

УДК 665.775:691.16

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ПРЕДСТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ИХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

В.А. Золотарев, проф., д.т.н.,  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,  
Д.В. Золотарев, к.т.н., «Акваизол», г. Харьков

*Аннотация.* Изложены результаты исследований реологического поведения органических вяжущих при их деформировании во времени на стадии выхода к стационарному течению: плавного и с переходом через максимум. Установлено, что пределы сдвиговой прочности зависят от скорости деформирования, консистенции вяжущего, изменения структуры и состава вяжущего.

*Ключевые слова:* вискозиметрия, скорость сдвига, предел сдвиговой прочности, битумы, полимер, наполнитель.

## ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ НА ПРЕДСТАЦІОНАРНІЙ СТАДІЇ ЇХ ДЕФОРМУВАННЯ

В.А. Золотарьов, проф., д.т.н.,  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет,  
Д.В. Золотарьов, к.т.н., «Акваізол», м. Харків

*Анотація.* Викладено результати досліджень реологічної поведінки органічних в'язучих при їх деформації в часі на стадії виходу до стаціонарної течії: плавної і з переходом через максимум. Встановлено, що межі зсувової міцності залежать від швидкості деформування, консистенції в'язучого, зміни структури і складу в'язучого.

*Ключові слова:* віскозиметрія, швидкість зсуву, границя зсувної міцності, бітуми, полімер, наповнювач.

## FEATURES OF ORGANIC BINDERS BEHAVIOR AT THE PREDSTATIONAL STAGE OF THEIR DEFORMATION

V. Zolotariov, Prof., D. Sc. (Eng.),  
Kharkiv National Automobile and Highways University,  
D. Zolotariov, Ph. D. (Eng.), «Akvaizol», Kharkov

*Abstract.* The results of investigations of the rheological behavior of organic binders during their deformation in time at the stage of shifting to a stationary flow are described: smooth and with a transition through a maximum. It is established that the shear strength limit depends on the rate of deformation, the consistency of the binder, the structure and composition of the binder.

*Key words:* viscosimetry, shear rate, shear strength, bitumen, polymer, filler.

### Введение

Дорожные органические вяжущие, как правило, являются термопластичными дисперсными системами, обладающими разнообразием реологических свойств. Эта их особен-

ность использовалась для иллюстрации основ реологии во множестве работ, в частности [1–4].

К настоящему времени можно констатировать, что реологические показатели являются

наиболее объективными характеристиками качества различных полимеров. Эти характеристики все в большей степени используют в нормативных документах на битумные вяжущие. Наиболее полно они отражены в стандартах системы SHRP Supergrave [5]. Все в большей степени их используют и в европейских стандартах [6], предпринимаются первые попытки включить их в стандарты стран бывшего Советского Союза (Беларусь, Казахстан, Россия, Украина).

### Анализ публикаций

К классическим реологическим характеристикам относятся: вязкость и ее аномалия, модули упругости и потерь, углы сдвига фаз, параметры линейного и нелинейного деформирования. Реологическую характеристику можно считать «узаконенной», если она включена в государственные и тем более в межгосударственные стандарты.

В системе SHRP Supergrave в качестве прогностического критерия сдвигоустойчивости асфальтобетона применяют частное от деления комплексного модуля сдвига ( $G^*$ ) на синус угла сдвига фаз ( $\sin \phi$ ), которое должно быть выше фиксированного значения (1,0 кПа) для граничной зоны PG по высокой ее температуре. Для обеспечения устойчивости против старения используется произведение  $G^* \cdot \sin \phi$ , оно должно быть ниже некоторого значения (5,0 МПа) при промежуточной для той же зоны температуре. Для оценки трещиностойкости нормируется значение жесткости при ползучести (менее 300 МПа), а также минимально допустимое значение коэффициента пластичности ( $m \geq 0,3$ ) при ползучести на изгиб при граничной для каждой зоны низкой температуре. Для этой же цели рекомендуется обеспечение требуемой деформативности (не меньше 1,00 %) на осевое растяжение. В систему также входит технологическая вязкость (3 Па·с) при температуре 135 °С.

