

УДК 665.775

СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

И.М. Руденская, проф., д.т.н., А.В. Руденский, проф., д.т.н.

Аннотация. Изложены классические представления о составе, поверхностных и реологических свойствах битума, особенностях его старения. Представлены аргументы в пользу рассмотрения структуры дорожных битумов как растворов асфальтенов и близких к ним по строению и молекулярной массе смол в среде масел и низкомолекулярных смол. Проанализированы структурные переходы, обусловленные изменением температуры битумов.

Ключевые слова: битумы, асфальтены, смолы, масла, температурные переходы, поверхностное натяжение, адсорбция, реология, старение.

СКЛАД, СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТОВИХ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

І.М. Руденська, проф., д.т.н., А.В. Руденський, проф., д.т.н.

Анотація. Викладено класичні уявлення про склад, поверхневі й реологічні властивості бітуму, особливості його старіння. Подано аргументи на користь розгляду структури дорожніх бітумів як розчинів асфальтенів і близьких до них за будовою й молекулярною масою смол в середовищі масел і низкомолекулярних смол. Проаналізовано структурні переходи, зумовлені зміною температури бітумів.

Ключові слова: бітуми, асфальтени, смоли, масла, температурні переходи, поверхневий натяг, адсорбція, реологія, старіння.

COMPOSITION, STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF PAVING BITUMENS

I. Rudenskaya, Prof., D. Sc. (Eng.), A. Rudenskyi, Prof., D. Sc. (Eng.)

Abstract. Classical concepts of the composition, surface and rheological properties of bitumen, and the peculiarities of its aging are described. The arguments are presented in favor of considering the structure of paving bitumen as solutions of asphaltenes and resins and close to them in structure and molecular weight resins in a medium of oils and low molecular resins. Structural changes due to temperature variations of bitumen are analyzed.

Key words: bitumen, asphaltenes, resin, oil, temperature transition, surface tension, adsorption, rheology, aging.

Введение

Качество дорожных битумов является одним из важнейших факторов, определяющих сроки службы и свойства дорожных асфальтобетонных покрытий. Существующие тенденции в нефтепереработке и, в частности, все более глубокая переработка нефтяного сырья, ставят задачу учета особенностей хими-

ческого состава и структуры нефтяного сырья, используемого для производства дорожных битумов, и, соответственно, состава, структуры и физико-механических свойств получаемых дорожных битумов.

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефтяного происхождения, в том числе нафтено-

вых (C_nH_{2n}), ароматических (C_nH_{2n-6}) и метановых (C_nH_{2n+2}) рядов, а также их производных, содержащих кислород, серу, азот и комплексные соединения металлов. Основная часть молекул битума включает 25–150 атомов С.

С учётом растворимости ароматических и парафиновых углеводородов в битумах выделяют три основных группы веществ: асфальтены, смолы и масла.

Анализ публикаций

В зависимости от их химического состава, свойств и строения молекул их компонентов структура битумов характеризуется образованием разнообразных надмолекулярных структур, которые могут изменяться под воздействием различных факторов и оказывать значительное влияние на свойства материала. На начальном этапе исследования битумов привели к созданию теории коллоидной структуры и предположению существования в битуме трех компонентов – лиофобной части (асфальтены), окруженной лиофильными защитными телами (смолы), которые вместе образуют мицеллы, суспендированные в масляной среде. Согласно этой теории стабильность системы зависит от поверхностного взаимодействия между мицеллами и масляной средой. Согласно мицеллярной теории, при растворении вещества растворитель сначала проникает между мицеллами, что приводит к межмицеллярному набуханию. Мицеллярная теория предполагала, таким образом, гетерогенность и неустойчивость системы. Представления, положенные в основу мицеллярной теории, по существу сводились к представлениям о природе битумов как типичных коллоидных систем – лиозолей. В настоящее время мицеллярная теория потеряла свое значение. Однако отголоски этой теории еще встречаются до сих пор как в научной, так и в учебной литературе. Ряд авторов до настоящего времени описывает битумы как мицеллярную систему из асфальтенов, окруженных смолами в масляной среде. Позднее различием в коллоидной структуре объясняли разницу в характере течения битумов. Они были разделены на три типа: по температурной чувствительности и консистенции, и была предложена характеристика по индексу пенетрации. Битумы с индексом пенетрации менее –2 отнесены к типу золь, от –2 до +2 к промежуточному типу

золь–гель, более +2 к типу гель. Таким образом, считалось, что структура каждого конкретного битума неизменна.

Однако, согласно современным представлениям, структура битумов претерпевает существенные (и обратимые) изменения при изменениях температуры в широком диапазоне. Вследствие этого следует считать, что битумы представляют собой растворы асфальтенов в мальтенах. При температурах выше 120 °С асфальтены молекулярно диспергированы, а при понижении температуры образуют ассоциированные комплексы. При низких температурах битумы переходят в метастабильное состояние. В зависимости от концентрации асфальтенов и состава мальтенов текучесть битумов изменяется от ньютоновского типа до неньютоновского. Размеры асфальтеновых комплексов не приближаются к размерам коллоидных частиц. С уменьшением ароматичности масляных компонентов увеличивается отклонение от ньютоновского типа течения.

Результаты измерений средних относительных масс частиц битума в бензольных растворах методом ультрафильтрации при температурах от 37 до 60 °С показали, что в пределах указанных температур битумы содержат два вида коллоидно-диспергированных частиц, а именно – асфальтены и нефтяные смолы, причем оба вида представляют собой лиофильные ассоциаты.

Таким образом, по современным представлениям [1] все дорожные и строительные битумы следует рассматривать как растворы высокомолекулярных соединений нефтяного происхождения – асфальтенов и близких к ним по структуре и свойствам смол (твердых смол) в среде из нефтяных масел и близких к ним по структуре смол (плавких смол).

В соответствии с теорией растворов высокомолекулярных соединений (ВМС), в зависимости от внешних условий (температуры, давления), битумы могут находиться в различных термодинамических состояниях, проходя последовательно все стадии от истинных растворов (при высоких технологических температурах) к коллоидным растворам надмолекулярных структур (ассоциатов) асфальтенов и смол до пластичных, а затем твердых тел. При температуре ниже температуры размягчения происходит развитие про-

цессов ассоциации структурных единиц, образование структур переходного типа, возникновение структур с высокой степенью надмолекулярных образований (ассоциатов). При этом формируется структура пластичного аморфного тела. При температуре ниже температуры хрупкости битумы представляют собой твердое тело, где, наряду с аморфными веществами в стеклообразной метастабильной форме, могут присутствовать кристаллические вещества, а также некоторое количество веществ (масел и низкоплавких смол), еще не потерявших пластичность. Указанные процессы изменения структурных состояний битумов термодинамически обратимы, и для каждого битума происходят в определенных температурных пределах (связанных с интервалом пластичности материала).

При переходе из жидкого (вязкого) состояния в пластичное и далее в твердое, вследствие развития процессов структурообразования, роста надмолекулярных структур (ассоциатов), наблюдается рост отклонения от ньютоновского типа течения, характеризуемого индексом течения. При этом растет доля упругих деформаций.

Состояние и свойства битумов определяются не только формой и размерами молекул компонентов и надмолекулярных структур, но и всем комплексом сложных явлений структурообразования, начиная с укладки отдельных цепей молекул и кончая формированием крупной надмолекулярной структуры с различными типами связей (водородных, диполь-диполь и т. п.).

Следовательно, тип структуры зависит от термодинамического состояния битума, изменяется при изменении внешних условий и определяет особенности реологического поведения материала, а также границы перехода от жидкого состояния в пластичное и затем в твердое. Структура битумов определяет особенности проявления их физико-механических свойств в различных эксплуатационных условиях.

Цель и постановка задачи

Целью работы является освещение, на основе литературных и полученных авторами данных, структурных особенностей и реологических свойств, а также закономерностей старения дорожных битумов.

Поверхностные свойства битумов

Они характеризуются показателями поверхностного натяжения, углом смачивания и адгезией. Поверхностное натяжение и его температурный коэффициент для разных битумов практически одинаковы, а полная поверхностная энергия их такая же, как у парафиновых углеводородов [2]. Поверхностное натяжение битумов варьирует в пределах 28–38 дин/см и мало зависит от структуры битумов и от их вязкости, его температурный коэффициент составляет 0,58–0,74.

Смачиваемость минеральной поверхности битумом зависит от краевого угла смачивания θ . Битумы дорожных марок образуют на чистой гладкой поверхности угол θ , равный 20–30 ° при температурах ниже 100 °С. На загрязненной и шероховатой поверхности θ может превышать 90°. Однако растекание битума может происходить и по влажной поверхности минеральных материалов, что и наблюдается при обработке битумом увлажненных грунтов, тогда как сухой грунт плохо смачивается битумом.

Адгезия между битумом и минеральным материалом зависит от поверхностного натяжения битума на границе с воздухом и угла θ . Большой водоустойчивостью на поверхности минеральных материалов будут обладать битумные пленки с низким поверхностным натяжением битума с минеральным материалом и высоким – на границе с водой. Поверхностное натяжение, измеренное в пределах температур 140–250 °С, незначительно уменьшается с повышением температуры и лежит в пределах 19,75–23,75 дин/см. Выдерживание битума на открытом воздухе при температуре выше 250 °С приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Толщина битумной пленки на поверхности минерального материала зависит от вязкости битума, природы минерального материала и размера его зерен. При смешении битума с минеральным материалом идут процессы абсорбции и адсорбции его компонентов. При 60 °С абсорбция битума каменным материалом (известняком) может продолжаться от шести до восьми недель и достигать 2,5 %. Асфальтены и тяжелые смолы могут селективно адсорбироваться глинистыми частицами (в грунте). Пористый минеральный материал (известняковый щебень) может адсорбировать компоненты битума и тем

нарушать его структуру. Пористый каменный материал, пропускающая сквозь свои поры углеводороды с прямыми цепями и задерживая циклические углеводороды и углеводороды с разветвленным строением молекул, тем самым обедняет пленку битума масляными компонентами и обогащает асфальтенами и смолами, что сопровождается затвердением битумной пленки.

Реологические свойства битумов

Эти свойства варьируют в широких пределах в зависимости от их состава, структуры, а также от температуры и режима воздействия нагрузок. При низких температурах битумы проявляют свойства, близкие к поведению твердых тел, а при высоких температурах поведение битумов близко к поведению жидкостей. Таким образом, показатель степени пластичности битума при изменении температуры, от высоких технологических температур (порядка 130–160 °С) до низких эксплуатационных температур (порядка минус 25 °С – минус 40 °С), меняется практически от 1 до 0. При пластичности битума, близкой к 1, его деформационное поведение близко к ньютоновскому течению, а при пластичности, близкой к 0, поведение битума является практически полностью упругим (особенно при динамических режимах воздействия нагрузок).

Таким образом, в интервале пластичности битум проявляет все виды деформационного поведения – от твердого до жидкого. Зависимость изменения показателя пластичности от температуры соответствует интегральной функции распределения Гаусса, что является отражением аналогичного (нормального) характера распределения молекулярных масс компонентов битума.

Перспективным направлением в целях улучшения реологических свойств битумных вяжущих является создание на базе битумов специальных битумных композиций, включающих добавки полимеров, и других высокомолекулярных соединений, активирующих и стабилизирующих компонентов, обеспечивающих повышение прочностных и деформативных характеристик асфальтобетонов и продление сроков службы дорожных покрытий [3].

Старение битумов

Изменение свойств битумов во времени под воздействием технологических и эксплуатационных факторов является следствием изменения их компонентного состава и структуры в результате этих воздействий [4]. Нагрев битума до высоких технологических температур в процессе производства асфальтобетонных смесей, последующее перемешивание с горячими каменными материалами, транспортировка и укладка смеси в горячем состоянии приводит к тому, что битум в течение нескольких часов может быть разогретым, и в нем происходят процессы изменений химического состава и структуры.

Существенное влияние на эти процессы оказывает также воздействие контакта с поверхностью минеральных материалов, в особенности с поверхностью карбонатного минерального порошка.

Данные, иллюстрирующие изменения ряда стандартных реологических показателей свойств битума, приведены в табл. 1. Изменения химического состава битума при технологических операциях, а также после 12 месяцев эксплуатации дорожного покрытия показаны в табл. 2.

Таблица 1 Изменение стандартных реологических показателей свойств битума при эксплуатации

Показатели свойств битума	Глубина проникания иглы при 25 °С, дмм	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С
По паспорту НПЗ	64	47	–15
Проба из битумохранилища после 30 суток хранения	64	48	–12
Проба из битумоплавильного котла на АБЗ	55	49	–10
Проба из дозаторного бачка смесителя на АБЗ	47	50	–9
Проба, взятая из дорожного покрытия через 6 месяцев	47	51	–3

Таблица 2 Изменения химического состава битума при технологических операциях, а также при эксплуатации дорожного покрытия

Компоненты битума	Содержание компонентов в битуме, % (по массе)			
	в пробах из хранилища	после смешения	после укладки	после 12 месяцев эксплуатации
циклические (ароматические) углеводороды	50,5	38,5	34,0	29,5
насыщенные (метано-нафтяные) углеводороды	15,0	15,5	16,0	17,0
асфальтены	13,0	15,0	18,0	19,5

Приведенные данные показывают, что в целях более точного прогнозирования сроков службы дорожных асфальтобетонных покрытий и более правильного выбора типа и марки битума для применения в конкретных условиях эксплуатации целесообразно в технических требованиях, предъявляемых к битуму, предусматривать контроль их реологических характеристик после прогрева, моделирующего условия старения битума при технологических операциях и эксплуатационных воздействиях.

Учитывая существенное изменение свойств битума при перемешивании его с минеральными материалами (в особенности с карбонатным минеральным порошком), важным элементом обеспечения качества асфальтобетона является также разработка требований к деформативным и прочностным характеристикам битумов, структурированных минеральным порошком (т.е. к асфальтовым вяжущим), т.к. именно свойства асфальтового вяжущего оказывают значительное влияние на свойства и эксплуатационную долговечность асфальтобетона.

Выводы

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефтяного происхождения, в т.ч. нафтяных (C_nH_{2n}), ароматических (C_nH_{2n-6}) и метановых (C_nH_{2n+2}) рядов, а также их производных, содержащих кислород, серу, азот и комплексные соединения металлов.

Распределение молекулярных масс компонентов битума подчиняется закону нормального распределения, что отражается и на характере изменений реологических свойств битумов в интервале пластичности.

Структуру битумов следует рассматривать как раствор высокомолекулярных соединений нефтяного происхождения (асфальтенов и близких к ним по структуре твердых смол) в среде из нефтяных масел (и близких к ним плавких смол).

В целях более точного прогнозирования сроков службы дорожных асфальтобетонных покрытий и более правильного выбора типа и марки битума для применения в конкретных условиях эксплуатации, целесообразно в технических требованиях, предъявляемых к битуму, предусматривать контроль их реологических характеристик после прогрева, моделирующего условия старения битума при технологических операциях и эксплуатационных воздействиях, а также разработать требования к асфальтовым вяжущим.

Литература

1. Руденская И.М. К вопросу о структуре и свойствах органических вяжущих материалов / И.М. Руденская // Труды Гипродорнии. – 1982. – Вып. 36. – С. 32–39.
2. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologist. – 1966. – Vol. 35. – 658 p.
3. Руденский А.В. Характерные особенности битумных композиций / А.В. Руденский // Дороги: инновации в строительстве. – 2012. – № 24. – С. 94–96.
4. Руденская И.М. Изменение свойств, состава и структуры вязких дорожных битумов при технологических операциях / И.М. Руденская // Труды Росдорнии. – 1992. – Вып. 5. – С. 5–9.

Рецензент: В.А. Золотарёв, профессор, д.т.н., ХНАДУ.