

П. М. Тюкилина (к.т.н., зам. ген. дир.)¹, В. В. Поздняков (к.х.н., гл. спец.)¹,
А. А. Андреев (нач. отд.)¹, А. Г. Егоров (гл. спец.)¹, А. А. Гуреев (д.т.н., проф.)²,
Р. Е. Соловьев (зам. нач. упр.)³, А. В. Харпаев (зам. рук. лаб.)⁴

КОМПЛЕКСНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

¹ АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
отдел битумов и тяжелых продуктов – специализированного института
446200, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1; e-mail: TukilinaPM@svniinp.ru

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
кафедра технологии переработки нефти
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: a.gureev@mail.ru

³ ПАО «НК «Роснефть», департамент нефтепереработки и нефтехимии
119071, г. Москва, Малая Калужская, 19; e-mail: r_solovev@rosneft.ru

⁴ Научно-исследовательский институт транспортно-строительного комплекса,
лаборатория битумных материалов
111024, г. Москва, ул. Авиамоторная, 73А, стр. 16; e-mail: bitumbinders@mail.ru

P. M. Tyukilina¹, V. V. Pozdnyakov¹, A. A. Andreev¹, A. G. Egorov¹,
A. A. Gureev², R. E. Solov'yov³, A. V. Kharpaev⁴

COMPLEX PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF PETROLEUM ROAD BITUMEN

¹ JSC «Middle Volga Oil Refining Research Institute»
1, Nauchnaya Str., 446200, Novokuybyshevsk, Samara Region, Russia; e-mail: TukilinaPM@svniinp.ru

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas
65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: a.gureev@mail.ru

³ Rosneft Oil Company
19, Malaya Kaluzhskaya Str., 119071, Moscow, Russia; e-mail: r_solovev@rosneft.ru

⁴ Research Institute of Transport and Construction Complex
73A, building 16, Aviamotornaya Str., 111024, Moscow, Russia; e-mail: bitumbinders@mail.ru

Исследовано влияние группового химического состава окисленных битумов со значениями пенетрации (70–100)*0.1 мм на реологию, морфологию и эксплуатационные свойства модифицированных дорожных битумных вяжущих. Проведенные исследования показали значительное улучшение устойчивости битумных вяжущих к транспортным нагрузкам после введения в них комплексного модификатора, состоящего из СБС-полимера, элементной серы и полифосфорной кислоты. Предложенный состав физико-химического модификатора позволяет получать современные дорожные вяжущие устойчивые к высоким нагрузкам от легкового и грузового транспорта (дороги с экстремально тяжелыми условиями) при температурах эксп-

The influence of the group chemical composition of oxidized bitumen with a penetration of 70–100 on the rheology, morphology and operational properties of modified road bitumen binders was studied. The conducted studies have shown a significant improvement in the resistance of bitumen binders to transport loads after the introduction of a complex modifier consisting of SBS polymer, sulfur and polyphosphoric acid. The proposed composition of the physico-chemical modifier makes it possible to obtain modern road binders resistant to high loads from passenger and cargo transport (roads with extremely difficult conditions) at operating temperatures of 64–70 °C in accordance with the new requirements of State Standart (GOST) 58400.2-2019 on the basis of the

Дата поступления 19.08.21

дуатации 64–70 °С в соответствии с новыми требованиями ГОСТ 58400.2-2019, разработанными АНО «НИИ ТСК» на основе комплексной системы проектирования составов асфальтобетонных смесей *Superpave*, внедряемой сегодня в России. Эффективность данной системы подтверждена положительной практикой применения во многих странах мира, а также полученными результатами.

Ключевые слова: групповой химический состав; модификация битума; низкотемпературная устойчивость; окисленный нефтяной дорожный битум; полимернобитумное вяжущее; сдвиговая устойчивость; устойчивость к многократным сдвиговым деформациям; физико-химические свойства.

С каждым годом в России, так же, как и во всем мире, становится все больше автомобилей, увеличиваются нагрузки на дорожную сеть, что неизбежно приводит к ужесточению требований к безопасности дорожного движения, совершенствованию проектирования, устройства и содержания автомобильных дорог.

Разработанная в конце XX в. в США комплексная система проектирования составов асфальтобетонных смесей *Superpave* (*Superior Performing Asphalt Pavements* – высококачественные асфальтобетонные покрытия) с заданными эксплуатационными характеристиками с учетом транспортных нагрузок и климатических условий эксплуатации, хорошо зарекомендовала себя во многих странах мира. Три наиболее важных преимущества данной системы – уникальная классификация вяжущих *Performance Grade (PG)* с учетом климатических условий и типов нагрузки (в РФ отражена в новых ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019), строгие критерии подбора и испытаний каменных материалов, прогноз поведения покрытия при эксплуатации ^{1–4}.

Ведущую роль в увеличении межремонтных сроков эксплуатации асфальтобетонных покрытий играет качество применяемых органических вяжущих (в части важнейших требований устойчивости к колееобразованию и низкотемпературной деформативности). В связи с этим во всем мире все активнее применяются битумы, модифицированные специальными добавками и полимерами. Такие битумы более устойчивы к транспортным нагрузкам и обладают широкими температурными диапазонами эксплуатации. Наибольший интерес исследователей во всем мире сегодня проявляется к таким битумным модификаторам как термоэластопласт типа СБС, элементная сера (как сшивающий агент), а также химическому мо-

integrated *Superpave* asphalt concrete mix design system, which is being implemented in Russia today. The effectiveness of this system is confirmed by the positive practice of application in many countries of the world, as well as the results obtained.

Key words: bitumen modification; group chemical composition; low-temperature stability; oxidized bitumen; physico-chemical properties; polymer-bitumen binder; resistance to multiple shear deformations; shear stability.

дификатору – полифосфорной кислоте. При этом особое внимание направлено на изучение влияния совместного введения нескольких групп модификаторов для изменений реологии, морфологии и эксплуатационных свойств модифицированного битумного вяжущего, поиску максимального синергетического эффекта от совместного введения нескольких модификаторов ^{5–16}. Однако опубликованные исследования посвящены модификации остаточных битумов, что не позволяет эффективно применять имеющиеся результаты к российским вяжущим, получаемым по технологии высокотемпературного окисления легкого парафинистого остаточного сырья.

Положительный опыт применения указанных модификаторов нашел свое отражение в разработанном в 2020 г. ФАУ «РОСДОРНИИ» совместно с ТК № 418 «Дорожное хозяйство» проекте ПНСТ РФ «Классификация, выбор и применение поверхностно-активных и модифицирующих добавок в битум и асфальтобетон», где в группе А упомянуты полифосфорная кислота и СБС-полимер. При этом, по характеру взаимодействия с вяжущим и/или минеральной частью асфальтобетонной смеси полифосфорная кислота относится к группе А класс I (химическое взаимодействие), а СБС – к группе А класс II (физико-химическое взаимодействие).

