

**БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В. Г. ШУХОВА**

На правах рукописи



ВЫРОДОВА КРИСТИНА СЕРГЕЕВНА

**ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОЕ ВЯЖУЩЕЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ
ШУНГИТОМ, И АСФАЛЬТОБЕТОН НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ядыкина В.В.**

Белгород – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	12
1.1 Битум: преимущества, недостатки, целесообразность модифицирования	12
1.2 Полимерные модификаторы. Достоинства и недостатки ПБВ	15
1.3 Наполненные полимеры	24
1.4 Шунгит	26
1.4.1. Месторождения шунгита.....	26
1.4.2 Состав, структура и свойства шунгита	29
1.4.3 Применение шунгита в строительной индустрии	33
1.5 Выводы	38
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1. Характеристика применяемых материалов	39
2.1.1 Компоненты, используемые для приготовления полимерно-битумного вяжущего, наполненного шунгитом.....	39
2.1.2 Характеристика битума	42
2.1.3 Характеристика минеральных материалов.....	43
2.2 Методы исследования.....	46
2.2.1 Методы исследования структурных свойств шунгита разных месторождений.....	46
2.2.2 Методы испытания полимерно-битумного вяжущего	52
2.2.3 Методы испытания асфальтобетона по ГОСТ 12801-98 и ГОСТ Р 58406.2-2020	54
2.3 Выводы	57
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ШУНГИТА РАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	58
3.1 Дизайн эксперимента диссертационного исследования	58
3.2 Особенности состава, структуры и свойств поверхности шунгита разных месторождений	64

3.2.1 Дисперсность и структурные характеристики	65
3.2.2 Фазовый, химический состав и структура шунгита	70
3.2.3 Активность поверхности шунгита.....	79
3.3 Влияние шунгита на свойства полимерно-битумного вяжущего	81
3.3.1 Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное тонкодисперсным шунгитом.....	82
3.3.2 Полимерно-битумное вяжущее на основе полимерной композиции, наполненной шунгитом	91
3.4 Взаимосвязь особенностей состава шунгита, свойств его поверхности и структуры углерода с процессами структурирования и характеристиками модифицированного ПБВ.....	99
3.5 Процессы термоокислительной деструкции в исследуемых вяжущих	109
3.5.1 Старение ПБВ при непосредственном введении шунгита.....	111
3.5.2 Старение ПБВ при введении композиции (СБС+Унипласт)/шунгит в состав битума.....	116
3.6 Выводы	118
4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТОМ ПБВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТОБЕТОНА	122
4.1 Исследование физико-механических свойств асфальтобетона.....	122
4.1.1 Асфальтобетон типа Б на основе ПБВ, модифицированного шунгитом	122
4.1.2 Эффективность применения полимерно-шунгитовой композиции при производстве асфальтобетонной смеси А 16 Вн по ГОСТ Р 58406.2-2020	129
4.2 Изменение эксплуатационных характеристик асфальтобетона	133
4.3 Выводы	140
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ ШУНГИТА В СОСТАВ ВЯЖУЩЕГО. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ	142
5.1 Технология приготовления модифицированного шунгитом ПБВ в производственных условиях	142

5.2 Разработка нормативных документов и промышленная апробация результатов исследования.....	146
5.3 Экономическая эффективность применения шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего.....	150
5.4 Выводы	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	159
ПРИЛОЖЕНИЯ	186
Приложение А. Патент на изобретение	187
Приложение Б. Титульный лист стандарта организации на полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом.....	188
Приложение В. Титульный лист технологического регламента на производство полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом.....	189
Приложение Г. Акт апробации результатов работы	190
Приложение Д. Результаты испытаний асфальтобетонной смеси.....	191
Приложение Е. Результаты контроля ОГКУ «УпрДорТранс».....	192
Приложение Ж. Результаты испытаний асфальтобетона из покрытия через год эксплуатации.....	194
Приложение З. Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс	196

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Увеличение интенсивности дорожного движения и рост нагрузок на дорожное покрытие неизбежно приводит к повышению требований к дорожно-строительным материалам. Нефтяные дорожные битумы не всегда в полной мере удовлетворяют современным требованиям, так как являются термопластичными материалами. Одним из методов повышения качества дорожных покрытий является использование полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) в составе асфальтобетонных смесей.

Модификация битумов полимерами позволяет увеличить температурный интервал работоспособности вяжущего, его эластичность, тепло-, морозо-, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам. Анализ исследований по модификации битумов полимерами показывает, что наиболее эффективными модификаторами являются термоэластопласты (ТЭП) типа стирол-бутадиен-стирол (СБС). Однако полимерно-битумные вяжущие не обладают хорошим сцеплением с минеральными материалами, седиментационно неустойчивы, а наличие двойных связей в основной цепи сополимера не обеспечивает высокой долговечности полимерно-битумного вяжущего, поэтому значительный интерес представляют исследования по совершенствованию существующих модификаторов или поиску новых, не уступающих по свойствам термоэластопластам.

Одним из путей решения обозначенной проблемы является компаундирование полимера с активными наполнителями, что позволяет обеспечить оптимальный баланс эксплуатационных свойств композита, а также сократить содержание полимера, уменьшив высокую стоимость ПБВ. Среди дисперсных наполнителей научный и практический интерес представляет шунгит, обладающий уникальной фуллереноподобной структурой и высокой адсорбционной способностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова;

гранта Президента РФ НШ-2584.2020.8; программы «Приоритет-2030»; хоздоговора № 3/19 с ООО «Карельская инвестиционная компания».

Степень разработанности темы. Существует положительный опыт применения полимерных композитов, наполненных тонкодисперсными порошками, в том числе шунгитом, во многих отраслях промышленности. Известно использование шунгита, для улучшения свойств битума и асфальтобетона в основном в качестве минерального порошка. Количество исследований по влиянию шунгита на ПБВ невелико. Известно, что введение шунгитового наполнителя в ПБВ приводит к повышению его температуры размягчения, что связано с хорошим распределением тонкодисперсного шунгита в битуме и большой поверхностью его контакта с вяжущим.

Не изучены вопросы, касающиеся механизма воздействия шунгитового порошка на процессы структурообразования ПБВ, его реологические свойства, интенсивность старения битумного вяжущего. Не исследовано влияние шунгита разных месторождений на свойства вяжущего и асфальтобетона.

Цель работы. Разработка научно-обоснованного технологического решения, обеспечивающего получение полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, для производства асфальтобетона с улучшенными физико-механическими показателями и долговечностью.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование состава, структуры, свойств поверхности дисперсных порошков шунгита различных месторождений Карелии;
- изучение влияния исследуемых наполнителей на физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего;
- установление взаимосвязи между свойствами шунгита различных месторождений и модифицированного им ПБВ; оценка воздействия наполнителя каждого месторождения на характеристики полимерно-битумного вяжущего и ранжирование их по эффективности использования;
- определение влияния ПБВ, модифицированного шунгитом, на физико-механические и эксплуатационные характеристики асфальтобетона;

– расчет экономического эффекта от использования шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего; разработка нормативной документации для внедрения результатов исследования; опытно-промышленная апробация разработанных составов и технологий.

Научная новизна работы. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение по получению ПБВ, модифицированного шунгитом, обеспечивающее производство асфальтобетона с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. За счет модификации ПБВ тонкодисперсным шунгитом, введенным непосредственно в ПБВ при его приготовлении, или в битум в составе композиции, включающей полимер стирол-бутадиен-стирол, пластификатор Унипласт и шунгит, обеспечивается воздействие на структуру и физико-химические характеристики вяжущего, что позволяет повысить вязкость ПБВ, расширить интервал его пластичности, повысить когезию и адгезионную способность, замедлить интенсивность деградационных процессов в битумном вяжущем. Применение модифицированного ПБВ либо полимерно-шунгитовой композиции в составе вяжущего обеспечивает повышение прочности, водостойкости, сдвигоустойчивости и устойчивости к колееобразованию асфальтобетона.

Предложен механизм влияния тонкодисперсного шунгита, объясняющий улучшение свойств ПБВ и асфальтобетона на его основе. При гомогенизации шунгита со стирол-бутадиен-стиролом происходит деструкция макромолекул полимера за счет механического воздействия наполнителя и формирование более однородной тонкодисперсной пространственной структурной сетки полимера в битуме. При этом повышается реакционная способность полимера за счет образования макрорадикалов и увеличения межфазной границы с наполнителем, что приводит к улучшению взаимодействия СБС с шунгитовым порошком. Одновременно шунгит взаимодействует с битумом по донорно-акцепторному механизму и структурирует его. За счет этих процессов формируется стабильная связнодисперсная матрица ПБВ, которая обеспечивает повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона.

Установлены закономерности влияния состава, структуры шунгитового углерода и состояния поверхности образцов шунгита разных месторождений на физико-химические характеристики ПБВ. Показано, что пенетрация, температура размягчения, динамическая вязкость, когезионная прочность вяжущего, его сцепление с минеральными материалами, интенсивность старения взаимосвязаны линейной зависимостью с концентрацией активных адсорбционных центров на поверхности шунгитового наполнителя. Коэффициент корреляции составляет 0,933–0,935. Установлено, что степень положительного воздействия шунгита на свойства полимерно-битумного вяжущего возрастает с увеличением количества углерода в его составе и степени его разупорядоченности. Это позволило проранжировать шунгит различных месторождений по повышению эффективности его использования в составе ПБВ: Чеболакша (№5) → Шуньга (№2) → Тетюгино (№3) → Максово (№1) → Березовец (№4) → Зажогоино 1 и 2 (№ 6 и 7).

Теоретическая и практическая значимость работы. Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования модифицированного шунгитом вяжущего и асфальтобетона на его основе, позволившие обосновать повышение физико-химических характеристик ПБВ.

Разработаны рациональные составы и технологии получения вяжущего, модифицированного шунгитом, при непосредственном его введении в ПБВ и в составе полимерно-шунгитовой композиции, вводимой в битум. Использование шунгита позволило получить более структурированное вяжущее, повысив условную вязкость при 25 °C на 12 % (при непосредственном введении) и на 19 % (в составе полимерно-шунгитовой композиции), а также расширив интервал пластичности на 9,2 °C и 13 °C соответственно.

Разработаны составы асфальтобетонной смеси по ГОСТ 9128-2003, имеющие следующие прочностные характеристики: R_{20} – 6,1 и 6,5 МПа, R_{50} – 1,95 и 2,2 МПа, R_0 – 8 МПа, трещиностойкость по пределу прочности на

растяжение при расколе при 0 °С – 4,2 МПа, водостойкость 0,97–0,98 и длительную водостойкость 0,91–0,93.

Разработаны составы асфальтобетонной смеси А 16 Вн по ГОСТ Р 58406.2-2020 с коэффициентом водостойкости 0,96, увеличенной сдвигоустойчивостью по разрушающей нагрузке, равной 14095 Н, и высокой устойчивостью к остаточным деформациям.

Методология и методы исследования. Методология работы базировалась на современных положениях дорожно-строительного материаловедения. Определение характеристик и установление особенностей шунгита разных месторождений осуществлялось с использованием рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), Рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, метода распределения центров адсорбции (РЦА), а также метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Физико-химические свойства и реологические характеристики вяжущих определялись в соответствии с ГОСТ 33133-2014, ГОСТ 12801-98, ГОСТ 18180-72, ГОСТ EN 13303-2013. Физико-механические свойства асфальтобетонных смесей – в соответствии с требованиями ГОСТ 12801-98 и ГОСТ Р 58406.2-2020.

Положения, выносимые на защиту:

- технологическое решение по получению ПБВ, модифицированного шунгитом, обеспечивающее производство асфальтобетона с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками;
- механизм влияния тонкодисперсного шунгита на структурообразование полимерно-битумного вяжущего и его характеристики;
- закономерности влияния состава, степени структурирования углерода и свойств поверхности образцов шунгита различных месторождений на физико-химические характеристики ПБВ с его использованием;
- рациональные составы ПБВ, модифицированного шунгитом;
- составы разработанных асфальтобетонных смесей;

– результаты исследований физико-механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона. Результаты апробации.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается подтверждением теоретических положений результатами экспериментальных исследований полимерно-битумных вяжущих, выполненных с использованием сертифицированного и поверенного оборудования. Результаты исследований не противоречат общепринятым научным фактам и данным, представленным в работах других авторов.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им В. Г. Шухова (Белгород, 2020, 2021); Конференция с международным участием «Шунгит 2020–2021» (Карелия, 2021); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2021» (Москва, 2021); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы строительного материаловедения» (Улан-Удэ, 2021); LI Международная научная конференция «Молодой ученый» (Казань, 2023); «Кубок молодых инноваторов БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2021); 38-й Международный конкурс научно-исследовательских работ от фонда РосНаука (Москва, 2021); Международный конкурс научно-исследовательских работ (Всероссийское общество научно-исследовательских разработок, 2022, 2023).

Внедрение результатов исследований. Для внедрения результатов работы разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО «Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом. Технические условия»; Технологический регламент на производство полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом.

Апробация технологии получения ПБВ, модифицированного шунгитом, и асфальтобетона на его основе проведена в ООО «Автодорстрой-Подрядчик» при изготовлении ЩМА-16 и укладке на участке автодороги «Разумное-Севрюково-Новосадовый».

Теоретические и практические результаты научно-исследовательской работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направления 08.03.01 – «Строительство» образовательной программы «Автомобильные дороги и аэродромы»; магистров направления 08.04.01 – «Строительство» образовательной программы «Дорожно-строительные материалы и технологии»; специалистов направления 08.05.02 – «Строительство, эксплуатация, восстановление и техническое прикрытие автомобильных дорог, мостов и тоннелей».

Публикации. Основные положения работы изложены в 11 публикациях, в том числе 4 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus. Получен 1 патент.

Личный вклад. Автор провел теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение эффективности применения шунгита в составе ПБВ. Выполнил комплекс экспериментальных исследований с последующей обработкой и анализом полученных результатов. Принял участие в апробации результатов работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов и приложений. Содержит 196 страниц машинописного текста, включающего 70 рисунков и фотографий, 67 таблиц, библиографический список из 216 наименований, 8 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Битум: преимущества, недостатки, целесообразность модифицирования

По данным Минтранса [1] на середину 2023 года общая протяженность автомобильных дорог в Российской Федерации составила около 1,75 млн. километров, из которых федеральных дорог 64,5 тыс. км, региональных — больше 500 тыс. и местных — более 1 млн. км. Развитие многих стран сопровождается не только улучшением транспортной инфраструктуры, но и строительством новых дорог. Поэтому данные цифры постоянно растут.

Наиболее распространенным типом покрытия, применяемого в строительстве автомобильных дорог на территории России, является асфальтобетон (до 95 %) [2, 3]. Он считается оптимальным по соотношению функциональности, ремонтпригодности, долговечности, цены и качества [3-6].

При этом асфальтобетон имеет недостатки, которые негативно отражаются на сроках эксплуатации покрытия [7-11]:

- зависимость свойств от температуры — летом возникают и развиваются пластические сдвиги, колея, волны, а зимой — трещины;
- низкая водостойкость — повышенный износ покрытия вследствие образования выбоин, происходящих при длительном воздействии воды из-за ослабления структурных связей между минеральными зернами;
- недостаточная долговечность — с течением времени асфальтобетон стареет, из него улетучиваются легкие фракции, и он становится хрупким.

Основным структурообразующим компонентом асфальтобетона, который предопределяет его свойства, является битум [12-14], поскольку именно он, как связующий материал смеси, в процессе эксплуатации наиболее подвержен всем видам деформаций [10, 12, 15, 16]. Взаимосвязь свойств битумов и асфальтобетонов на их основе изучалась в работах [12, 13, 17]. Авторами установлено, что свойства битумов обуславливают реологический характер деформирования асфальтобетона в дорожном покрытии и ответственны за такие свойства асфальтобетонного покрытия, как сдвигоустойчивость,

трещиностойкость и износостойкость. Благодаря битуму отдельные минеральные зерна образуют прочный монолит, который противостоит механическим усилиям и воздействию атмосферных факторов, и при этом вяжущий материал придает асфальтобетону необходимую пластичность.

По классическому международному определению [18], битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефтяного происхождения. Элементарный химический состав битумов довольно стабилен: 80-87% углерода, 10-12% водорода, 5-10% кислорода, 2-5% серы, 3% азота. Однако он не дает представления о соединениях, которые находятся в вяжущем. Поэтому в битумах выделяют отдельные групповые составы и их влияние на свойства [18, 19]:

- масла парафинового, нафтенового и ароматического рядов (40-60%), придающие вяжущему подвижность и текучесть;
- смолы (20-40%), влияющие на улучшение адгезии к поверхности минеральных и органических материалов, придающие эластичность и водоустойчивость;
- асфальтены (10-25%), обеспечивающие структурообразование, температуроустойчивость, вязкость и твердость.
- карбены (1-3%), увеличивающие вязкость и хрупкость;
- асфальтогеновые кислоты (3%), способствующие высокой адгезии (прилипанию) к каменным материалам;
- парафины, снижающие пластичность и увеличивающие хрупкость.

Битум по физико-химическим характеристикам принято относить к дисперсным коллоидным системам, в которых дисперсной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой – масла и смолы [18].

Свойства битума определяются соотношением масел, смол и асфальтенов [20]. Повышение содержания асфальтенов ведет за собой возрастание твердости, температуры размягчения и хрупкости битума. Наоборот, масла, частично растворяющие смолы, делают битум мягким и легкоплавким. Увеличение

содержания смол повышает растяжимость битума, т.е он становится более эластичным.

К основным преимуществам битумов следует отнести [21]:

- при нагревании размягчаются, разжижаются и легко перемешиваются с песком и каменными материалами;
- легко разжижаются в органических растворителях (бензин, дизельное топливо и т.д.);
- гидрофобность (способность отталкивать воду).

На протяжении многих лет объёмы производства битума в России растут: в 2015 году производство битума составляло 5 млн. тонн, за январь-сентябрь 2023 года произведено 6,3 млн. тонн [22]. Однако около 50% ежегодно выпускаемого дорожного битума не соответствует требованиям нормативных документов. Недостаточные для условий России трещиностойкость, эластичность и адгезия, обусловлены недостатками битумов [12, 23]: чувствительностью к перепадам температур, низкой адгезией, изменением состава и свойств в результате старения, которое сопровождается повышением хрупкости и снижением гидрофобности в результате уменьшения содержания смолистых веществ и масел.

В силу своих недостатков, битум не в состоянии создавать условия для долговременной работы дорожных покрытий под воздействием современных транспортных нагрузок. Поэтому для повышения долговечности и качества битумного вяжущего наиболее часто используются полимерные модификаторы [4, 20, 24-30]. Основная цель введения полимеров в состав битумного вяжущего – расширение температурного интервала пластичности, улучшение эластопластических характеристик, повышение сопротивления к старению битума и его усталости. Асфальтобетон на основе полимерно-битумного вяжущего будет устойчив как к дефектам и разрушениям хрупкого характера типа трещин, выбоин, выкрашиваний, так и к дефектам пластического характера – колеи [29, 30].

Вследствие повышения качества вяжущего, срок службы дорожного покрытия по данным [31] повышается в 2-3 раза, с 6 лет при использовании

немодифицированного битума, до 12-18 лет при использовании ПБВ. Это позволяет значительно снизить затраты на эксплуатацию и ремонт дорог.

1.2 Полимерные модификаторы. Достоинства и недостатки ПБВ

Согласно данным аналитиков [32], в период за 2010-2022 годы, объем российского рынка полимерно-битумных вяжущих менялся следующим образом (рисунок 1.1):

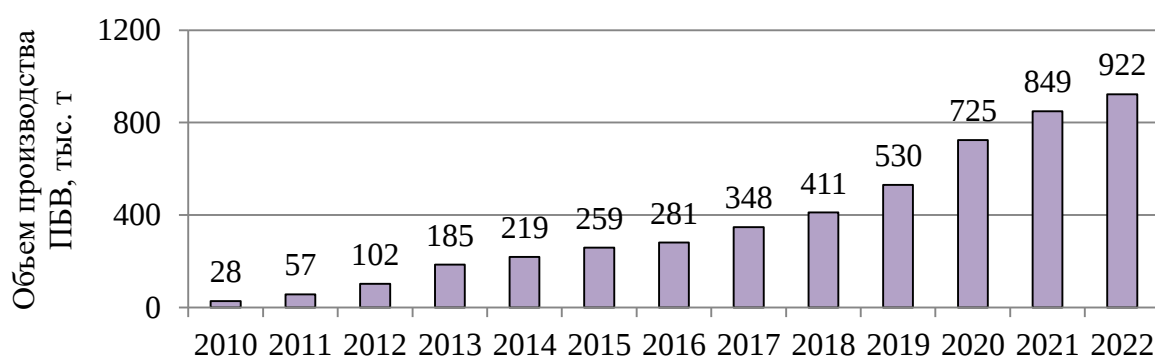


Рисунок 1.1– Рост производства ПБВ в РФ за 2010-2022 годы

Для сравнения, в 2010 году было произведено 28 тысяч тонн ПБВ, а в конце 2022 года - уже 922 тысяч тонн. Следовательно, в течение 12 лет объем производства ПБВ увеличился в 30 раз, а доля их производства в общем объеме битумных вяжущих в РФ при этом выросла с 0,6% до 12,0%, и потенциал его роста еще очень велик. По этой оценке, согласно прогнозу экспертов (рисунок 1.2), объем производства битумов в РФ к 2033 году превысит 1,7 млн тонн в год, что предполагает увеличение на 70% [32].

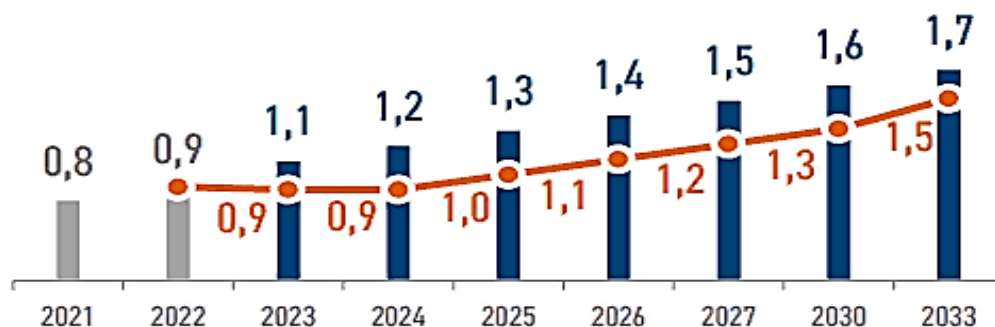


Рисунок 1.2 –Прогноз производства ПБВ в РФ за 2010-2021 годы, млн. тонн

В связи с большой востребованностью ПБВ, их изучением занимаются многие исследователи. Среди них зарубежные: Changjiang Kou, Davis, F.G., Gabriela, C.C., Hussein, H.K., Khamad, R., Suleiman, A.Y., Xiaohu Lu, Zhuangzhuang Liu, Амирбаев Е.Д., Золотарев В.А. [33-40] и отечественные: Андреев А.А., Братчун В.И., Высоцкая М.А., Галдина В.Д., Гарипов Р.Р., Гохман Л.М., Калгин Ю.И., Лазарева Т.Л., Полякова С.В., Ядыкина В.В. [4, 29, 41-50].

К настоящему времени в полимерно-битумных композициях испытаны практически все известные полимеры. Однако для практических целей применяются лишь некоторые [42, 49, 51-56]:

– *Термопласты*, которые отличаются способностью к многократному размягчению при повышении температуры и отвердеванию при ее снижении, что объясняется линейным строением их молекул. При нагревании взаимодействие между молекулами ослабевает, и они могут сдвигаться одна относительно другой. Среди термопластов в процессах модификации битума участвуют полиэтилены, полипропилены, атактические полипропилены, поливинилхлориды, полистиролы, этиленвинилацетаты и вископласты [57-60]. Они создают в битуме жесткую пространственную сетку, повышая когезионные и адгезионные свойства, но снижают хрупкость вяжущего при отрицательных температурах;

– *Каучуки и эластомеры* в отличие от термопластов имеют спиралевидное строение макромолекул, что дает возможность удлинения до 10 раз при прикладывании растягивающей нагрузки и возвращение в исходное состояние при ее снятии. Большинство каучуков из-за больших размеров макромолекул плохо растворяются, но сильно набухают в органических растворителях. Улучшить растворимость можно с помощью термомеханической деструкции их молекул, интенсивного перемешивания или вальцевания при повышенной температуре [42]. Из этого класса модификаторов для улучшения свойств битума используются бутадиен-стирольные каучуки, бутилкаучуки, этиленпропиленовые каучуки и т.д. [61-64];

– *Термоэластопласты* – это синтетические полимеры, которые при обычных температурах проявляют характерные свойства мягких резин или

эластомеров в условиях эксплуатации, тогда как при высоких температурах в условиях переработки, они способны течь подобно расплавам термопластов. Выделяют три типа термоэластопластов – полимеры стирол-бутадиен-стирол (СБС), полимеры стирол-изопрен-стирол (СИС) и полимеры стирол-этилен/бутилен-стирол (СЕ/БС) [65-71].

Различные по составу полимеры оказывают разное воздействие на модификацию битума. В работе Л.М. Гохмана [4] сформулированы принципы выбора компонентов для получения однородного полимерно-битумного вяжущего:

- совместимость;
- кинетическая устойчивость – плотности компонентов не должны отличаться от плотности ПБВ более чем на 10%;
- максимально допустимый размер зародыша частицы дисперсной фазы не должен превышать 100 нанометров;
- эластичная структурная сетка в ПБВ должна образовываться во всем объеме при минимальном содержании полимера;
- должна быть обеспечена возможность одновременного повышения теплостойкости и трещиностойкости ПБВ;
- требуемые нормы по токсичности, пожаробезопасности и технологичности должны быть не ниже, чем для битумов.

В статье [72], на основе зарубежных литературных данных [73-75], приведены недостатки применения разных полимеров в составе битума: *термопласты* трудно диспергируются в битуме, имеют проблемы неустойчивости и отсутствие эластического восстановления, а также требуют высокого содержания для достижения необходимых характеристик; *каучуки* чувствительны к разложению и поглощению кислорода, а также имеют слишком высокую молекулярную массу, что затрудняет технологию введения.

ФАУ «РосдорНИИ» в рамках ПНСТ «Классификация, выбор и применение поверхностно-активных и модифицирующих добавок в битум и асфальтобетон» представил свойства вяжущих, на которые влияют полимеры (таблица 1.1) [76].

Таблица 1.1– Свойства вяжущих, на которые влияют полимеры

Показатель Модификатор	Температура размягчения по Кольцу и шару	Изменение температуры размягчения после старения	Температура хрупкости	Вязкость	Изменение динамической вязкости в результате сдвигового воздействия после старения	Адгезия
Эластомеры	↑	↑	↓	↑	–	↓
Термопласты	↑		↓	↑	–	↑
Термоэластопласты	↑	–	↓	↑	–	↓
Резиносодержащие (АРП, РПБВ)	↑	↑	↓	↑	↑	
Комплексные (на основе СБС)	↑	↑	↓	↑	↑	↑
Примечания ↓ - уменьшение значения показателя ↑ - увеличение значения показателя – - без серьезных изменений значения показателя						

Приведенные в ПНСТ сведения дают возможность осуществлять направленное регулирование свойств материала в зависимости от условий эксплуатации дорожного покрытия путем выбора наиболее эффективного модификатора.

Чаще других в дорожном строительстве используются синтетические полимеры – термоэластопласты, которые одновременно сочетают в себе свойства, присущие пластмассам и эластомерам. Широкое применение в составе полимерно-битумных вяжущих получил стирол-бутадиеновый блоксополимер (СБС) [65-71]. Этот полимер занимает около 77% мирового рынка термоэластопластов [77] и получил наибольшее распространение в России.

Термоэластопласты хорошо растворяются в битуме и образуют пространственную структурную сетку из макромолекул полимера в битуме при минимальном содержании, обычно 3-4%, но концентрация может достигать и до 10%, в зависимости от требуемых свойств [78-79]. Благодаря своему составу и структуре, сополимеры обладают высокой эластичностью (способностью к большим обратимым деформациям после прекращения деформирования или после снятия нагрузки) за счет работы пространственной структурной сетки, образованной благодаря физическим связям между блоками макромолекул бутадиена и стирола. Блоксополимеры могут быть линейными и разветвленными. В СБС блок бутадиена окружен с двух сторон полистирольными блоками. При синтезе бутадиен способен ветвиться, образуя побочные цепи, к которым также пристыковываются полистирольные цепи и получаются разветвленные структуры блоксополимера (рисунок 1.3) [80].

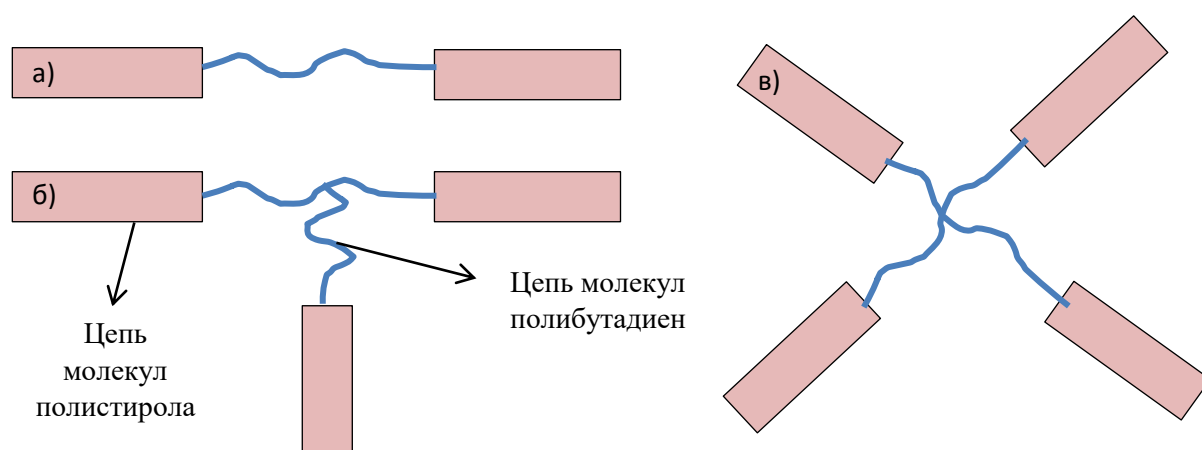


Рисунок 1.3 – Линейный (а) и пространственный (б, в) термопластичный блоксополимер

Стирол и бутадиен совместимы с ароматическими и неароматическими компонентами битума, и именно это свойство объясняет их сильное взаимодействие [42, 81]. Вступая в контакт с битумом, эластомерные блоки (полибутадиены) набухают, поглощая значительную долю мальтеновой фракции. В то же время полистироловые блоки, менее совместимые с битумом, разделяются на изолированные домены, предоставляя позиции для физических поперечных связей. Особенностью СБС является то, что различные блоки (полистирол и полибутадиен) взаимно несовместимы и борются за разделение

фаз [81]. Поскольку они связаны химически, разделение фаз происходит на микроуровне: создается двухфазная система, в которой разобщенные домены полистирола удерживаются внутри непрерывной полибутадиеновой матрицы, создавая пространственную сеть (рисунок 1.4 а).

На рисунке 1.4 б представлено взаимодействие битума и полимера – асфальтены и смолы «захвачены» сетью СБС, т.е. битум диспергирован в непрерывной полимерной фазе.

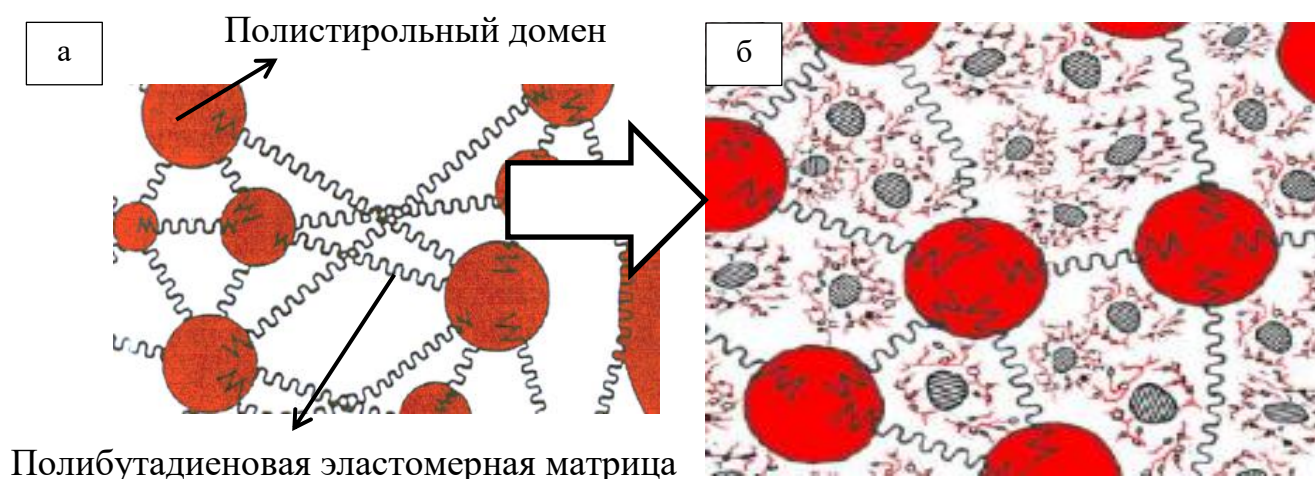


Рисунок 1.4 – Взаимодействие битума и полимера

а) пространственная сеть полимера СБС; б) структура ПБВ

В зарубежном источнике [82] приведен краткий обзор опубликованной литературы по полимерно-битумным модификаторам типа СБС. Наибольший интерес вызвал обзор работ Bahl J.S., Masson J.F., Valkering C.P. [83-85].

В источнике [83] схематично представлено поэтапное распределение СБС в составе битума (рисунок 1.5).

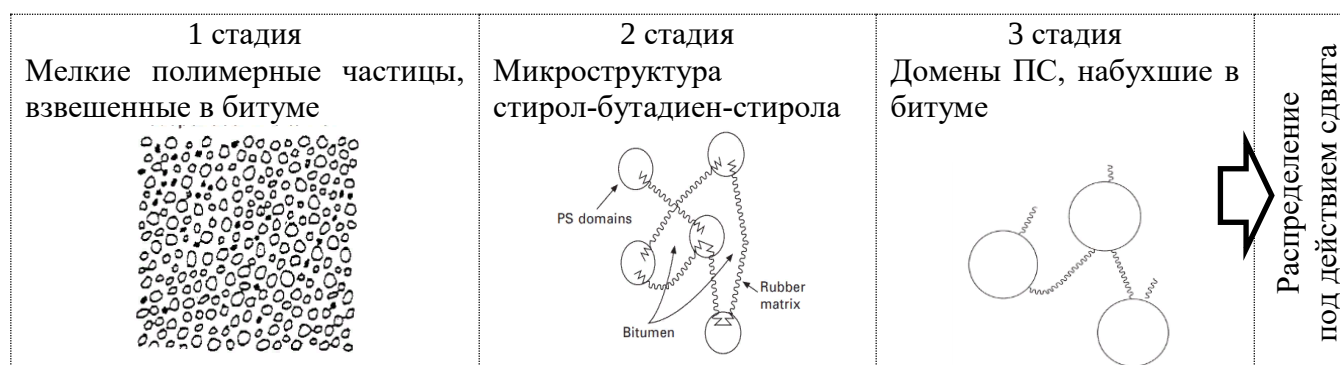
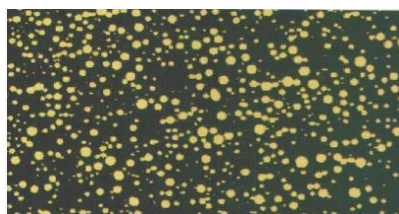


Рисунок 1.5 – Поэтапное распределение СБС в составе битума

Авторы предположили, что при добавлении СБС к горячему битуму, последний немедленно начинает проникать в частицы полимера, в результате чего стирольный домен сополимера сольватируется и набухает. Под действием сдвига набухший полимер становится подвижным и диспергируется в битуме.

Как полагают авторы [84], промежуточные блоки полибутадиена взаимодействуют с положительно заряженными атомами или функционируют в битуме посредством своих π -электронов и, как показано [85], поглощают мальтены из битума и набухают в девять раз по сравнению с первоначальным объемом.

По мнению отечественных авторов [42, 55, 86, 87], полимеры химически не взаимодействуют с битумом, а растворяются (при малых концентрациях) либо диспергируют в нём, упрочняя его структуру. По мере увеличения концентрации, частицы полимера увеличиваются в размере за счёт агрегации, сближаются между собой и образуют рыхлую сетчатую структуру. Происходит инверсия фаз, их взаимообмен. Такой характер взаимодействия неоднократно подтверждался оптическими и электронно-микроскопическими методами [79, 88] (рисунок 1.6).



СБС ~ 3 %;
среда – битум, фаза – СБС;
(битумополимер)



переходная структура



СБС $\geq 4,5-6,0$ %;
среда – СБС, фаза – битум;
(полимербитум)

Рисунок 1.6 – Фазовые состояния битумов, модифицированных полимерами [79, 88]

Это согласуется с результатами работы [89], где рассматривалось изменение морфологии полимер-модифицированного битума на основе СБС по мере увеличения его концентрации. При содержании полимера менее 5%, мелкие полимерные компоненты набухают за счет фракций, совместимых с базовым битумом, равномерно распределяясь в непрерывной битумной фазе. При содержании полимера выше 5%, наблюдается непрерывная полимерная фаза с

дисперсной битумной фазой. В этой ситуации свойства смеси в основном определяются полимерной фазой, следовательно, типом полимера.

В дорожном строительстве разнообразие СБС-полимера широко представлено различными фирмами, марками и разнообразием групп как Российского, так и зарубежного производства: ОАО «Воронежсинтезкаучук» – ДСТ; фирма «Petrochemical Co., Ltd» – Kumho KTR; фирма «Shell» – KRATON D; фирма «Petrofin» – Финапрен; фирма «Enichem» – Европерен Сол Т; фирма «Repsoil» – Калпрен.

В статье [44] представлен анализ рынка производства полимеров. Согласно приведенным данным, одним из популярных и пользующихся спросом в дорожной отрасли, и не только, является полимер фирмы «Shell» марки KRATON D. Указанный полимер повышает долговечность покрытий нежестких дорожных одежд, поскольку именно он обеспечивает гибкость, эластичность и жесткость битума в интервале температур от -30°C до 80°C , что позволяет уменьшить трещино- и колееобразование, выкрашивание и шелушение покрытия.

В работе [90] приведены результаты по модификации нефтяных дорожных битумов добавками полимеров класса термоэластопластов: Кратон Д-1101, LG Chem, ДСТ 30P-01, ТЭП (смесевой термоэластопласт). Как показали экспериментальные исследования, все модифицирующие добавки положительно влияют на технические характеристики битума: температуру размягчения, пенетрацию при 0°C , дуктильность при 0°C , эластичность и адгезию к минеральным материалам. По мнению авторов наиболее высокие показатели свойств приобретают битумы, модифицированные полимерами Кратон Д-1101, ДСТ, LG Chem, которые существенно превосходят значения ГОСТ 22245-90.

Целью работы [47] явилось сравнение немецких, южнокорейских и российских СБС-полимеров Kraton D 1101/ Kraton DT 1101 CS (Kraton Polymers, Германия), Luprene LG 501 (LG Luprene, Южная Корея), LG 501 LG и LG 512 LG (Chemical Ltd, Южная Корея), ДСТ 30-01 (ОАО «АК Сибур», Россия) для установления возможности импортозамещения. В ходе проведенного исследования экспериментально установлено, что ПБВ с применением

российских СБС немного уступают импортным аналогам, однако, авторы отметили, что характеристики полимерно-битумных вяжущих с использованием российских модификаторов полностью соответствуют допустимым значениям, установленным в ГОСТ Р 52056-2003 и ГОСТ 22245-90. Помимо этого, применение полимера отечественного производства имеет положительный экономический эффект, поскольку он дешевле импортных аналогов на 10-25%.

В работе [91] установлено, что термоэластопласты отечественного производства ДСТ 30-01 и ДСТ 30Р-01 являются эффективными модификаторами для получения полимерно-битумных вяжущих и в совокупности с пластификатором позволяют существенно расширить температурный интервал работоспособности ПБВ, что является предпосылкой создания инновационных технологий производства материалов для дорожных покрытий высокого качества.

Основные преимущества полимеров типа СБС:

- ПБВ на основе СБС является единственным видом модифицированных битумов, свойства которого нормируются национальным стандартом ГОСТ Р 52056-2003;
- характеризуются высокой прочностью;
- имеют высокую эластичность.

Несмотря на положительные качества СБС, этот тип полимеров имеет недостатки. Макромолекулы сополимера обладают большим количеством двойных связей в основной цепи [92], что определяет их низкую химическую стойкость, в частности подверженность интенсивному атмосферному старению (вследствие окисления компонентов мальтеновой фракции и деструкции полимера) [93]. Имеет нестабильность при долговременном хранении модифицированного битума [94] и требует дополнительное использование пластификатора [95, 96]. Поэтому, значительный интерес представляют исследования по совершенствованию свойств полимеров и, соответственно ПБВ, например, их наполнением [97, 98], что позволяют не только сократить содержание полимера, уменьшив его высокую стоимость, но и обеспечить оптимальный баланс эксплуатационных свойств композита.

1.3 Наполненные полимеры

Одним из эффективных способов формирования необходимого комплекса свойств полимерных материалов является их наполнение [97-102]. Введение наполнителей способствует улучшению как технологических, так и физико-механических свойств полимеров, а также приводит к снижению стоимости полимерного материала. Наполнители, как правило, вводят при приготовлении полимерных композиций, когда на смесь действуют высокие сдвиговые усилия, способствующие равномерному распределению частиц наполнителя в матрице полимера [97, 103].

В качестве наполнителей наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошки органического или неорганического происхождения [100-102, 104]. Содержание дисперсных наполнителей в композите возможно от нескольких процентов до 70-80% [98], а при более высоких концентрациях, частицы наполнителя начинают контактировать между собой, что приводит к скачкообразному изменению свойств композита. Такое явление рассматривалось в работе [104]. Авторами отмечено, что содержание наполнителей в полимерном композите должно быть оптимальным как с точки зрения возможности его переработки, так и с точки зрения его влияния на эксплуатационные характеристики. При содержании наполнителя выше оптимального многие свойства композита ухудшаются.

Помимо степени наполненности полимера, важную роль играет активность наполнителя, т.к. путем введения активного наполнителя можно повысить адгезию полимера к наполнителю [105]. Активность наполнителя может определяться степенью дисперсности его частиц, поэтому она может быть повышена путем его измельчения, а также модифицированием поверхности наполнителя [104].

К наиболее распространенным дисперсным наполнителям относятся: мел, каолин, тальк, кварц, полевошпат, молотая слюда, древесная мука, сажа, технический углерод и графит [102].

В практике применения в рецептурах резинотехнических изделий существенным регулятором свойств полимерной композиции являются дисперсные углеродные наполнители [106, 107]. Сажа и технический углерод выполняют роль светостабилизаторов и придают материалу электропроводящие свойства, способствуя стеканию статического электрического разряда, а графит снижает коэффициент трения, обладает хорошей тепло- и электропроводностью [108, 109]. Влияние техуглерода на модифицируемую среду зависит от размера, формы, свойств поверхности [110] и наличия на ней функциональных групп. Структура углеродных материалов, графитов изучена достаточно подробно, и изложена в статьях [111, 112].

По данным [113, 114] взаимодействие полимера с наполнителем заключается в образовании прочных химических связей, а также всего спектра физических связей – от Ван-дер-Ваальсовых до водородных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Авторы [115, 116] рассматривают механизм взаимодействия полимера с углеродным наполнителем, который заключается в разрыве связей в макромолекулах полимера за счет механического воздействия наполнителя при перемешивании, одновременно повышая реакционную способность полимера за счет образования некомпенсированных связей и новых активных функциональных групп на его поверхности, а также увеличение межфазной границы с наполнителем, приводящее к улучшению его взаимодействия.

Эффективность применения углеродных наполнителей в составе термоэластопласта рассмотрены в следующих публикациях [105, 106, 108]. В частности, в работе [105] показана возможность улучшения характеристик композитов в результате локализации наноразмерного углеродного наполнителя на межфазной границе полимерных составляющих. Особенность локализации наполнителей в межфазной области на примере технического углерода установлена и в работе [108]. В этом случае за счет диффузии наполнителя из объема полимерных фаз к межфазной границе удалось создать композиты, обладающие повышенной электропроводностью.

Авторами [106] показано положительное влияние дисперсных углеродных наполнителей на реологические и деформационно-прочностные характеристики термоэластопластов.

В последние годы возрос интерес к природным материалам, которые по составу близки и имеют сопоставимые характеристики с синтетическими продуктами, такими как, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ), графены, оксиды графена. К таким материалам относится, в частности, шунгит [117-121]. Шунгит рассматривается как композит, состоящий из углеродных наночастиц и разупорядоченного (турбостратного) углерода с разнообразными микро-и наноразмерными минеральными примесями (чаще всего встречаются пирит, марказит, сфалерит, кварц) [122]. Именно наличием шунгитового углерода обусловлены многие его полезные свойства: высокая адсорбционная способность, электро- и теплопроводность, бактерицидные, каталитические, восстановительные свойства, а также способность экранировать электромагнитные и радиоизлучения [123-125].

Интерес к использованию шунгитового наполнителя, по мнению исследователей [121], вызван следующими обстоятельствами: разведанные запасы шунгитовых пород оцениваются в сотни миллионов тонн; они неглубоко залегают и отличаются высоким содержанием углерода. Поскольку шунгитовый углерод обладает метастабильной структурой, а в составе шунгита присутствуют компоненты с гидрофобными и гидрофильными свойствами, он способен вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры [117, 118].

1.4 Шунгит

1.4.1. Месторождения шунгита

Основные запасы шунгитов находятся в Карелии на территории Заонежского полуострова и вокруг северной оконечности Онежского озера.

Шунгитовые породы образуют одно из самых больших в мире древних (~ 2 млрд. лет) углеродсодержащих пород с прогнозными ресурсами более 4 млрд. тонн углерода [126, 127] (рисунок 1.7).

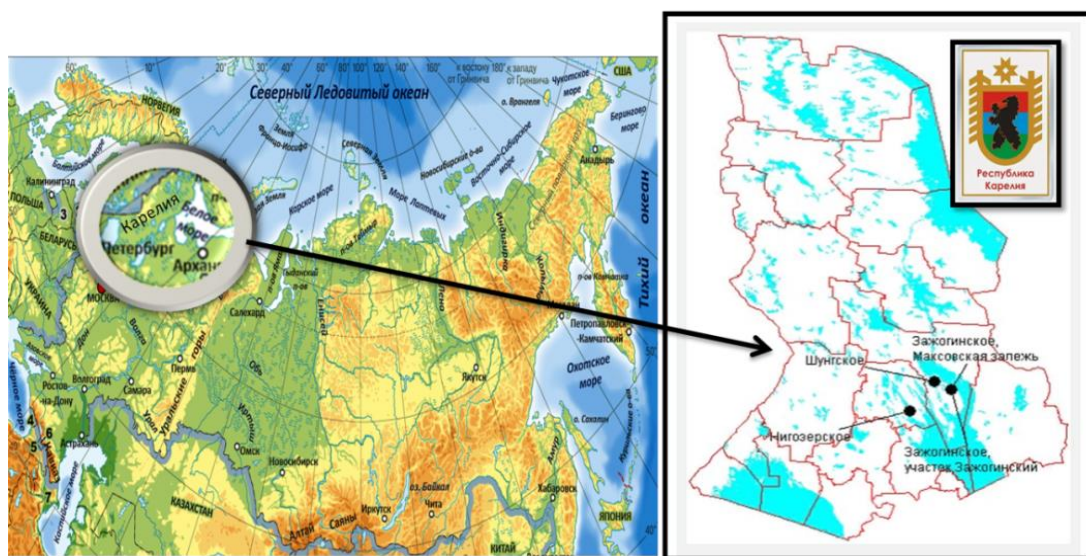


Рисунок 1.7 – Основные районы месторождений шунгита

В обзоре [128] описываются расположения шунгитовых пород, обнаруженные в Онежской мульде: в районе д. Спасская Губа - Марциальные Воды, на о. Лычный оз. Сандал, возле д. Чеболакша, Шуньга, Толвуя, Фоймогуба, Великая Губа, Лебещина и оз. Яндомозеро; самые восточные проявления находятся в районе слияния рек Пажи и Кочкомы на восточном берегу Онежского озера. Наиболее южное из известных проявлений таких пород - о. Березовец. Ранг месторождения имеют три залежи с запасами различных категорий:

- Максовская - 30,2 млн. т,
- Зажогинская - 4,0 млн. т,
- Калейская - 20,0 млн. т.
- Шуньга - 2 млн. т. (попадает в охрannую зону и не подлежит эксплуатации).

Месторождение заонежского шунгитоносного района вытянуто на 22 км при ширине до 11 км. В первой пачке верхней заонежской подсвиты выделены три горизонта шунгитовых пород (I-III), во второй - шесть (IV-IX). Шунгитовые породы первой пачки имеют сложно-силикатную минеральную основу, второй -

существенно кварцевую, отличаются они и составом щелочных металлов – в первой пачке в составе щелочных металлов преобладает натрий, во второй – калий.

Юго-Восточная (Максовская) залежь (30 млн. тонн) шунгитовых пород расположена в 3 км к юго-востоку от с. Толвуя (Медвежьегорский район). Залежь имеет эллипсоидальную форму протяженностью около 700 м, шириной около 500 м, мощность залежи в центре достигает 120 м, к периферии она сокращается до полного выклинивания на юге, западе и севере; на востоке Юго-Восточная залежь смыкается с Качейской. Входит в состав VI горизонта шунгитовых пород. Основными минералами шунгитовых пород являются кварц (25-65%) и шунгит (21-45%), второстепенными – серицит, хлорит, пирит и иногда карбонат. Средняя плотность шунгитовых пород обратно пропорциональна содержанию свободного углерода и колеблется в пределах 2,23-2,57 г/см³, водопоглощение – от 0,1 до 3,6%, пористость – от 0,9 до 10,8%.

Зажогинская залежь (5 млн. тонн) расположена в 1,5 км юго-западнее Юго-Восточной (Максовской) залежи и также приурочена к VI горизонту шунгитовых пород. Мощность залежи достигает 59 м, подстилающими и перекрывающими породами являются некондиционные шунгитовые породы.

Состав минералов, образующих шунгитовые породы Зажогинской и Юго-Восточной залежей, идентичен, однако в шунгитовых породах Зажогинской залежи больше кварца и меньше пирита, в связи с чем залежи заметно различаются по содержанию свободного углерода, кремнезема, глинозема и серы. Другие залежи шунгитовых пород Зажогинского месторождения изучены значительно хуже, однако уже имеющиеся данные свидетельствуют об их чрезвычайном многообразии.

Шунгское месторождение расположено на территории и в окрестностях пос. Шуньга в 23 км от пос. Толвуя в северо-восточном замыкании Хмельозерской синклинали. На месторождении разведаны две пластообразные залежи шунгитовых пород – верхняя и нижняя, разделенные горизонтом доломитизированных известняков средней мощности. Основной является нижняя

залежь шунгитовых пород. Залежь характеризуется сложным строением, количественно преобладает II разновидность шунгитовых пород (около 70% запасов), взаимное положение II и III разновидностей шунгитовых пород по латерали весьма изменчиво.

Березовецкое месторождение находится на острове Березовец и является самым южным в Онежской структуре и ближайшим к г. Петрозаводску. Оно относится к высокоуглеродистым шунгитовым породам. Здесь в коренных обнажениях на выветрелой поверхности пород можно хорошо рассмотреть брекчированные шунгитовые породы, в которых видны остроугольные обломки шунгитов размером от нескольких миллиметров до десятков сантиметров, сцементированные светлым материалом в основном кварцевого состава.

Шунгиты встречаются и за пределами Карелии, в том числе в Мурманской области, Крыму, Сибири, Казахстане, Финляндии, Габоне, Канаде и др [129].

Сравнивая шунгитовые породы Карелии с породами других регионов мира, следует отметить следующее [129]:

- шунгитовые породы Карелии выделяются объемом накопленного материала;
- несмотря на древнейший возраст, отличаются хорошей степенью сохранности, что способствует возможности исследования условий образования, а также процессов разрушения первичных залежей органического вещества и последующего переотложения в бассейнах осадконакопления;
- отличаются по составу минеральных компонентов, содержанию, строению и свойствам органического вещества и др.

1.4.2 Состав, структура и свойства шунгита

Шунгиты (от названия с. Шуньга Карельской АССР) – докембрийские горные породы, насыщенные углеродным (шунгитовым) веществом в некристаллическом состоянии [130].

Шунгиты чрезвычайно многообразны и неоднородны по химическому и минеральному составу. Минеральный субстрат может быть кремнеземистым, карбонатным, глинистым, пирокластическим. В зависимости от месторождения меняется и примесный состав химических элементов в породе. Поэтому шунгитсодержащие породы отличаются по своим физическим, физико-химическим и технологическим свойствам [131].

Классифицировать породы принято по массовому содержанию углерода, определяемому по характеристикам горения (остаточной зольности, количеству выделяющегося CO_2 и других летучих веществ). В этой связи различают пять разновидностей шунгитов, основными компонентами которого являются кремнезем и аморфный углерод, близкий по физико-химическим свойствам к углероду сажи (таблица 1.2) [132]:

Таблица 1.2 – Классификация шунгитовых пород, предложенная Березкиным В.И. [132]

Тип породы	Содержание С, %	Признаки породы	Распространение
I	95-98	Черная, блестящая, с раковистым сколом	Очень низкое
II	35-80	Черная, полублестящая, с параллельной отдельностью	Низкое
III	20-35	Черная, матовая, массивная	Среднее
IV	10-20	Черная, матовая, слоистая	Высокое
V	менее 10	От серой до сажисто-черной, массивная	Высокое

По данным [133] наиболее ярко выраженной адсорбционной активностью обладает шунгит-III, содержащий 20–40% углерода, оксиды кремния, алюминия, железа и другие соединения (рисунок 1.8).

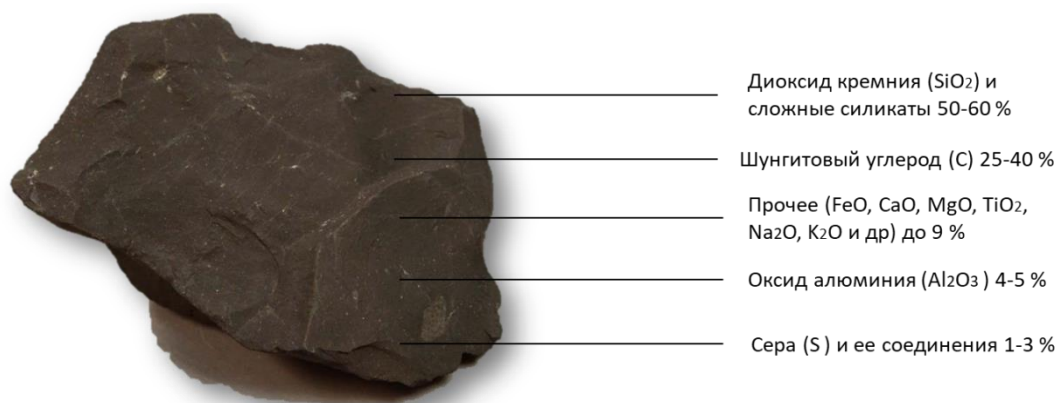


Рисунок 1.8 – Минеральный состав шунгита

Основные свойства шунгита [134, 135]:

- плотность: 2,1- 2,4 г/см³;
- прочность на сжатие: 1000-1200 кгс/см³;
- электропроводность: 1500 сим/м;
- развитая внутренняя поверхность: до 20 м²/г;
- относится к мезопористым материалам, хотя и обладают достаточно развитой микропористостью (до 5%);
- дифильность – одновременно является гидрофобным и гидрофильным веществом;

По мнению [136] гидрофильно-гидрофобные и сорбционные свойства шунгита обусловлены наличием в его составе аморфного углерода, а также металлов и их оксидов. В структуре шунгита присутствуют кислоты и основания по Бренстеду и Льюису, а графитовые кольца углерода подобны бензольным кольцам ароматических кислот. В адсорбционном взаимодействии могут участвовать поверхностные ОН-группы, координационно-ненасыщенные ионы металлов, а также π -связи ароматических колец шунгитового углерода.

Несмотря на более чем вековую историю исследования и применения шунгита, до сих пор однозначно идентифицировать структуру шунгитового углерода не удалось в виду его рентгеноаморфности. Существуют разные точки зрения. На сегодняшний день его структуру на атомно-молекулярном уровне представляют на основе стопок из графеновых сеток с увеличенным по

сравнению с графитом межплоскостным расстоянием [137]. Углеродных слоев в пакетах, по данным ряда исследований, от 5 до 14. Большинство из этих слоев изогнуты и, возможно, замыкаются на себя, формируя фуллереноподобные частицы (глобулы), либо встраиваются в связующие межглобулярные слои разупорядоченного (турбостратного) углерода. По мнению В.В. Ковалевского [138], на надмолекулярном уровне фундаментальным структурным элементом шунгитового углерода является фуллереноподобная глобула размером около 10 нм. Помимо фуллереноподобных глобул надмолекулярная структура шунгитового углерода может быть пачечной, чешуйчатой и пленочной. Также в шунгите была обнаружена одна из уникальных аллотропных модификаций углерода – фуллерены [139].

Фуллерены - молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие - алмаз, карбин и графит) и представляют собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода [140, 141] (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 – Молекула фуллерена C_{60}

Структура глобулы устойчива относительно фазовых переходов шунгитового углерода в другие аллотропные формы [142].

Фуллереноподобные глобулы могут содержать от нескольких десятков до нескольких сотен атомов углерода и различаться по форме и размерам [142]. Кристалл, образованный молекулами фуллеренов (фуллерит) является молекулярным кристаллом, переходной формой между органическим и неорганическим веществом [143].

Благодаря своему сетчато-шарообразному строению природные фуллерены и их синтетические производные являются идеальными сорбентами и наполнителями [144]. Помещая внутри углеродных кластеров разные атомы и молекулы, можно создавать различные материалы и сорбенты с широким спектром физико-химических свойств. Известно [144], что на основе фуллеренов синтезировано более 3 тысяч новых элементоорганических соединений. Перспективы развития синтеза фуллеренов связаны с особенностями химического строения молекул фуллеренов – трехмерных аналогов ароматических структур и наличием большого числа двойных сопряженных связей, а также реакционных центров на замкнутой углеродной сфере. Обладая высокой электроотрицательностью, фуллерены выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открывает возможность синтеза многочисленных производных этих соединений.

1.4.3 Применение шунгита в строительной индустрии

Первоначально шунгит использовался в качестве наполнителя и заменителя кокса в доменном производстве высококремнистого литейного чугуна, при выплавке ферросплавов, для изготовления термоустойчивых красок и антипригарных покрытий [145]. Вследствие обнаружения его ценных свойств – сорбционных, бактерицидных, каталитических, восстановительных, а также способности экранировать электромагнитные и радио-излучения, появились реальные предпосылки его применения в различных отраслях науки, промышленности и техники для создания материалов с наномолекулярной структурой [133, 135, 146, 147]. В работах [146, 147] отмечается, что тонкодисперстный порошок шунгита хорошо смешивается с органическими и неорганическими веществами, это позволяет использовать его в качестве:

- черного пигмента красок на различной основе (масляных и водных);
- наполнителя полимерных материалов;
- заменителя технического углерода в ряде производств;
- сорбента для очистки вод.

Известен ряд исследований по применению шунгитовых пород в составе бетона [148-153] с положительными результатами.

Например, применение микро- и нанодисперсных углерод-кремнеземистых добавок на основе шунгита [149] способствует ускорению твердения бетонной смеси, уменьшению капиллярной пористости, повышению плотности и прочности в 1,5-2 раза, снижению водопоглощения более чем в 2 раза, увеличению обрабатываемости форм, экономии цемента.

Исследование [154] установило, что введение в состав композиционного бетона тонкомолотых частиц шунгита, вспучивающихся при нагреве (при воздействии пожара), способствует формированию теплоизолирующего слоя с более низким показателем теплопроводности, что обеспечивает меньший прогрев, а следовательно и увеличение огнестойкости железобетонных конструкций.

Одно из основных достоинств шунгита заключается в том, что данный материал состоит из биполярных агрегатов высокодисперсных частиц. Такое уникальное свойство позволяет хорошо внедрять шунгит в качестве наполнителя в разнообразные полимерные материалы [117-121]. По мнению авторов работы [118], введение наполнителя из шунгита меняет морфологию полимера, в частности, степень кристалличности. Использование шунгита в производстве композиционных материалов на основе полимеров представлено в работах [155-161].

Использование шунгита при переработке полимеров, как наполнителя композитов, приводит к получению материалов, которые характеризуются улучшенным комплексом свойств, повышенными экономическими показателями из-за возможности снижения энергетических затрат при распределении наполнителя в полимере [155].

К примеру [156], при изготовлении резинотехнических смесей, наполненных углеродным наполнителем – шунгитом, ускоряются процессы интеграции, улучшается диспергирование и распределение наполнителя, повышается текучесть и пластичность эластомерных композитов.

Изучена возможность получения материалов специального назначения на основе этилен-пропилен-диеновых каучуков, наполненных шунгитом [157], который позволяет улучшить технические свойства сырых резиновых смесей.

Известно [158], что шунгит увеличивает адгезию и когезию полимерного связующего.

В работе [159] исследовали применение измельченного до микрочастиц шунгита в каучукоподобных композициях специального назначения. Разработчики выявили упрочняющий эффект, который получен вследствие бифункциональной поверхности данного наполнителя.

В работе [160] показано, что интенсивность взаимодействия частиц наполнителя с макромолекулами полипропилена обусловлена химической структурой частиц. В частности, реакционная способность шунгита связывается с наличием в его составе экстрагируемых органических соединений: насыщенных алифатических кетонов и сложных эфиров, имеющих разветвленное строение, с незначительной примесью ароматических соединений, которые обеспечивают высокое адгезионное взаимодействие с полимерной матрицей.

В работе [161] различная адгезия шунгитового порошка к полимерной матрице объясняется вероятным формированием в наполнителе агрегатов и агломератов, характеризующихся мозаичной структурой поверхности с чередующимися углеродными и минеральными частицами.

Хорошая совместимость шунгитового наполнителя с полимерами дает основания предполагать эффективность его применения в системах на основе битумных вяжущих. Известно [162], что частицы технического углерода обладают размерностью, относительно близкой к размерам асфальтенов битума. В литературных источниках [163-165] приведены сведения по использованию углеродных модификаторов (графеновых структур, углеродных нанотрубок,

нановолокон, технического углерода) в составе битумных вяжущих.

Авторы [166] на примере частиц биоугля отмечают, что углерод в качестве модификатора является очень перспективным, благодаря хорошей совместимости углеродистой составляющей с органической фракцией битума, а также определенной структуре (пористая/волокнистая для биоугля) для сильного взаимодействия с битумной матрицей. Введением углерода в битумные вяжущие добиваются повышения жесткости при высоких температурах, что улучшает стойкость к колееобразованию [167, 168], повышения эластичности [169], устойчивости к старению [170]. В работе [171] замедление темпов старения битума, модифицированного углем от пиролиза автомобильных шин, связывают с высоким содержанием углерода, за счет чего может обеспечиваться более равномерное распределение его внутри битумной матрицы благодаря высокой совместимости с химической природой битума и установлению более эффективных взаимодействий. Также отмечается улучшение адгезии модифицированных техническим углеродом вяжущих к каменному материалу, что объясняется наличием на поверхности углеродного материала различных функциональных групп (гидроксильных, карбонильных и др.) [169].

Исходя из изложенных выше результатов исследований по взаимодействию шунгита с полимерной матрицей, можно предположить, что введение шунгитового порошка в полимерно-битумное вяжущее положительно отразится на его физико-химических характеристиках.

Известно использование шунгита для улучшения свойств битума и асфальтобетона [172-178]. Исследованиями свойств битумно-шунгитового вяжущего с использованием зондового микроскопа [170] установлено, что шунгит из-за высокой адсорбционной способности по отношению к органическому вяжущему способствует его структурированию. Кроме того, компоненты битума заполняют поры шунгита, что обеспечивает создание устойчивой структуры асфальтобетона с доминированием замкнутых пор.

Для объяснения активного взаимодействия наполнителя из шунгита с вяжущим в работе [171] использована теория кислотно-основных

взаимодействий. При этом установлено, что шунгит превосходит известняк по суммарному количеству активных поверхностных центров.

Исследованием [174] установлено, что оптимальной концентрацией шунгита по отношению к битуму является 7%, так как достигается наилучшая гибкость композиции, а дальнейшее увеличение содержания наполнителя переводит смесь в очень вязкое состояние с приобретением хрупких свойств.

В работе [175] исследованы структурно-механические свойства асфальтобетона с шунгито-битумным вяжущим, а также приведены сведения по строительству экспериментального и контрольного участков с результатами трехлетнего мониторинга за ними.

В работе [176] изучены процессы структурообразования в асфальтобетоне, содержащем в качестве минерального порошка шунгит. Авторы установили, что шунгит оказал большее положительное влияние на теплостойкость асфальтовяжущего по сравнению с известняком и доломитом.

Асфальтобетонная смесь с шунгитовым минеральным порошком обладает хорошей удобоукладываемостью и удобоуплотняемостью, что позволяет обеспечить нормативные показатели ровности и коэффициента уплотнения при устройстве дорожных покрытий [177].

Количество исследований по влиянию шунгита на полимерно-битумное вяжущее невелико [179-181]. Например, результаты работы [179] показали, что введение шунгитового наполнителя в полимерно-битумное вяжущее приводит к повышению его температуры размягчения и теплостойкости, что связано с лучшим распределением тонкодисперсного шунгита в битуме и большей поверхностью его контакта с вяжущим.

Таким образом, природный шунгит обладая ценными свойствами (сорбционными, каталитическими, восстановительными, бактерицидными, электропроводными) может найти дальнейшее применение, в том числе в составе полимерно-битумных композитов.

Сформулирована **рабочая гипотеза**, заключающаяся в реализации положения о возможности повышения физико-химических характеристик ПБВ за

счет введения тонкодисперсного шунгита, обеспечивающего эффективное распределение полимера в системе и активное взаимодействие с вяжущим и полимером. Предполагалось, что образцы шунгита различных месторождений будут отличаться по составу и адсорбционной активности поверхности, а, следовательно, по-разному влиять на физико-химические характеристики ПБВ, что позволит провести их ранжирование по эффективности применения в качестве модифицирующей добавки.

1.5 Выводы

1. Изложены сведения о мировом и отечественном опыте применения полимерно-битумных вяжущих в составе асфальтобетонной смеси для повышения качества дорожных покрытий.

2. Проведен анализ преимуществ и недостатков полимерно-битумного вяжущего с наиболее часто используемым сополимером бутадиена и стирола.

3. Изложены сведения об опыте применения наполнителей в составе ПБВ, которые позволяют уменьшить количество дорогостоящего полимера, а также улучшить технологические, физико-механические и другие свойства дорожных материалов. В связи с этим рассмотрен опыт применения шунгита, как альтернативы углеродных структур, которые часто используются для модифицирования битумов и полимеров.

4. Систематических исследований по влиянию тонкодисперсного шунгита, в том числе разных месторождений, на характеристики ПБВ и асфальтобетона с его использованием недостаточно.

5. Не изучены вопросы, касающиеся взаимосвязи состава, структуры, состояния поверхности шунгитов разных месторождений с характеристиками наполненных ими полимеров, полимерно-битумных вяжущих и асфальтобетонов с использованием ПБВ, модифицированного шунгитом.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика применяемых материалов

2.1.1 Компоненты, используемые для приготовления полимерно-битумного вяжущего, наполненного шунгитом

Для получения полимерно-битумного вяжущего, наполненного шунгитом, в лабораторных условиях использовались следующие компоненты: термоэластопластичный сополимер стирола и бутадиена марки KTR-401 производства компании Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., марки СБС Л 30-01А производства «Воронежсинтезкаучук», пластификатор Унипласт и тонкодисперсный шунгит различных месторождений Карелии. Внешний вид СБС представлен на рисунке 2.1, физико-химические показатели – в таблице 2.1.



Рисунок 2.1 – Бутадиен-стирольный термоэластопласт

Таблица 2.1 – Физико-химические показатели термоэластопласта СБС

Параметры	Методы испытания	Марка	
		KTR-401	СБС Л30-01А
Физическая форма		Пористые гранулы	
Содержание бутадиена/стирола (%)	ИК	69/31	68,5/31,5
Содержание летучих в-в (%)	ASTM D 1416	0,5	0,8
Прочность на разрыв (кг/см ²)	ASTM D 412	160	147
Удлинение при разрыве (%)	ASTM D 412	680	700
Твердость (Шор А, 5 сек)	ASTM D 2240	87	80

Вместо традиционно используемого индустриального масла применялся пластификатор Унипласт (рисунок 2.2), производства ООО «Селена» (г. Шебекино, Белгородская обл.).



Рисунок 2.2 – Пластификатор «Унипласт»

Унипласт не содержит в своем составе минеральных масел и пожароопасных веществ, изготавливается из смеси продуктов переработки растительных масел и органических кислот.

В таблице 2.2 представлены технические характеристики пластификатора Унипласт.

Таблица 2.2 – Технические характеристики Унипласта

Показатели	Характеристики
Внешний вид при 20°С	Однородная вязко-текучая жидкость тёмно-коричневого цвета с характерным запахом
Концентрация введения в битум	0,5-5% от массы битума
Температура вспышки в открытом тигле	не менее 240°С
Вязкость по ВЗ-5 при 60°С	не более 40 сек

В качестве наполнителя полимерно-битумного вяжущего исследовался шунгит следующих месторождений: Максово, Шуньга, Тетюгино, Березовец, Чеболакша, Зажогоино 1 и 2. Образцы были отобраны и подготовлены в Институте геологии Карельского научного центра Российской академии наук и предоставлены в виде тонкодисперсных порошков.

Исследовалась также возможность введения шунгита в состав вяжущего в виде композиции (СБС+Унипласт)/шунгит, предоставленной Российским технологическим университетом (РТУ МИРЭА). В качестве компонентов

композиции использовались вышеуказанные материалы: термоэластопласт СБС марки KTR-401, пластификатор Унипласт и шунгит при разном соотношении компонентов. Технологический процесс изготовления исследуемой композиции осуществлялся путем переработки полимерного материала на вальцах (рисунок 2.3) при многократном деформировании в зазоре между двумя вращающимися навстречу друг другу цилиндрами – валками.



Рисунок 2.3 – Процесс приготовления полимерной композиции, наполненной шунгитом

Режим приготовления композиции проводился в несколько этапов (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Последовательность смешения компонентов композиции

2.1.2 Характеристика битума

В исследованиях по влиянию шунгита на свойства полимерно-битумного вяжущего был использован битум БНД 70/100 производства Московского нефтеперерабатывающего завода. Его физико-химические показатели приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-химические показатели битума, используемого для получения модифицированного шунгитом ПБВ

Показатели	Требования ГОСТ 33133-2014	Метод испытания по ГОСТ	Фактические показатели
Глубина проникания иглы, 0,1мм: при 25°C при 0°C	71-100 21	33136	83 41
Температура размягчения по КиШ, °C	≥ 47	33142	49
Растяжимость, см при 25°C при 0°C	≥62 ≥3,7	33138	96 5,9
Температура хрупкости, °C	не выше -18	33143	-18

При приготовлении полимерно-битумного вяжущего на основе композиции (СБС+Унипласт)/шунгит использовали также битум марки БНД 70/100 этого же производителя. Его физико-химические показатели приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физико-химические показатели битума, используемого для получения ПБВ на основе композиции

Показатели	Требования по ГОСТ 33133-2014	Метод испытания по ГОСТ	Фактические показатели
Глубина проникания иглы, 0,1мм, не менее: при 25°C при 0°C	71-100 21	33136	89 43
Температура размягчения по КиШ, °C,	≥47	33142	47
Растяжимость, см, при 25°C при 0°C	≥62 ≥3,7	33138	120,4 5,2
Температура хрупкости, °C,	не выше -18	33143	-18

2.1.3 Характеристика минеральных материалов

При подборе состава асфальтобетонной смеси по ГОСТ 9128-2013, приготовленной на основе ПБВ, наполненного шунгитом, а также битума, модифицированного композицией (СБС+Унипласт)/шунгит, применялся щебень двух фракций Павловского месторождения: 5-10 и 5-15. В таблице 2.5 приведены физико-механические характеристики используемого щебня, а в таблице 2.6 – характеристики отсева дробления.

Таблица 2.5 – Физико-механические характеристики исследуемого щебня

Показатели	Требования ГОСТ 9128-2013	Фактические значения	
		фр. 5-10	фр.10-15
Содержание зерен пластинчатой и игловатой формы, %	≤ 10	9,4	8,5
Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	$\leq 0,5$	0,24	0,15
Марка по дробимости	не норм.	M1200	M1200
Марка по морозостойкости	не норм.	F400	F400

Таблица 2.6 – Физико-механические характеристики отсева дробления

Показатели	Требования по ГОСТ 31424-2010	Фактические значения
Модуль крупности	2,5-3,0	2,84
Содержание илистых и глинистых частиц, %	не более 1,5	0,24
Марка по дробимости	не норм.	M1200
Марка по морозостойкости	не норм.	F300

Использовался известняковый минеральный порошок МП-1 (по ГОСТ 52129-2003) производства ООО «Белдорстрой». Технические характеристики приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Технические характеристики минерального порошка

Показатели	Требования по ГОСТ Р 52129-2003	Фактические значения
Зерновой состав, % по массе:		
мельче 1,25 мм	≥ 100	100
мельче 0,315 мм	≥ 90	97
мельче 0,071 мм	≥ 80	85
Пористость, %	≤ 30	29,5
Набухание образцов из смеси минерального порошка с битумом, %	$\leq 1,8$	0,8
Влажность, %	не норм.	0,62
Содержание полуторных окислов, %	1,7	1,2
Удельная эффективная активность естественных радионуклионов, БЮ/кг	не более 740	18,8

Подбор состава асфальтобетонной смеси А 16 Вн, приготовленной на основе битума, модифицированного композицией (СБС+Унипласт)/шунгит, осуществлялся по ГОСТ Р 58406.2-2020.

В работе использовался щебень гранитный ООО «Юнивер» двух фракций: 4-8, 8-16 мм, отсев дробления фракции 0-4 мм АО «Павловск Неруд» и минеральный порошок производства ООО «ВЗМП». Физико-механические характеристики щебня приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Физико-механические свойства щебня

Показатели	Требования по ГОСТ Р 58406.2-2020	Фактические значения	
		4-8	8-16
Дробимость щебня, марка	≥ 1000	M1200	M1200
Средневзвешенное содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, %	≤ 20	8,2	8,1
Содержание пылевидных и глинистых частиц, % от массы	$\leq 1,0$	0,5	0,3
Морозостойкость, марка	≥ 50	F300	F300
Сопротивление дроблению и износу, марка	от И1 до И3 включ.	И1	И1

В таблице 2.9 приведены физико-механические характеристики отсева дробления.

Таблица 2.9 – Физико-механические характеристики отсева дробления фракции 0-4 мм

Показатели	Требования по ГОСТ Р 58406.2-2020	Фактические значения
Дробимость щебня, марка	≥ 600	M1200
Содержание глинистых частиц, определяемых методом набухания, % по массе	$\leq 0,5$	0,1
Содержание пылевидных и глинистых частиц, % от массы	не норм.	9,6
Содержание глины в комках, %	не допускается	отсутствует

В таблице 2.10 приведены физико-механические характеристики минерального порошка МП-2 (по ГОСТ 32761-2014).

Таблица 2.10 – Физико-механические характеристики минерального порошка

Показатели	Требования по ГОСТ 32761- 2014	Фактические значения
Зерновой состав, % по массе		
мельче 2 мм	≥ 100	100
мельче 0,125 мм	≥ 85	89,4
мельче 0,063 мм	≥ 70	77,1
Пористость, %	≤ 35	28,7
Битумоемкость, г	≤ 65	57,6
Влажность, % по массе	$\leq 1,0$	0,3
Водостойкость образцов из смеси минерального порошка с битумом	не норм.	0,87
Набухание образцов из смеси минерального порошка с битумом, %	$\leq 2,5$	1,1

2.2 Методы исследования

2.2.1 Методы исследования структурных свойств шунгита разных месторождений

Использование широкого разнообразия методик и оборудования позволило определить структурные особенности и отличия шунгита разных месторождений. Исследования условно разделены на три направления:

I. *Фазовый и химический состав.* Исследования проводились с помощью рентгенофазового (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), Рамановской и ИК-спектроскопии, а также дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Основной задачей РФА и XRF является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, полученной для исследуемых образцов. В одном приборе методом рентгеновской флуоресценции (XRF) можно определить элементный состав проб, а методом рентгеновской дифракции (XRD) – фазовый (минеральный) состав проб. Анализ проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 - Рентгенофлуоресцентный спектрометр серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей.

Метод Рамановской спектроскопии позволяет получить представление о структуре материала или его характеристиках, и в этом отношении схож с

методом ИК-спектроскопии. Метод основан на изучении рассеянного света, тогда как ИК-спектроскопия основана на поглощении света. Рамановская спектроскопия дает информацию о внутримолекулярных и межмолекулярных колебаниях и помогает анализировать как кристаллические, так и аморфные вещества. Как Рамановская, так и ИК-Фурье спектроскопия дают спектральную характеристику колебаний молекул («молекулярный отпечаток») и применяются для идентификации веществ. При этом Рамановская спектроскопия может дать дополнительную информацию о низкочастотных модах и колебаниях, которые указывают на особенности кристаллической решетки и молекулярной структуры. Используемое оборудование представлено на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – а) Система Рамановской спектроскопии i-Raman Plus;
б) ИК-спектрометр invenio bruker

Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод исследования физических и химических превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Сущность метода заключается в измерении разностей температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном и идентичном нагреве или охлаждении (дифференциальной температуры).

II. *Дисперсность и структурные характеристики.* Понятие «структура» включает в себя следующие детали строения: электронное строение атомов и характер их взаимодействия в материале; пространственное положение, размер и форму; протяженность и характер границ зерен; наличие и плотность дефектов строения (вакансий, дислокаций и т.д.); наличие дефектов структуры в виде пор, раковин, трещин, химической неоднородности и проявление текстурированности.

Для определения размера частиц шунгита использовался Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec plus, представленный на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Лазерный дифракционный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec plus

Лазерная дифракция – широко применяемая технология анализа размеров частиц, подходящая для материалов, размер частиц которых составляет от сотен нанометров до нескольких миллиметров.

Лазерная дифракция обладает рядом важных преимуществ перед классическими методами измерения, такими как рассев, седиментация или анализ по изображению. Область измерения составляет от 0,01 до 2000 мкм. Метод основан на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец.

Одним из важнейших параметров дисперсных наполнителей является удельная поверхность (Суд). В зависимости от метода измерения различают геометрическую и адсорбционную удельные поверхности. Для определения удельной поверхности порошкообразных материалов широко используется метод, основанный на оценке их воздухопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам, который основан на эффекте фильтрации воздуха через слой порошка определенной толщины при атмосферном давлении. Для определения удельной поверхности по этому методу использовали прибор ПСХ-2. Значения удельной поверхности, измеренной этим методом, существенно зависят от степени уплотнения испытываемых порошков, что практически исключает возможность его использования для определения удельной поверхности высокодисперсных порошков, которые часто гигроскопичны и весьма склонны к агрегированию частиц.

В качестве показателя дисперсности порошков углеродных материалов часто используют величину удельной поверхности, определяемую методом БЭТ.

Метод основан на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером.

Основной практической целью применения метода БЭТ является нахождение площади поверхности пористого твердого тела. Результаты, полученные методом БЭТ, дают наиболее полное представление об истинном значении удельной поверхности исследуемых материалов, поскольку они (в отличие от результатов, полученных, например, методом ПСХ) фиксируют не только «внешнюю» поверхность частиц, но и поверхность, образуемую внутренней пористостью частиц.

Микроструктуру шунгита изучали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения марки TESCAN MIRA (рисунок 2.8), который



Рисунок 2.8 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA

позволяет выявить особенности зерновой структуры материалов, характер разрушения, структуру границ зерен, наличие дефектов кристаллического строения и характер распределения отдельных элементов на поверхности и в объеме материалов.

III. *Активность шунгита.* Согласно современным воззрениям, поверхность твердого вещества бифункциональна, так как представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типов. Метод изучения поверхности твердого тела, который направлен на количественное определение способности твердого вещества адсорбировать соединения определенной кислотно-основной природы из растворов, является индикаторный метод распределения центров адсорбции (метод РЦА). Растворы цветных индикаторов позволяют регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от $-4,4$ до $+12,8$.

Оптическую плотность растворов для количественного определения центров адсорбции измеряли спектрофотометрическим методом в

ультрафиолетовых и видимых областях спектра с помощью спектрофотометра LEKI SS1207 (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Спектрофотометр
LEKI SS1207

Измерения проводились в стеклянных кюветах относительно растворителя – дистиллированной воды. Для проведения испытаний готовилось 3 серии растворов: «рабочий», который учитывает взаимодействие образца с растворителем и процесс адсорбции; «холостой опыт», который исключает процесс сорбции индикатора, и «раствор индикатора».

Концентрацию активных центров (q_{pKa}) данной кислотной силы, эквивалентную количеству адсорбированного индикатора (p_{Ka}), рассчитывали по формуле (2.1):

$$q_{pKa^x} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right| \right), \quad (2.1)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора, мг-моль/мл; V_{ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл; D_1 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_0 – оптическая плотность «холостого» раствора. Знак “–” соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак “+” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$ и $D_2 > D_0$.

Одним из возможных методов определения количества Бренстедовских активных кислотных центров является определение обменной емкости по отношению к ионам кальция. Для проведения испытания в коническую колбу объемом 250 мл заливали 100 мл насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, туда же высыпали навеску шунгита массой 2 г и плотно закрывали пробкой, чтобы исключить проникновение воздуха. Полученную суспензию перемешивали на встряхивающем столике в течение 2 часов для предотвращения осаждения

порошка на дно колбы. После перемешивания раствор аналитически отделяли от шунгита, в полученные водные вытяжки общим объемом около 50 мл добавляли метиловый оранжевый и титровали 0,1н. раствором соляной кислоты до перемены окраски индикатора с желтый на розовую.

Разность объемов кислоты, пошедшей на титрование насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и раствора после взаимодействия с шунгитом, показывает степень активности поверхности. Обработку результатов производили по формуле 2.2:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot 0.1 \cdot 1000}{m} = [\text{мг} \cdot \text{экв/г}], \quad (2.2)$$

где V_1 - объем кислоты, пошедший на титрование 20 мл исходного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ («холостой опыт»), мл; V_2 - объем кислоты, пошедший на титрование раствора, после взаимодействия с шунгитом, мл; m - масса навески, г.

Для изучения кислотности среды шунгита использовали метод определения водородного показателя раствора, который зависит от концентрации положительно заряженных ионов водорода (H^+) и отрицательно заряженных гидроксид-ионов (OH^-) относительно друг друга.

Водородный показатель определяли с точностью до 0,01 в широком диапазоне, применяя рН-метр (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – рН-метр

Прибор представляет собой электронный милливольтметр, определяющий разность потенциалов на электродах, один из которых (измерительный рН-электрод) помещен в исследуемый раствор. Другой (электрод сравнения) погружен в электролит с определенным рН, на котором создается стабильный потенциал, относительно которого измеряют рН. Разность потенциалов пропорциональна величине показателя кислотности.

Гидрофобность шунгита определяли по следующей методике: в стеклянный сосуд объемом 400 мл наливали 200 мл дистиллированной воды и высыпали навеску шунгита массой $0,350 \pm 0,050$ г. стакан с содержимым сперва двигали по столу с целью достижения достаточно равномерного распределения частиц

порошка по поверхности (его гидрофобной части). После этого производили интенсивное перемешивание круговыми движениями в течение 1 минуты. По окончании перемешивания раствору давали отстояться до максимально полного осветления объема, после чего фильтровальной бумагой собирали гидрофобную часть с поверхности воды до полного очищения поверхности. Далее при помощи пипетки осторожно отбирали примерно $\frac{3}{4}$ объема воды. Оставшийся в стакане объем воды вместе с осевшими частицами порошка высушивали в сушильном шкафу при температуре $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Стакан с остатком взвешивали на аналитических весах после предварительного охлаждения до температуры $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ в эксикаторе с хлоридом кальция.

По результатам испытаний определяли содержание гидрофобных частиц (степень гидрофобности), % по массе, по формуле (2.3):

$$\Gamma = \left(1 - \frac{m_2 - m_0}{m_1}\right) \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где m_0 – масса стеклянного стакана, г; m_1 – масса навески, г; m_2 – масса стакана с осадком после испытания, г.

2.2.2 Методы испытания полимерно-битумного вяжущего

Основное назначение вяжущего в асфальтобетоне – связывание частиц и заполнение пустот между ними для обеспечения прочности покрытия. Поэтому он должен обладать определенной вязкостью, пластичностью, хорошим сцеплением, стойкостью к воздействию факторов внешней среды. В целях изучения влияния шунгита на свойства органического вяжущего проводили исследования, соответствующие стандартным методикам ГОСТ 33133-2014. Основные показатели:

I. Определение глубины проникания иглы (ГОСТ 33136). Метод испытаний основывается в измерении глубины, на которую погружается игла пенетromетра в испытуемый образец вяжущего при определенных условиях: температуре проведения испытания ($T=25$ и 0°C), приложении нагрузки ($m=100$ и 200 г) и продолжительности испытания ($t=5$ и 60 секунд).

II. Определение температуры размягчения по методу «Кольцо и Шар» (ГОСТ 33142). Метод заключается в определении температуры, при которой испытуемое вяжущее, залитое и остывшее внутри колец заданных размеров, в условиях испытания переходит из вязко-упругого в текучее состояние и под действием веса стального шарика касается нижней пластинки испытательной установки.

III. Определение растяжимости по ГОСТ 33138. Метод заключается в растяжении образца исследуемого вяжущего с постоянной скоростью, при заданной температуре для определения максимального усилия при растяжении и определении максимальной длины, на которую может растянуться образец.

IV. Определение эластичности по ГОСТ 52056-2003 прил. (В). Сущность метода состоит в определении способности битумного вяжущего к обратимым деформациям, устанавливаемым по сокращению длины образца, предварительно растянутого до разрыва.

V. Определение температуры хрупкости по Фраасу (ГОСТ 33143). Проведение метода заключается в охлаждении с равномерной скоростью и периодическом изгибе образца и определении температуры, при которой появляются трещины или образец ломается.

Дополнительные показатели и методы испытаний представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Дополнительные методы испытаний ПБВ

Показатели	Метод испытания
Максимальное усилие при растяжении при 25°C	ГОСТ 33138-2014
Предельное напряжение сдвига	ГОСТ 33137-2014
Динамическая вязкость	ГОСТ 33137-2014
Старение вяжущего в тонком слое	ГОСТ EN 13303-2013
Сцепление поверхности щебня с вяжущим	58406.2-2020 прил. Г
Сцепление вяжущего с мин. частью смеси	ГОСТ 12801-98

2.2.3 Методы испытания асфальтобетона по ГОСТ 12801-98 и ГОСТ Р 58406.2-2020

С целью изучения влияния полученного полимерно-битумного вяжущего, модифицированного термоэластопластичным полимером, наполненным шунгитом, на свойства асфальтобетона были проведены испытания по ГОСТ 12801-98 и ГОСТ Р 58406.2-2020.

I. Изготовление образцов в лабораторных условиях по ГОСТ 12801-98. Образцы цилиндрической формы для определения физико-механических свойств смесей изготавливали путем уплотнения смесей. Испытуемую смесь формовали под давлением в 24 МПа и уплотняли в течение 3 минут.

- Определение средней плотности уплотненного асфальтобетона. Проведение испытания заключается в определении гидростатическим взвешиванием средней плотности образцов с учетом имеющихся в них пор.

- Определение водонасыщения асфальтобетона. Метод основывается на определении количества воды, поглощенной образцом при заданном режиме насыщения.

- Определение предела прочности асфальтобетона. Метод заключается в определении нагрузки, необходимой для разрушения образца при заданных условиях.

- Определение прочности на растяжение при расколе. Сущность метода заключается в определении нагрузки, необходимой для раскалывания образца по образующей.

- