого $\ln k = \ln \eta$ при $\dot{\gamma} = 1,0$, а параметр $m = (n-1) < 0$ может характеризовать темп разрушения структуры неньютоновской жидкости (в нашем случае – битума) при увеличении $\dot{\gamma}$ [6].

В табл. 3 приведены параметры уравнения (4) для исследованных битумов. Если интерпретировать рост $\ln k$ как упрочнение структуры, а уменьшение m (возрастание по абсолютной величине $|m|$) как возрастание темпа её разрушения, данные табл. 3 свидетельствуют о сложном характере структурных изменений в битуме при технологическом старении.

В частности, более заметно структурообразование и повышение прочности состаренного битума при ТОС в слое 2,5 мм. При ТС эти процессы практически не проявляются, что было отмечено при анализе данных табл. 2.

Таблица 3

Параметры уравнения Оствальда-Де Вале (4) для исследованных битумов при 80°C

Диапазон $\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	Значения констант в уравнении Оствальда-Де Вале для битумов							
	исходного		ТС в бюксе 180°C/10 ч		ТОС в слое 2,5 мм при 180°C			
					5 ч		10 ч	
	$\ln k$	m	$\ln k$	m	$\ln k$	m	$\ln k$	m
0,556–2,0	5,07	-0,89	5,67	-1,12	5,86	0,0	5,97	-0,06
2,0–6,0	4,87	-0,61	5,73	-1,20	6,02	-0,23	6,10	-0,25
6,0–20,0	4,29	-0,28	3,86	-0,16	6,27	-0,37	6,33	-0,38
20,0–1620	4,85	-0,47	6,33	-0,98	7,90	-0,91	8,10	-0,96
1620–4860	10,05	-1,17	8,4	-1,26	12,57	-1,54	10,52	-1,29

На рис. 3 показано влияние условий старения на изменение $\Delta \ln k$ (логарифм вязкости при $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$) и абсолютную величину $|m|$:

$$\Delta \ln k = \ln k_{\text{СТ}} - \ln k_{\text{И}}, \quad (5)$$

где индексы «СТ» и «И» относятся к состаренному и исходному битуму.

При построении графика каждый диапазон скоростей сдвига заменяли средним значением ($\ln \dot{\gamma}_{\text{CP}}$). Показатели для минимальных и максимальных

скоростей сдвига отбросили, поскольку согласно [5, с. 69] эти участки кривой плохо описываются уравнением (4).

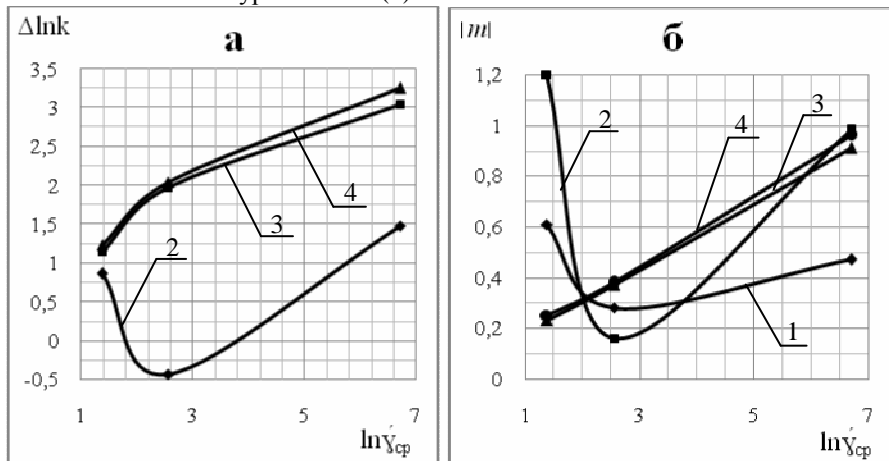


Рис. 3. Влияние условий старения на параметры уравнения Оствальда-Де Вале при различных скоростях сдвига: $\ln k$ (а) и $|m|$ (б). Номера соответствуют следующим образцам битума: 1 – БНД 40/60 исходный; 2 – БНД 40/60 ТС/10 ч; 3 – БНД 40/60 ТОС/5 ч; 4 – БНД 40/60 ТОС/10 ч

В табл. 4 приведены уравнения, описывающие зависимости $\Delta \ln k = f(\ln \dot{\gamma}_{cp})$ (рис. 3, а) и $|m| = f(\ln \dot{\gamma}_{cp})$ (рис. 3, б).

Таблица 4

Зависимость	Битум (№ на рис. 3)	Уравнение
$\Delta \ln k = f(\ln \dot{\gamma}_{cp})$	2	$y = 0,292 x^2 - 2,249 x + 3,416$
	3	$y = -0,083 x^2 + 1,035 x - 0,124$
	4	$y = -0,074 x^2 + 0,98 x + 0,013$
$ m = f(\ln \dot{\gamma}_{cp})$	1	$y = 0,061 x^2 - 0,521 x + 1,215$
	2	$y = 0,202 x^2 - 1,684 x + 3,144$
	3	$y = 0,002 x^2 + 0,11 x + 3,073$
	4	$y = 0,005 x^2 + 0,088 x + 0,116$

Данные рис. 3 наглядно свидетельствуют о принципиальном различии в характере структурообразования при термическом и термоокислительном старении битумов. Обращает на себя внимание симбатное и экстремальное изменение $|m|$ для исходного и термостаренного битума и коренное отличие в изменении $|m| = f(\ln \dot{\gamma}_{cp})$ для битумов, подвергнутых термоокислительному старению.

Выводы.

При термическом и термоокислительном старении вязкость битумов возрастает, что четко проявляется в области низких и средних скоростей сдвига и практически не проявляется при разрушенной структуре. Наиболее существенные и устойчивые структуры образуются при ТОС битумов.

Отдельные участки вязкостной кривой хорошо описываются уравнением Оствальда-Де Вале, характер изменения параметров которого в зависимости от скорости сдвига различен для ТС и ТОС. То же относится к показателям «индекс старения» и «равновесная степень разрушения структуры», что свидетельствует о различиях в механизме ТС и ТОС и в характере формирующихся в состаренном битуме структур.

1. Золотарев В.А. Технологические, реологические и поверхностные свойства битумов. Избранные труды. Т. 1. – Санкт-Петербург: Славутич, 2012. – 148 с.
2. Золотарев В.А. Долговечность дорожных асфальтобетонов. – Х.: Вища школа, 1977. – 116 с.
3. Реотест 2.1. Цилиндрический и конусо-пластиночный ротационный вискозиметр. Инструкция по эксплуатации. VEB MLW: Prüfgeräte – Werk Medingen.
4. Скрипкин А.Д., Старков Г.Б., Колесник Д.А. Оценка старения битума в тонких пленках с применением анализатора тонкой хроматографии «IATROSCAN МК-5» / А.Д. Скрипкин, Г.Б. Старков, Д.А. Колесник // Вестник ХНАДУ, В. 40. – Х. – 2008 – Выпуск 40. – 33–35 с.
5. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: «Химия», 1977. – 438 с.
6. Москалёва К.М. Оценка структурообразующей роли компонентов полиминеральных смесей как неньютоновских жидкостей по разностям логарифмических функций вязкости / К.М. Москалёва, Т.В. Ляшенко, В.А. Вознесенский // Вісник ДонНАБА, Вип. 2012 – 1(93). Сучасні будівельні матеріали. – С. 3-12.