В стандартах ЕС [6] для прогнозирования сдвигоустойчивости нормируется значение динамической вязкости в пределах каждой марки при 60 °С, а для оценки технологичности битума – при 135 °С. В то же время допускается факультативное использование модулей динамического сдвига, эквимодульной температуры битума, которые приняты в США.

Исторически и географически наиболее распространенным реологическим показателем вяжущих является истинная вязкость. Ее можно определять различными методами: по скорости вытекания под давлением через капилляры, по скорости и напряжениям при плоско-параллельном сдвиге, при сдвиге в ротационных вискозиметрах с постоянной скоростью сдвига или при постоянном крутящем моменте [7]. Наиболее распространенным и надежным методом определения вязкости является сдвиг в коаксиальных цилиндрах различной геометрии при серии заданных скоростей сдвига. По результатам испытания определяют области ньютоновского течения битумов, характеризующиеся постоянством вязкости в определенном диапазоне скоростей сдвига.

Характер нарастания сопротивления сдвига во время деформирования зависит от типа испытываемой жидкости: для жидкостей ньютоновских при малых скоростях сдвига характерно плавное нарастание напряжений с последующим выходом на стационарное течение с постоянным значением сопротивления сдвига [7]. Как правило, это присуще разбавленным гомогенным растворам полимеров при определенных температурах и скоростях сдвига.

Для дисперсных систем Г.В. Виноградовым с сотрудниками [8, 9] был обнаружен эффект перехода кривой течения во времени через максимум, названный им пределом сдвиговой прочности. По наличию этого предела сдвиговой прочности ( $\tau_{\max}$ ) вяжущего можно судить о типе его структуры [8]. Обычно в структуре битумов выделяют три их типа: золь (или II тип по А.С. Колбановской) [10] – типичные ньютоновские системы, которые, по представлениям И.М. Руденской [4], близки к растворам полимеров; гель (или I тип по А.С. Колбановской) – типичная дисперсная система с развитым структурным каркасом в маловязкой среде масел и смол; золь-гель (тип III) – промежуточный тип структуры с относительно вязкой мальтеновой средой и зарождающейся структурной сеткой из асфальтенов. Различия в кинетике выхода на стационарное течение разных структурных типов битума рассмотрены в [11]. В настоящее время широко распространены битумы, модифицированные полимерами, их аналогами являются масла и смолы, модифицированные полимерами.

## Цель и постановка задачи

Целью настоящей работы является изучение взаимосвязи состава и структуры дорожных органических вяжущих с характером их поведения на раннем этапе сдвигового деформирования.

## Результаты экспериментальных исследований

Объекты исследования: битумы трех структурных типов, модифицированный полимером и тонкодисперсным накопителем талловый пек (табл. 1).

Таблица 1 Стандартные свойства битумов разных структурных типов и таллового пека с добавками

Наименование вяжущего	Свойства				
	$\Pi_{25}, 0,1 \text{ мм}$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$D_{25}, \text{ см}$	$T_{\text{хп}}, ^\circ\text{C}$	П
Битум – гель	82	63	4	-33	+2,7
Битум – золь	80	46	>100	-14	-1,0
Битум золь–гель	82	50	52	-24	+0,4
ТП	210	36	75	-8	-1,76
ТП 3АП	195	37,5	66	-9	-1,31
ТП 6АП	180	39	59	-12	-0,95
ТП 9АП	160	42	53	-15	-0,18

Примечание: ТП – талловый пек, АП – атактический пропилен.

Метод исследований заключается в установлении временных зависимостей напряжения сдвига вяжущих при постоянных скоростях деформирования. В исследованиях использован ротационный пластовискозиметр ПВП-2 с жестким динамометром, позволяющий осуществлять сдвиг в тонком слое [7]. Диапазон скоростей деформирования от  $10^{-4}$  до  $700 \text{ с}^{-1}$ , а напряжений сдвига от  $-30$  до  $1 \times 10^5 \text{ Па}$ .

Методика испытания заключалась в сдвиговом деформировании во времени вяжущих при серии постоянных скоростей сдвига. При таком деформировании наблюдается два типа зависимостей: плавный выход на установившееся течение (рис.1, в) и выход на такое течение после прохождения максимума (рис. 1, а, кривые 2, 3, 4).

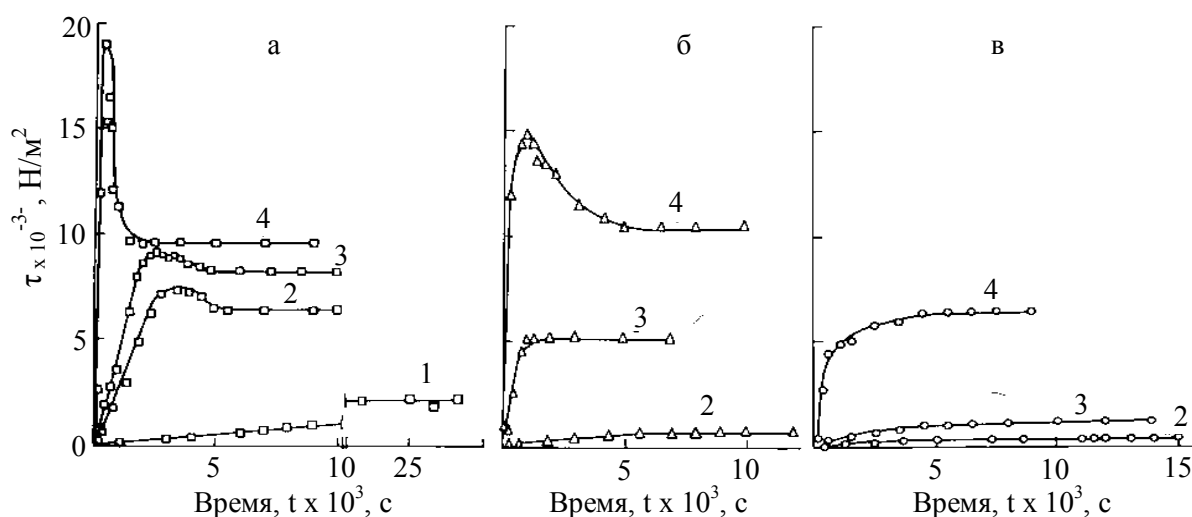


Рис. 1. Кинетика выхода напряжений на установившийся режим при скорости сдвига: 1 –  $8,4 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $4,2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $2,1 \cdot 10^{-2}$ ; 4 –  $10,5 \cdot 10^{-1}$  для битумов гель (а), золь–гель (б), золь (в); при  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При плавном переходе устанавливается стационарное течение за счет достижения предельной, для заданной скорости, упругой деформации [8]. В случае зависимостей с максимумом предел сдвиговой прочности свидетельствует об исчерпании возможности упругого сопротивления и невозможности плавного перехода к течению, обусловленного релаксационными процессами в вязущем. В [8] это идентифицируется как «структурная релаксация напряжений». Г.В. Виноградов рассматривал прямолинейный участок начала деформирования как проявление упругости, а максимальное значение напряжения – как предел сдвиговой прочности  $\tau_{\max}$ , после чего наступает пластическое деформирование. Максимум прочности при сдвиге отождествляется также с пределом текучести.

Чувствительным критерием идентификации степени структурирования битумных вязущих может служить отношение  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$  при определенной скорости деформации. Это подтверждается зависимостями, приведенными на рис.1. При скорости деформирования ( $\dot{\gamma}=4,2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) битум типа золь не обнаруживает предела сдвиговой прочности. Более того, он не проявляется даже при скорости ( $\dot{\gamma}=1,05 \cdot \text{с}^{-1}$ ), т.е. в 238 раз большей. В случае битума типа гель при  $\dot{\gamma}=1,05 \cdot \text{с}^{-1}$  отношение  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$  равно 2. Подобные зависимости наблюдались при сдвиговом деформировании смолистой (плавные кривые) и парафинистой нефтей (кривые с  $\tau_{\max}$ ) при скорости  $1,15 \cdot \text{с}^{-1}$  [12].

Превышение  $\tau_{\max}$  над  $\tau_{\text{уст}}$  растет по мере увеличения скорости деформирования. Это может свидетельствовать о вовлечении в процесс сопротивления деформированию все более дисперсных элементов структуры асфальтенов различной молекулярной массы. Таким образом, каждой скорости деформирования могут отвечать разные по дисперсности структурные частицы, обладающие свойственными им энергетическими связями и релаксационной способностью. В битумах типа золь количества асфальтенов недостает для образования из них структурных комплексов, обеспечивающих упругое сопротивление деформированию, и предел сдвиговой прочности может быть достигнут при очень высоких скоростях. По этому критерию би-

тум типа «золь–гель» занимает промежуточное положение.

Высокая чувствительность к условиям деформирования битумов, которые могут быть отнесены к дисперсным системам, может служить основанием для представления результатов испытаний как функции  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$  от  $\lg \dot{\gamma}$  при различных температурах. Из приведенных на рис. 2 зависимостей следует, что соотношение  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$  зависит от скорости в принятом диапазоне температур (от 25 до 80 °С). При этом чем выше скорость, тем больше  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$  и чем выше температура, тем больше скорость достижения равного значения  $\tau_{\max}/\tau_{\text{уст}}$ . Это связано с тем, что с повышением температуры меняется соотношение структурообразующих составляющих битумов и расстояние между ними. Для вовлечения их в процесс сопротивления сдвигу необходимы скорости большие, чем скорость их релаксации.

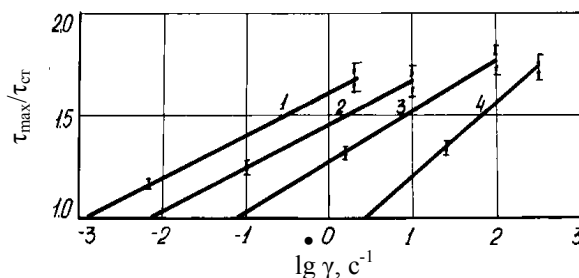


Рис. 2. Зависимость уровня предела сдвиговой прочности битума гель–золь от скорости сдвига и температуры: 1 – 25 °С; 2 – 40 °С; 3 – 60 °С; 4 – 80 °С

Тем не менее, для битумов с большим содержанием асфальтенов (гель) также может быть достигнута скорость сдвига, при которой предел сдвиговой прочности не обнаруживается: при температуре 25 °С она меньше  $6 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при температуре 80 °С – меньше  $30 \text{ с}^{-1}$ . В случае битумов типа золь можно ожидать появления предела сдвиговой прочности при пониженных температурах и высоких скоростях сдвига.

Аналогичное реологическое поведение обнаружено у органополимерных вязущих, представляющих собой смесь таллового пека с атактическим полимерпропиленом. Талловый пек – побочный продукт получения целлюлозы – представляет собой вязкую жидкость с температурой размягчения до 36 °С, во многом аналогичную исходному сырью

для получения битумов (гудронам) и мальтеновой фракции битумов. Он близок по техническим свойствам к маловязким битумам (табл. 1). Особенностью его состава является достаточно большое содержание ненасыщенных жидких углеводородов. Атактический полипропилен – это побочный продукт изотактического полимера – типичный термопласт. Талловый пек и атактический пропилен хорошо совмещаются, благодаря близким значениям параметров их совместимости.

Введение в талловый пек атактического пропилена понижает скорость достижения уровня увеличения  $\tau_{\max}$ , по отношению к  $\tau_{\text{ст}}$ , равного 1,5 и 2,0, – в 2,8 раза. Введение в пек 25 % тонкодисперсного наполнителя уменьшает эти скорости соответственно в 25 и 29 раз, а 50 % – соответственно в 140 и 175. Следовательно, наполнитель активнее структурирует талловый пек, чем полимер, и в большей мере, чем полимер, увеличивает сопротивление системы сдвигу. При введении 1 % полимера уменьшение скорости достижения системой  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}} = 1,5$  составляет 0,31 раза, а 1 % наполнителя (25 %) – 5,6 раза и 1 % наполнителя (50 %) – 3,5 раза.

Введение же в наполненную систему полимера (9 %) понижает скорость достижения  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$ , равного 1,5, в 1,75 раза, а равного 2,0 – в 1,36 раза. Для системы, наполненной 50 % порошка, введение 9 % полимера понижает скорость достижения уровня  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$ , равного в 1,6 раза, а уровня 2,0 – в 1,45 раза. Следовательно, наполненная система менее подвержена влиянию полимера, чем система без наполнителя (собственно талловый пек). Это хорошо согласуется с результатами, согласно которым повышение вязкости среды (использование более вязкого битума) ухудшает эффективность действия полимера из-за ухудшения условий его набухания и растворения, т.е. ухудшения условий создания в ней полимерной структуры [13].

Скорости, при которых рассматриваемые системы не выходят за пределы установившегося деформирования ( $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}=1$ ), приведены в табл. 2, а данные о характере сопротивления таллового пека, с добавкой полимера и наполнителем деформированию, приведены в табл. 2. и на рис. 3.

Таблица 2 Влияние содержания полимера и тонкодисперсного наполнителя в талловом пеке на скорость достижения разных уровней соотношения  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$

Значение $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$	Скорость ( $\text{с}^{-1}$ ) для составов					
	ТП	ТП9АП	ТП25Н	ТП25Н 9АП	ТП 50Н	ТН50Н 9АП
1,0	4,45	0,56	0,13	0,032	0,022	0,006
1,5	14	5,6	0,56	0,32	0,10	0,06
2,0	56	20	1,85	1,4	0,32	0,22

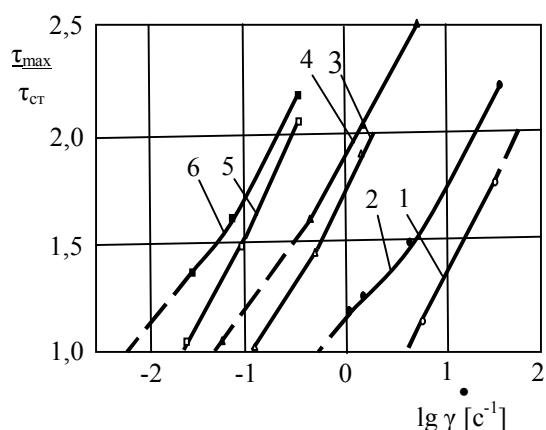


Рис. 3. Влияние скорости деформирования на уровень сдвиговой прочности пека и модифицированных систем: ТПУ (1); ТПУ 9АП (2); ТПУ 25П (3); ТПУ 25П 9АП (4); ТПУ 50П (5); ТПУ 50П 9АП (6)

Из этих данных следует, что для всех систем наблюдается рост  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$  с увеличением скорости, причем степень прироста  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$  со скоростью для разных систем достаточно близка. Это зависимость подобна общеизвестным зависимостям прочности (когезии) и модулей упругости (в области их вязкоупругого поведения) битумов от скорости деформирования. Согласно этим данным наименее структурированная система (талловый пек) остается стабильной ( $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}=1$ ) при скорости менее  $4,45 \text{ с}^{-1}$ . Введение 9 % полимера понижает ее в 8 раз. Система ТП25Н после введения полимера характеризуется снижением скорости выхода за предел сдвиговой прочности, по сравнению с ТП25Н, в 4 раза, а по сравнению с исходным талловым пеком – в 140 раз. Скорость выхода  $\tau_{\max}/\tau_{\text{ст}}$  за пределы 1,0 таллового пека с 50 % наполнителя у 9 %

полимера уменьшается в 3,7 раза, а по сравнению с исходным талловым пеком она повышается в 740 раз.

### Выводы

Битумы, в зависимости от состава и структуры, при сдвиговом деформировании проявляют особенности, присущие разбавленным растворам полимеров или дисперсным системам, что проявляется в плавном выходе на режим стационарного течения или переходе к нему через предел сдвиговой прочности.

Отношение предельного напряжения сдвига к напряжению установившегося течения может служить реологическим критерием оценки состава, структуры и состояния дорожных органических вяжущих разного происхождения.

Предел сдвиговой прочности наиболее отчетливо проявляется для дисперсноподобных битумных систем или вяжущих, наполненных дисперсным порошком. Величина предела сдвиговой прочности проявляется тем больше, чем выше скорость деформирования, и ниже температура испытания. Увеличение в битуме содержания асфальтенов (битумы типа гель), введение в органическое вяжущее полимера или тонкодисперсного наполнителя приводит к резкому снижению скорости выхода на предел сдвиговой прочности и повышению величины. При этом степень влияния тонкодисперсного наполнителя на этот показатель намного больше, чем полимерного термопластичного модификатора.

### Литература

1. Рейнер М. Деформация и течение, введение в реологию / М. Рейнер; пер. с англ. – М.: ГНТИ, 1963. – 382 с.
2. Der Van Poel C. A general system describing the visco-elastic properties of bitumens and its relation to routine test data / C. Der Van Poel // *Journal of Applied Chemistry*. – 1954. – Vol. 4. – P. 221–236.

3. Тракслер Р.Н. Реология и реологические модификаторы: структура и время / Р.Н. Тракслер // *Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки)*; под. ред. Хойберга А. Дж. М.: Химия, – 1974. – С. 104–153.
4. Руденская И.М. Реологические свойства битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Высшая школа, 1967. – 116 с.
5. Anderson D.A. Programme SHRP. Methodes d'essai et specification des liant / D.A. Anderson // *Revue generale des routs et des aerodromes*. – 1994. – № 714. – P. 48–51.
6. Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumens : BS EN 12591:2009 – BSI, 2009. – 36 p.
7. Малкин А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
8. Консистентные смазки / Д.С. Великовский, В.Н. Поддубный, В.В. Вайншток, Б.Д. Готовкин. – М.: Химия, 1966. – 258 с.
9. Виноградов Г.В. Механические (реологические) свойства полимеров в вязкотекучем состоянии / Г.В. Виноградов // *Физико-химия полимеров*. – 1968. – С. 241–269.
10. Колбановская А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.
11. Виноградов Г.В. Об особенностях вязкоупругого поведения битумов разных структурных типов в режимах непрерывного деформирования / Г.В. Виноградов, В.А. Золотарев, А.Н. Бодан и др. // *Колл. журнал*. – 1978. – № 4. – С. 629–634.
12. Мукук К.В. Аномалия вязкостных и вязкоупругих характеристик нефтей / К.В. Мукук // *Новое в реологии полимеров*. – Вып. 1. – С. 136–144.
13. Золотарев В.А. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами типа СБС / В.А. Золотарев // *Битумы, модифицированные полимерами и добавками. Избранные труды*. – 2013. – С. 10–18.

Рецензент: С.Н. Толмачёв, профессор, д.т.н., ХНАДУ.