Следует напомнить, что битумы, являясь высокомолекулярными соединениями нефти, имеют сложный химический состав, который обусловлен природой нефтяного сырья, технологией переработки нефти и производства битумов. Структурные образования, построенные по принципу пространственной агрегации близких молекул (структура золь), преобладают в большинстве остаточных битумов, в которых содержание асфальтенов невелико. При

окислении битумного сырья содержание парафинов и циклопарафиновых углеводородов остается практически постоянным, содержание ароматических углеводородов снижается, а содержание асфальтенов возрастает. Если степень окисления относительно мала, структура такого окисленного битума, по существу, аналогична структуре остаточного битума. При более глубоком окислении содержание асфальтенов значительно увеличивается, количество компонентов мальтеновой части уменьшается, вследствие чего взаимное притяжение асфальтенов возрастает, образуя комплексы. При образовании комплексов отдельные сегменты асфальтенов могут взаимно располагаться таким образом, что образуют пространственную структурную сетку эластичного геля, отдельные элементы которого окружены молекулами мальтеновой части. Таким образом, химический и групповой состав битумов при производстве может изменяться в сравнительно широких пределах и это определяет различие в их структуре и свойствах.

В ходе проведенного комплекса исследований отечественными и зарубежными авторами ^{17–22} было установлено, что введение в битум добавок, в том числе содержащих реакционноспособные по отношению к асфальтенам амино- или фосфорсодержащие группы, способствует изменению его дисперсной структуры, что оказывает существенное влияние на процессы, происходящие при старении под действием кислорода воздуха и повышенной температуры. Пептизация асфальтенов приводит к повышению степени структурированности битумного вяжущего и, как следствие, более высоким значениям его прочностных характеристик.

Традиционным сырьем для получения битумов в европейской части РФ являются нефти Западной Сибири, Урала и Поволжья. Однако, битумы, полученные из данных нефтей методом прямого одностадийного окисления кислородом воздуха, часто не соответствуют современным требованиям, так как повышенное содержание парафиновых соединений является причиной их низкой пластичности. Разработка технологии производства дорожных битумных материалов по ГОСТ Р 58400.1 и/или ГОСТ Р 58400.2 из гудрона парафинонафтеновых нефтей — один из способов рациональной переработки подобного нефтяного сырья и обеспечения качественными вяжущими материалами дорожной отрасли.

Целью настоящей работы было изучение реологии, морфологии, высокотемпературной и низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019 окисленных битумов марок БНД 60/90 (Саратовский НПЗ) и БНД 70/100 (Башнефть-Уфанефтехим), полученных из гудронов парафинонафтеновых нефтей Западной Сибири, Урала и Поволжья, а также их изменений в результате комплексной модификации полимером СБС с серой и полифосфорной кислотой для получения вяжущих, устойчивых к высоким нагрузкам от легкового и грузового транспорта (дороги с экстремально тяжелыми условиями) при температурах эксплуатации 64 °С и 70 °С.

Материалы и методы исследования

В работе были использованы окисленные битумы, изготовленные на битумных производствах в ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» (УНХ) из гудронов нефтей Западно-Сибирских месторождений Тюменской области и в ПАО «Саратовский НПЗ» (СарНПЗ) из гудронов легких нефтей месторождений Поволжья и Урала. Все три образца получены по «технологии двойного компаундирования», разработанной специалистами Средневолжского научно-исследовательского института по нефтепереработке (Самарская область, г. Новокуйбышевск, НК «Роснефть») и РГУНГ им. И. М. Губкина (г. Москва). Технология, основанная на принципах теории регулирования фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах (НДС), развиваемых научной школой профессора З.И. Сюняева, включает две стадии смешения компонентов:

- при подготовке сырья окисления перед подачей его в окислительную колонну;
- окисленного продукта с прямогонным гудроном или смесью компонентов на выходе из окислительной колонны через поточный смеситель перед резервуарами готовой продукции. Применение данной технологии позволяет получать высококачественные современные дорожные вяжущие, обладающие необходимым сочетанием деформативных и эластопластичных свойств, из сырья любого группового химического состава.

Групповой состав битумов определяли последовательным разделением: сначала асфальтенов из вяжущего по методике ГОСТ 32269-2013, затем углеводородов мальтеновой части методом жидкостно-адсорбционной

хроматографии с градиентным вытеснением по МВИ №222.0223/01.00258/2014 на анализаторе «Градиент М» производства ГУП ИНХП РБ.

Содержание асфальтенов (рис. 1) в битумах УНХ находилось в диапазоне 16.4–18.7 % (битум БНД 70/100 образец от 11.11.2020 УНХ (далее Битум 1), битум БНД 70/100 образец от 30.11.2020 УНХ (далее Битум 2)), в битуме СарНПЗ – 14.7% (битум БНД 60/90 образец от 28.10.2020 (далее Битум 3)).

На каждом из трех образцов битумов в лаборатории были получены полимерно-модифицированные битумные вяжущие (ПМБ) введением линейного бутадиен-стирольного полимера СБС Л 30-01А производства АО «Воронежсинтезкаучук» и серы технической газовой гранулированной сорт 9998 марки А ТУ 2112-002-05766540-2008 ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим». Химически- и полимерно-модифицированные битумные вяжущие (ХПМБ) получены при последующей обработке ПМБ полифосфорной кислотой 115%, СТП КОМП 1-318-11, производства «Химия XXI век» (г. Москва).

В табл. 1 приведены обозначения и состав модифицированных образцов ПМБ и ХПМБ.

Методика получения образцов модифицированных битумов

Для модификации битума применяли следующее лабораторное оборудование: верхнеприводная мешалка Экрос ПЭ-8300 с регулированием оборотов в интервале 100-2000 об/мин, металлический контейнер объемом 750 мл с нижним подогревом и контроллером температуры с точностью до 0.1 °С.

Таблица 1

Состав модифицированных образцов

Индекс образца	Наименование образца	Битум	Модификаторы		
			3.5% СБС	0.1% сера	0.3% ПФК
ПМБ 1	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 1 УНХ	+	+	-
ХПМБ 1	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+
ПМБ 2	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 2 УНХ	+	+	-
ХПМБ 2	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+
ПМБ 3	Полимерно-модифицированное битумное вяжущее	Битум 3 СарНПЗ	+	+	-
ХПМБ 3	Химически и полимерно-модифицированное битумное вяжущее		+	+	+

Для получения ПМБ в чистый контейнер дозировали на весах с точностью до 0.1 г предварительно разогретый и обезвоженный образец битума, затем включали нагрев и перемешивание 150 об/мин. При температуре 180±5 °С небольшими порциями вводили полимер СБС, предварительно взвешенный на весах с точностью до 0.01 г. Для совмещения полимера с битумом и получения однородного полимерно-модифицированного вяжущего смесь перемешивали в течение 3–4 ч при температуре 180–185 °С и скорости 250–300 об/мин. Серу, гранулированную и предварительно взвешенную на аналитических весах с точностью до 0.01 г,

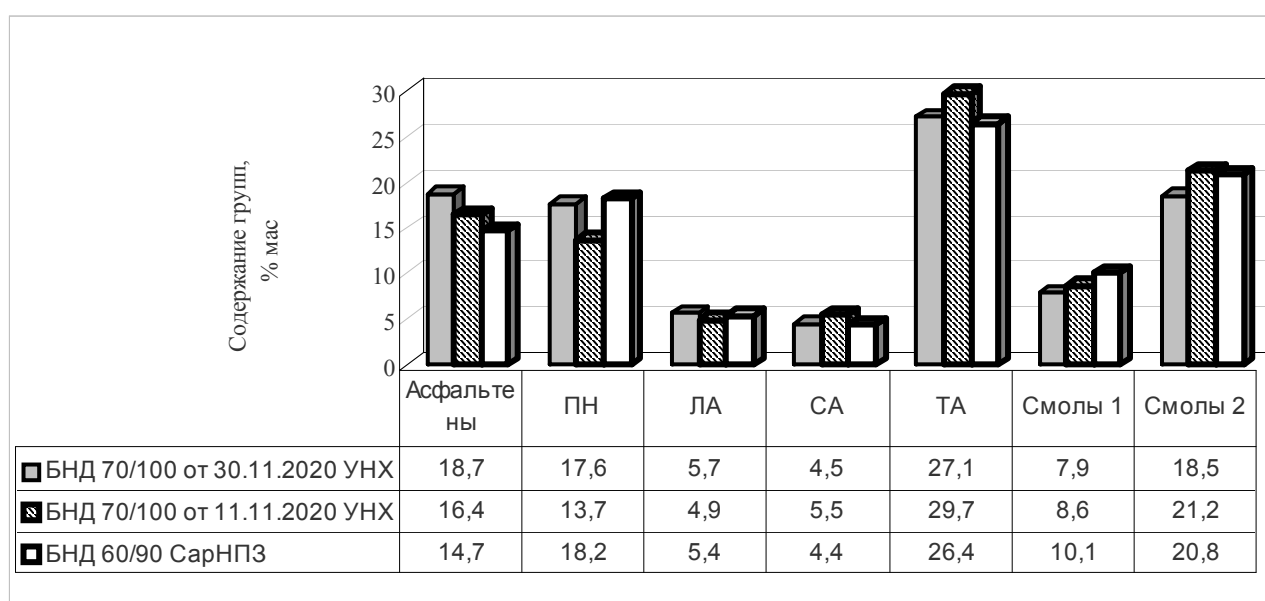


Рис. 1. Групповой химический состав битумов СарНПЗ и УНХ

вводили в смесь одновременно, перемешивание продолжали еще 2 ч при температуре 180–185 °С и скорости 250–300 об/мин. Образец фильтровали через металлическое сито с ячейками 0.7 мм и остужали. Испытание образцов проводили через 12 ч.

Для получения ХПМБ в разогретый образец ПМБ при температуре 170–175 °С и скорости перемешивания 250–300 об/мин вводили 115% полифосфорную кислоту, предварительно взвешенную на весах с точностью до 0.01 г, перемешивали при температуре 170±5 °С и скорости 250–300 об/мин еще 2 ч. Далее образец профильтровывали и охлаждали. Испытание образцов проводили через 20 ч.

Испытание битумов и модифицированных вяжущих проводили стандартизованными методами на современном оборудовании:

- глубина проникания иглы при 25 °С по ГОСТ 33136 на автоматическом пенетрометре модели PNR-12 «Petrotest» (Германия);

- температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 33142 на аппарате КиШ-20М4 «Нефтехимавтоматика» (Уфа);

- определение динамической вязкости по ГОСТ 33137 на приборе Реометр Rheolab QC «Anton Paar» (Австрия);

- определение сдвиговой и усталостной устойчивости по ГОСТ Р 58400.10, устойчивости к сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave «Anton Paar» (Австрия);

- проведение старения вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100 (Италия);

- проведение старения вяжущих под действием давления и температуры (PAV) по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO «IPC global CONTROLS Group» (Италия);

- определение жесткости и ползучести битума при отрицательных температурах по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель TE-BBR-F «Cannon Instruments» (США).

Аппаратурное исполнение и теоретические подходы процессов испытания вяжущих по новым методам системы «Supergave» были описаны подробно в работах авторов^{23, 24}.

Исследование морфологии модифицированных битумных образцов проводили по ПНСТ 377-2019 «Метод визуализации дисперсии полимера при помощи флуоресцентной микроскопии» на базе микроскопа Биоптик

С-400. Принцип работы флуоресцентной микроскопии заключается в облучении образца вяжущего определенной полосой длин волн, вызывающих флуоресценцию полимера.

Результаты и их обсуждение

Групповой химический состав битумов с разделением на асфальтены, парафино-нафтовые (ПН), легкие ароматические (ЛА), средние ароматические (СА), тяжелые ароматические компоненты (ТА), смолы 1 (бензолные), смолы 2 (спирто-бензолные) представлен на рис. 1.

На основании индекса коллоидной неустойчивости (*Gaestel Index*) (отношение суммы насыщенных компонентов и асфальтенов к сумме ароматических компонентов и смол) битумы располагаются в ряд Битум 1 (0.429) → Битум 3 (0.490) → Битум 2 (0.570). Полученные результаты показывают, что технология получения битума заметно влияет на его стабильность к термоокислительному старению и групповой химический состав. Все три образца битума находятся в оптимальном диапазоне стабильности, близком к лучшим образцам битумов, полученных вакуумной перегонкой.

Совместимость полимера с битумом очень важна для получения однородного, работоспособного и стабильного при хранении модифицированного битумного вяжущего. Проведенные методом флуоресцентной микроскопии исследования структуры образцов ПМБ 1–3 (на примере ПМБ-1, рис. 2) и ХПМБ 1–3 (на примере ХПМБ-1, рис. 3) показали в них схожее равномерное распределение полимера в объеме вяжущего, не зависящее от его группового состава, в частности, содержания асфальтенов.

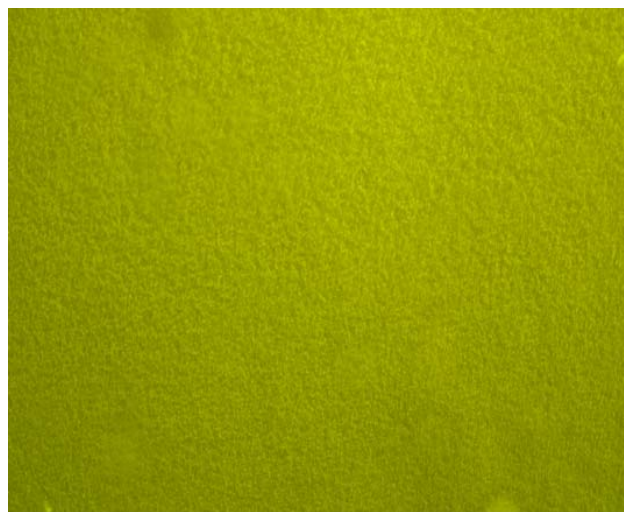


Рис 2. Фотография поверхности образца ПМБ 1. Увеличение 100Х

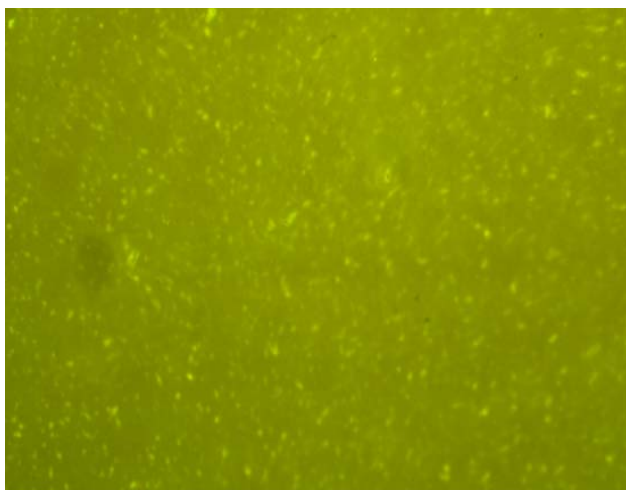


Рис 3. Фотография поверхности образца ХПМБ 1. Увеличение 100Х

По изображению поверхности образца ПМБ (на примере ПМБ-1, рис. 2) можно заключить, что в вяжущих, модифицированных только СБС-полимером, полимер диспергировали в виде частиц с преобладающим размером до 10 мкм, образец имеет, кроме того, достаточно однородную структуру дисперсной фазы. По изображению поверхности образца ХПМБ (на примере ХПМБ-1, рис. 3) можно сделать вывод, что в вяжущем, модифицированном полимером и химическим модификатором, присутствуют полимерно-асфальтеновые агломераты в виде крупных частиц вытянутой формы с преобладающим размером от 10 до 100 мкм. При этом в объеме образец имеет более однородную структуру дисперсной фазы.

Полученные результаты, показывающие более высокую степень структурированности ХПМБ по сравнению с ПМБ, коррелируют с литературными данными, например, с публикацией²¹.

На рис. 4 показано, что при действии полифосфорной кислоты на асфальтеновые агломераты битумного вяжущего происходит их пептизация и образование более разветвленной пространственной структуры дисперсной фазы.

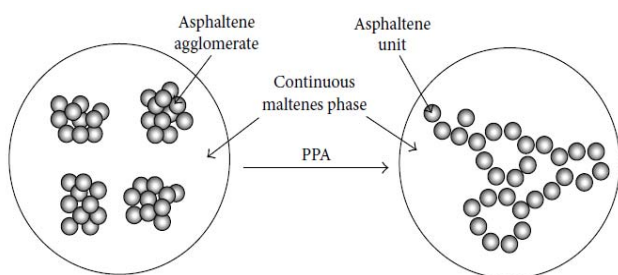


Рис. 4. Действие полифосфорной кислоты на коллоидную систему битумных вяжущих²¹

Результаты исследований реологии, сдвиговой, усталостной и низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.1 промышленных битумов и лабораторных образцов модифицированных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 представлены в табл. 2. Графики изменения сдвиговой устойчивости и фазового угла при разных температурах образцов битумов и модифицированных вяжущих до и после окисления по методу *RTFOT* приведены на рис. 5. Полученные результаты и графические зависимости наглядно демонстрируют изменения, происходящие в дисперсной структуре битумов при их модификации за счет образования дополнительного полимерного каркаса (образцы ПМБ) или асфальтено-полимерных агломератов (ХПМБ):

- повышение динамической вязкости от 0.25–0.43 у битумов, до 1.86–2.32 у ПМБ и 2.60–2.96 у ХПМБ;

- повышение сдвиговой устойчивости исходных вяжущих от 62.2–63.2 у битумов, до 80.2–84.3 у ПМБ и 88.4–93.9 у ХПМБ;

- улучшение пластичности и эластичности вяжущего – снижение фазового угла при разных температурах (от 80–85 у битумов, до 55–70 у ПМБ и 50–65 у ХПМБ), снижение показателя жесткости *S* низкотемпературной устойчивости.

При этом у образцов ПМБ и ХПМБ не происходит существенного ухудшения показателей усталостной и низкотемпературной устойчивости (показатель *m*), что характерно для битумов с такими высокими значениями сдвиговой устойчивости.

У модифицированных только СБС-полимером образцов ПМБ 1–3, испытанных по ГОСТ Р 58400.1, следует отметить значительную разницу в уровне верхних границ эксплуатации исходных вяжущих (80.2–84.3 °С) и после старения по методу *RTFOT* (75.4–80.1 °С). Причина этого снижения показателя состоит в разном нормировании по ГОСТ Р 58400.1 свойств вяжущего при испытании на *DSR* по ГОСТ Р 58400.10 исходных (норма не менее 1.0 кПа при 10 рад/с при температуре испытания) и состаренных по методу *RTFOT* (норма не менее 2.2 кПа при 10 рад/с при температуре испытания). Согласно этим требованиям, битумы, подвергнутые термоокислительному старению, должны обеспечивать сдвиговую устойчивость в 2.2 раза большую, чем исходный несостаренный битум. Если для битумов и ХПМБ образцов наблюдается повышение устойчивости после старения примерно в 2 раза, для модифицированного СБС-полимером вя-

**Физико-химические показатели образцов
полимерно-модифицированных битумных вяжущих**

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58400.1, ГОСТ Р 58400.2	Основа УНХ						Основа СарНПЗ		
		Битум 1	ПМБ 1	ХПМБ 1	Битум 2	ПМБ 2	ХПМБ 2	Битум 3	ПМБ 3	ХПМБ 3
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0.1 мм	-	92	59	49	99	66	55	72	52	49
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	-	45.8	75.7	77.2	46.3	72.0	76.1	48.9	72.5	75.8
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	не более 3	0.40	2.32	2.96	0.43	1.86	2.67	0.25	1.97	2.60
Сдвиговая устойчивость исходного вяжущего при 10 рад/с при температуре, °С	$G^*/\sin \delta \geq 1.0$ кПа	63.2	84.3	93.9	62.2	83.5	91.8	63.1	80.2	88.4
Изменение массы после старения по методу RTFOT, %	не более 1	0.0	0.06	0.0	0.1	-0.03	-0.03	0.06	0.03	-0.06
Сдвиговая устойчивость вяжущего, состаренного по методу RTFOT, при 10 рад/с, при температуре, °С	$G^*/\sin \delta \geq 2.2$ кПа	64.2	80.1	95.6	61.7	75.5	90.3	63.5	75.4	87.8
Усталостная устойчивость вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С), при 10 рад/с при температуре, °С	$G^* \cdot \sin \delta \leq 5000$ кПа	13.4	13.5	12.5	9.9	10.5	10.6	16.4	16.1	16.5
	$G^* \cdot \sin \delta \leq 6000$ кПа	11.8	11.9	10.7	8.3	8.8	8.8	14.8	14.4	14.7
Низкотемпературная устойчивость вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С): при минус 12 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m при минус 18 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m при минус 24 °С жесткость, S, МПа ползучесть, m	S, не более 300 МПа m, не менее 0.300	-						93.8 0.317	85.1 0.318	79.7 0.308
		152 0.319	115 0.329	104 0.306	94.6 0.336	73 0.336	63.9 0.311	199 0.282	167 0.273	160 0.271
		311 0.272	262 0.286	250 0.278	197 0.301	175 0.296	165 0.292	-	-	-
Фактический температурный диапазон эксплуатации (ТДЭ) по ГОСТ Р 58400.3 вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100 °С)		63.2-30.4 (93.6)	80.1-32.0 (112.1)	93.9-29.3 (123.2)	61.7-34.2 (95.9)	75.5-33.4 (108.9)	90.3-31.5 (121.8)	63.1-24.9 (88.0)	75.4-24.4 (99.8)	87.8-23.3 (111.1)
Марка PG по ГОСТ Р 58400.1		58-28	70-28	70-28	58-34	70-28	70-28	58-22	70-22	70-22

жущего ПМБ термоокислительные изменения структуры протекают существенно медленнее. Таким образом, повышение жесткости структуры и сдвиговой устойчивости в модифицированных СБС-полимером вяжущих (образцы ПМБ 1–3 показатели ТДЭ 99.8–112.1) существенно отличается от комплексно модифицированных вяжущих (образцы ХПМБ 1–3 показатели ТДЭ 111.1–123.2), что в первую очередь связано с «ухудшением» показателей сдвиговой устойчивости после старения по методу *RTFOT* и снижением верхней границы эксплуатации марки *PG* по ГОСТ Р 58400.1 у образцов ПМБ.

Результаты исследования устойчивости к многократным сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.2 образцов промышленных би-

тумов и модифицированных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 представлены в табл. 3. Данные табл. 3 и график осцилляционной сдвиговой деформации битумов Башнефть-УНХ во времени при разном уровне нагрузок (0.1 кПа, 3.2 кПа, 10.0 кПа) и температуре 46, 52 и 58 °С (рис. 6) показывают схожее поведение битумов при нагрузках 3.2 кПа независимо от разницы в процентном содержании асфальтенов и группового состава, а также низкую устойчивость битумов к высоким нагрузкам (при 10.0 кПа – нагруженный грузовой транспорт) уже при температуре 46 °С.

Данные табл. 3 и график осцилляционной сдвиговой деформации полимерно-модифицированных битумных вяжущих ПМБ 1–3 и ХПМБ 1–3 во времени при разном уровне на-

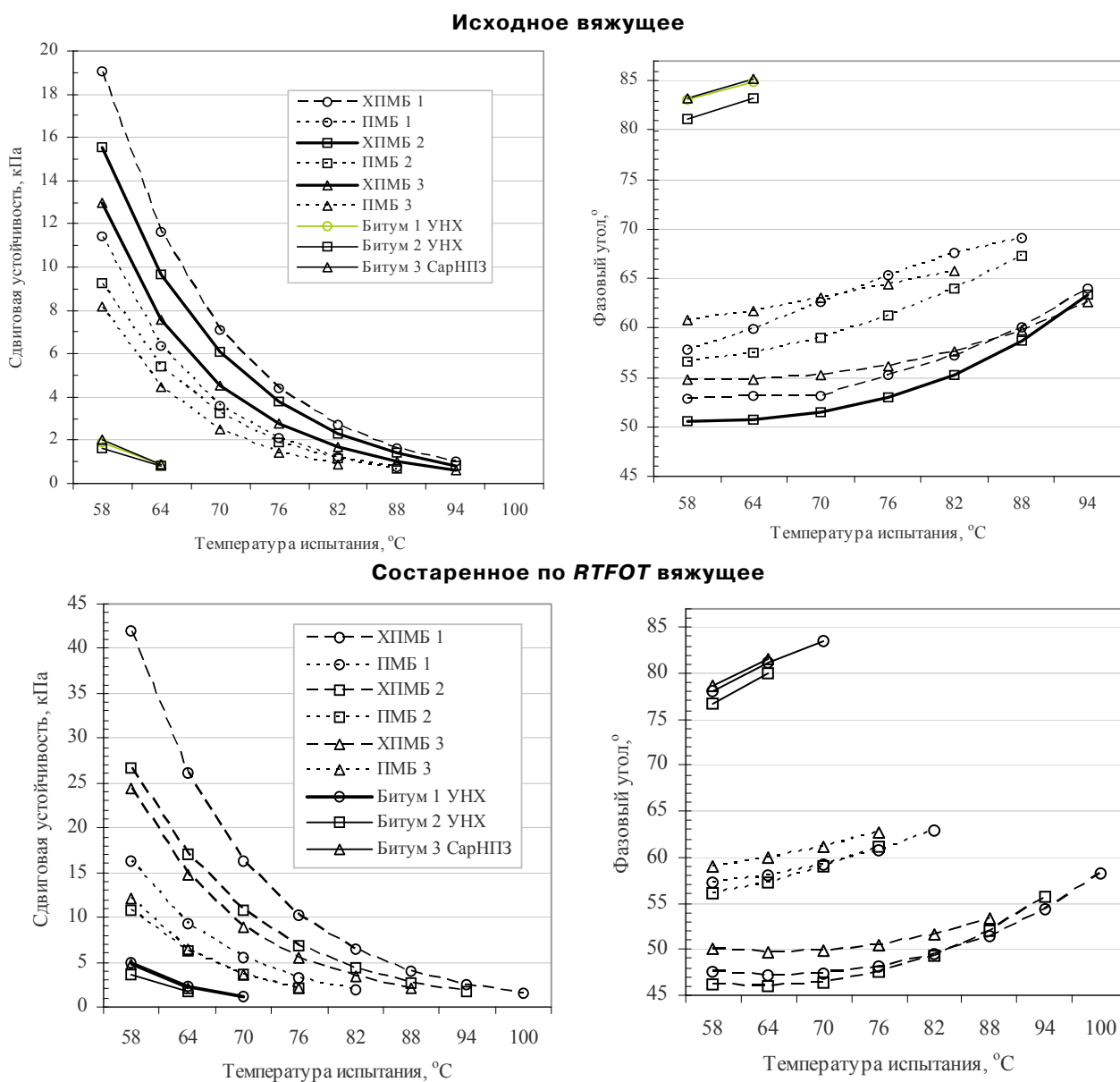


Рис. 5. Сдвиговая устойчивость и фазовый угол для исходных и состаренных по RTFOT вяжущих при разных температурах испытания

грузок (0.1 кПа, 3.2 кПа, 10.0 кПа) и температурах 64 и 70 °С (рис. 7 и 8) наглядно демонстрируют большую устойчивость асфальтено-полимерного каркаса в полимерно-модифицированном вяжущем к многократным сдвиговым деформациям по сравнению с исходным битумом. Действие небольшого количества химического модификатора (0.3% полифосфорной кислоты) за счет пространственного перераспределения асфальтеновых агломератов в асфальтено-полимерном каркасе образцов ХПМБ 1–3 позволило существенно повысить их сдвиговую устойчивость, устойчивость к многократным сдвиговым деформациям как при нагрузке 3.2 кПа (легковой транспорт), так и при нагрузке 10.0 кПа (нагруженный грузовой транспорт) при температуре испытания до 70 °С.

При исследовании свойств модифицированных вяжущих на основе окисленных битумов с содержанием асфальтенов 14.7–18.7 %, имеющих в структуре дополнительный полимерный каркас, установлено, что содержание асфальтенов не оказывает существенного влияния на уровень сдвиговой устойчивости и устойчивости к сдвиговым деформациям битумного вяжущего. При образовании однородного полимерно-асфальтенового каркаса в образцах ПМБ и особенно ХПМБ на его свойства большее влияние оказывает оптимальное сочетание смол и масел в мальтеновой части, а также их химическая природа, что характеризует низкий индекс их стабильности. Полученные результаты полностью сочетаются с данными, опубликованными ранее ²⁶.

**Устойчивость к многократным сдвиговым деформациям
образцов промышленных битумов**

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58400.2	Основа УНХ						Основа СарНПЗ		
		Битум 1	ПМБ 1	ХПМБ 1	Битум 2	ПМБ 2	ХПМБ 2	Битум 3	ПМБ 3	ХПМБ 3
Тип марки битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.2, соответствующий максимально допустимому уровню транспортной нагрузки при температуре испытания	Тип марки S при температуре испытания, °C	58			58			58		
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 4.5)	2.00			2.91			2.08		
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	29.44			163.2			26.2		
	Тип марки Н при температуре испытания, °C	52			52	70		52		
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 2.0)	1.2			1.21	1.09		0.55		
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	75.0			136.0	109.5		22.3		
	Тип марки V при температуре испытания, °C	46	70		46			52	70	
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 1.0)	0.46	0.54		0.47			0.55	0.78	
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	45.86	85.4		73.8			22.3	111.5	
	Тип марки Е при температуре испытания, °C	46	64	70	46	64	70	46	64	70
	$J_{3,2}$ кПа ⁻¹ (не более 0.5)	0.46	0.17	0.04	0.47	0.35	0.06	0.20	0.29	0.07
	$\Delta J_{0,1-3,2}$, % (не более 75%)	45.86	65.4	61.3	73.8	74.5	58.3	17.6	75.0	52.6
Соответствие битумного вяжущего, состаренного по методу PAV (при 100°C), марки PG по ГОСТ Р 58400.2 (температурный диапазон эксплуатации)	PG X(Z) ± Y	58(S)-28 (86) 52(H)-28 (80) 46(V)-28 (74) 46(E)-28 (74)	64(E)-28 (92)	70(E)-28 (98)	46(V)-34 (80) 46(E)-34 (80)	64(E)-28 (92)	70(E)-28 (98)	58(S)-22 (80) 52(H)-22 (74) 52(V)-22 (74) 46(E)-22 (68)	64(E)-22 (86)	70(E)-22 (92)

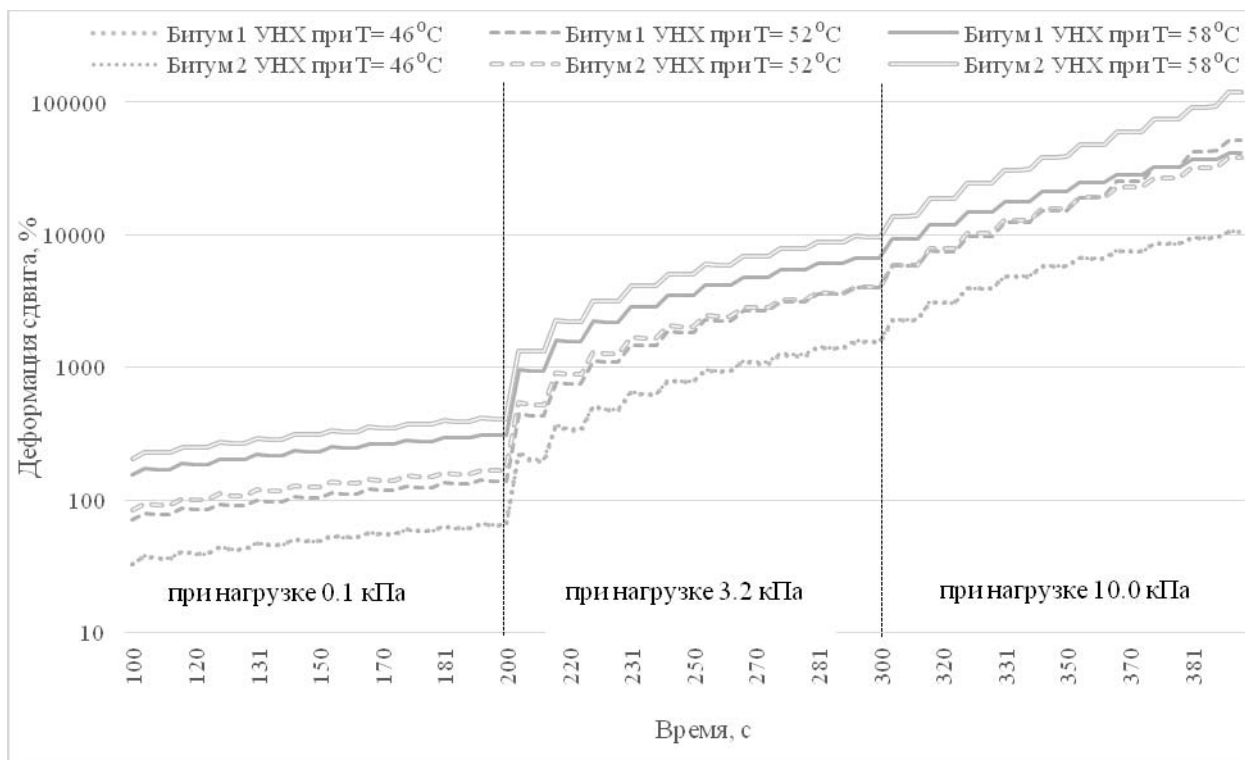


Рис. 6. Осцилляционная сдвиговая деформация битумов УНХ во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 46, 52 и 58 °C

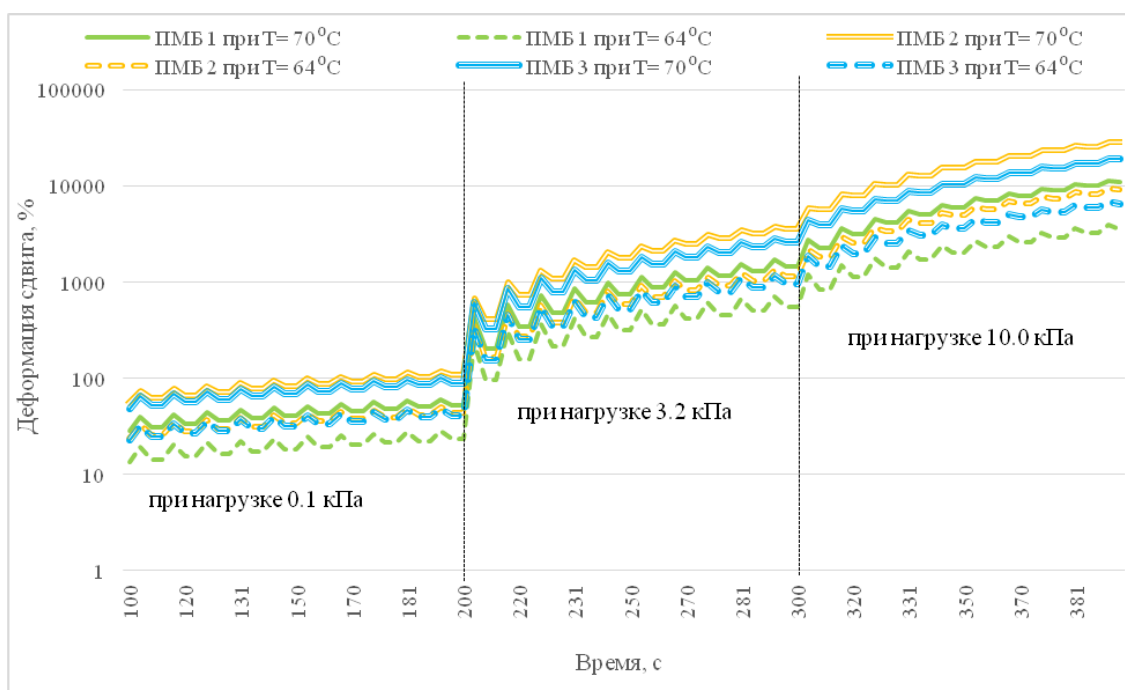


Рис. 7. Осцилляционная сдвиговая деформация полимерно-модифицированных битумных вяжущих ПМБ 1-3 во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 64 и 70 °C

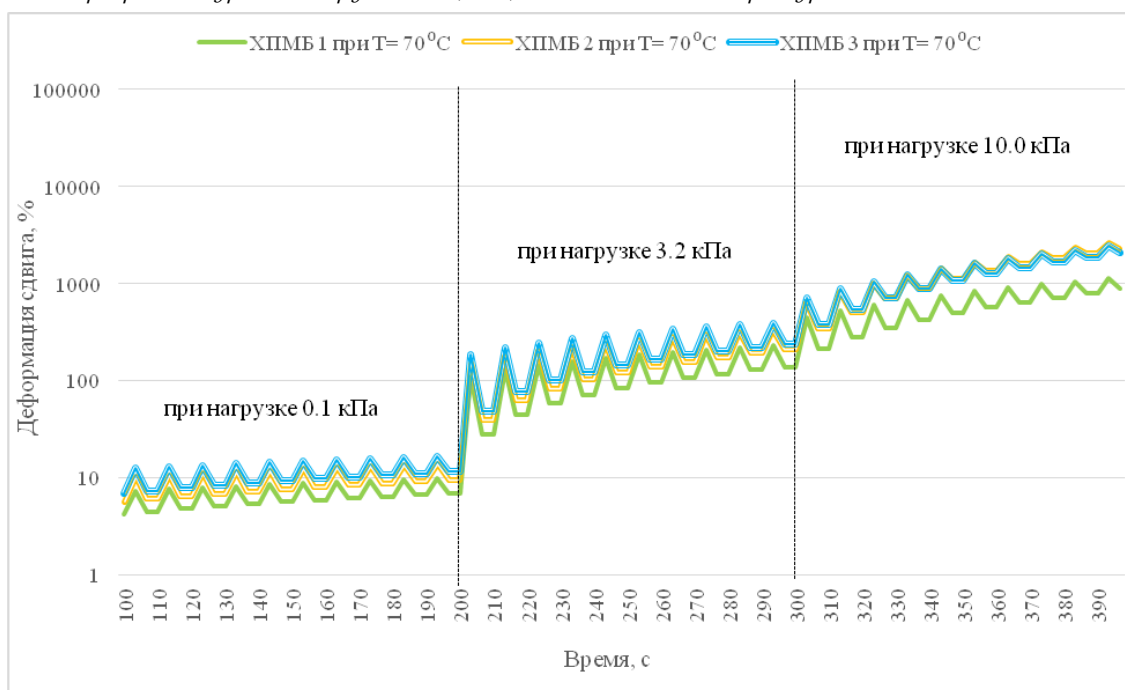


Рис. 8. Осцилляционная сдвиговая деформация полимерно-модифицированных битумных вяжущих ХПМБ 1–3 во времени: при разном уровне нагрузок (0.1, 3.2, 10.0 кПа) и температуре 70 °C

Таким образом, в ходе работы был выявлен синергетический эффект и разработан способ модификации окисленных битумов комплексным физико-химическим модификатором (полимер СБС и элементная сера, полифосфорная кислота 115%). Действие небольшого количества химического модификатора (0.3% полифосфорной кислоты) в комплексе с поли-

мером СБС и серой позволило существенно повысить сдвиговую устойчивость битумных вяжущих независимо от группового химического состава окисленного битума, устойчивость к многократным сдвиговым деформациям как при нагрузке 3.2 кПа (легковой транспорт), так и при 10.0 кПа (нагруженный грузовой транспорт) при температуре испытания до 70 °C.

Литература

1. Крупин Н.В. Обзор современных мировых тенденций развития асфальтобетонов // Дороги России.— 2020.— №1 (115).— С.6-13.
2. Копотилов А. Улучшение свойств дорожных битумов // Дороги России.— 2020.— №2 (116).— С.42-49.
3. Исаков А.М., Тараненко А.В. Новые методы оценки вяжущих // Мир дорог.— 2020.— №128.— С.98-99.
4. Копотилов А. Битум. Без альтернатив // Дороги России.— 2021.— №2 (122).— С.7-21.
5. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС.— М.: «ЭКОНИНФОРМ», 2004.— 584 с.
6. Галдина В.Д. Модифицированные битумы.— Омск: СибАДИ, 2009.— 228 с.
7. McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization.— U.K.: Woodhead Publishing Limited, 2011.— 424 p.
8. Chen J.S., Huang C.C. Fundamental Characterization of SBS-Modified Asphalt Mixed with Sulfur // Journal of Applied Polymer Science.— 2007.— V.103(5).— Pp.2817-2825.
9. Zhang F., Yu J., Wu S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts // Journal of Hazardous Materials.— 2010.— V.182.— Pp.507-517.
10. Zhang F., Hu C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur // Construction and Building Materials.— 2013.— V.43.— Pp.461-468.
11. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges // European Polymer Journal.— 2014.— V.54.— Pp.18-38.
12. Xiao F., Amirkhanian S., Wang H., Hao P. Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures // Construction and Building Materials.— 2014.— V.64.— Pp.316-323.
13. Domingos M. D. I., Faxina A. L. Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test // Materials and Structures.— 2015.— V.48(5).— Pp.1405-1416.
14. Jasso M., Hampl R., Vacin O., Bakos D., Stastna J., Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid // Fuel Processing Technology.— 2015.— V.140.— Pp.172-179.
15. Behnood A., Olek J. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) // Construction and Building Materials.— 2017.— V.151.— Pp.464-478.
16. Hao P., Zhai R., Zhang Z., Cao X. Investigation on performance of polyphosphoric acid (PPA)/SBR compound-modified asphalt mixture at high and low temperatures // Road Materials and Pavement Design.— 2018.— V.20(1).— Pp.1-15.

References

1. Krupin N.V. *Obzor sovremennykh mirovykh tendetsiy razvitiya asfal'tobetonov* [Overview of current global trends in the development of asphalt concrete]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.1, pp.6-13.
2. Kopotilov A. *Uluchshenie svoystv dorozhnykh bitumov* [Improving the properties of road bitumen]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.2, pp.42-49.
3. Isakov A.M., Taranenko A.V. *Novye metody otsenki vyazhushchikh* [New methods for evaluating binders]. *Mir dorog* [The world of roads], 2020, no.128, pp.98-99.
4. Kopotilov A. *Bitum. Bez al'ternativ* [Bitumen. Without alternatives]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2021, no.2, pp.7-21.
5. Gokhman L.M. *Kompleksnye organicheskie vyazhushchie materialy na osnove blokso-polimerov tipa SBS* [Complex organic binders based on block copolymers of the SBS type]. Moscow, EKONINFORM Publ., 2004. 584 p.
6. Galdina V.D. *Modifitsirovannye bitумы* [Modified bitumen]. Omsk, SibADI Publ., 2009, 228 p.
7. McNally T. [Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization]. U.K., Woodhead Publishing Limited, 2011, 424 p.
8. Chen J.S., Huang C.C. [Fundamental Characterization of SBS-Modified Asphalt Mixed with Sulfur]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol.103, pp.2817-2825.
9. Zhang F., Yu J., Wu S. [Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol.182, pp.507-517.
10. Zhang F., Hu C. [The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur]. *Construction and Building Materials*, 2013, vol.43, pp.461-468.
11. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. [Polymer modification of bitumen: Advances and challenges]. *European Polymer Journal*, 2014, vol.54, pp.18-38.
12. Xiao F., Amirkhanian S., Wang H., Hao P. [Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures]. *Construction and Building Materials*, 2014, vol.64, pp.316-323.
13. Domingos M. D. I., Faxina A. L. [Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test]. *Materials and Structures*, 2015, vol.48, pp.1405-1416.
14. Jasso M., Hampl R., Vacin O., Bakos D., Stastna J. [Rheology of conventional asphalt modified with SBS, Elvaloy and polyphosphoric acid]. *Fuel Processing Technology*, 2015, vol.140, pp.172-179.
15. Behnood A., Olek J. [Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA)]. *Construction and Building Materials*, 2017, vol.151, pp.464-478.
16. Hao P., Zhai R., Zhang Z., Cao X. [Investigation on performance of polyphosphoric acid (PPA)/SBR compound-modified asphalt mixture at high and low temperatures]. *Road Materials and Pavement Design*, 2018, vol.20, pp.1-15.

17. Wang C., Wang Y. Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders // *Construction and Building Materials*.— 2019.— V.199.— Pp.471-482.
18. Behnood A., Gharehveran M.M. Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders // *European Polymer Journal*.— 2019.— V.112.— Pp.766-791.
19. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances // *Appl. Sci.*— 2019.— V.9.— 742 p.
20. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // *Advances in Colloid and Interface Science*.— 2008.— №145 (1-2).— Pp.42-82.
21. Петрова Л.М., Зайдуллин И.М., Аббакумова Н.А., Хуснутдинов И.Ш., Кашапова Р.Р. Информативность параметров состава и строения битумов для оценки их сопротивления старению // *Вестник Казанского технологического университета*.— 2011.— №10.— С.131-134.
22. Gentile L., Filippelli L., Rossi C.O., Baldino N., Ranieri G.A. Rheological and ¹H-NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*.— 2014.— V.558.— Pp.54-63.
23. Опасенко О.Н., Лукша О.В., Жигалова О.Л., Крутько Н.П., Чернецкая В.М., Козинец Т.А. Влияние природы функциональных групп химических модификаторов на термическую стабильность нефтяного битума // *Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*.— 2015.— №1.— С.101-106.
24. Varanda C., Portugal I., Ribeiro J., Silva A.M.S., Silva C.M. Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*.— 2016.— Pp.1-16.
25. Calandra P., Caputo P., De Santo M.P., Todaro L., Liveri V.T., Rossi C.O. Effect of additives on the structural organization of asphaltene aggregates in bitumen // *Construction and Building Materials*.— 2019.— V.199.— Pp.288-297.
26. Дубина С.И., Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Степанов В.Ф., Карпеев С.В. Тестирование битумных вяжущих // *Автомобильные дороги*.— 2016.— №5 (1014).— С.72-77; №6 (1015).— С.40-43; №7 (1016).— С.38-41.
27. Харпаев А. В., Симчук Е. Н. Подходы к оценке процессов старения битумных вяжущих материалов в асфальтобетонных покрытиях // *Дороги России*.— 2020.— №2(116).— С.50-67.
28. Дубина С.И., Джафаров Р.М., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Синкевич М.Ю., Кудрявцев В.А. Настоящее и будущее композиционных резино-полимерно-битумных дисперсных систем // *Мир дорог*.— 2020.— №128.— С.42-47.
29. Хойберг, А.Дж. Битумные материалы.— М.: Химия, 1974.— 248 с.
17. Wang C., Wang Y. [Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders]. *Construction and Building Materials*, 2019, vol.199, pp.471-482.
18. Behnood A., Gharehveran M.M. [Morphology, Rheology and Physical Properties of Polymer-Modified Asphalt Binders]. *European Polymer Journal*, 2019, vol.112, pp.766-791.
19. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossi C.O. [Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances]. *Appl. Sci.*, 2019, vol.9, 742 p.
20. Lesueur D. [The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, vol.145, pp.42-82.
21. Petrova L.M., Zaydullin I.M., Abbakumova N.A., Khusnutdinov I.Sh, Kashapova R.R. *Informativnost' parametrov sostava i stroeniya bitumov dlya otsenki ikh soprotivleniya stareniyu* [Informativeness of the parameters of the composition and structure of bitumen to assess their resistance to aging]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2011, no.10, pp.31-134.
22. Gentile L., Filippelli L., Rossi C.O., Baldino N., Ranieri G.A. [Rheological and ¹H-NMR Spin-Spin Relaxation Time for the Evaluation of the Effects of PPA Addition on Bitumen]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol.558, pp.54-63.
23. Opasenko O.N., Luksha O.V., Zhigalova O.L., Krut'ko N.P., Chernetskaya V.M., Kozinets T.A. [The effect of chemical modifiers' functional groups on the oil bitumen thermal stability]. *Proceedings of the national Academy of sciences of Belarus. Chemical series*, 2015, no.1, pp.101-106.
24. Varanda C., Portugal I., Ribeiro J., Silva A.M.S., Silva C.M. [Influence of Polyphosphoric Acid on the Consistency and Composition of Formulated Bitumen: Standard Characterization and NMR Insights]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2016, pp.1-16.
25. Calandra P., Caputo P., De Santo M.P., Todaro L., Liveri V.T., Rossi C.O. [Effect of additives on the structural organization of asphaltene aggregates in bitumen]. *Construction and Building Materials*, 2019, vol.199, pp.288-297.
26. Dubina S.I., Nikol'skiy V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Stepanov V.F., Karpeev S.V. *Testirovanie bitumnykh vyazhushchikh* [Testing of bitumen binders]. *Avtomobil'nye dorogi* [Highways], 2016, no.5, pp.72-77; no.6, pp.40-43; no.7, pp.38-41.
27. Kharpaev A.V., Simchuk E.N. *Podkhody k otsenke protsessov stareniya bitumnykh vyazhushchikh materialov v asfal'tobetonnykh pokrytiyakh* [Approaches to the assessment of the aging processes of bituminous binders in asphalt concrete coatings]. *Dorogi Rossii* [Roads of Russia], 2020, no.2, pp.50-67.
28. Dubina S.I., Dzharafarov R.M., Nikol'skiy V.G., Krasotkina I.A., Sinkevich M.Yu., Kudryavtsev V.A. *Nastoyashchee i budushchee kompozitsionnykh rezino-polimerno-bitumnykh dispersnykh sistem* [The present and future of composite rubber-polymer-bitumen dispersed systems]. *Mir dorog* [The world of roads], 2020, no.128, pp.42-47.
29. Khoyberg, A.Dzh. *Bitumnye materialy* [Bituminous materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, 248 p.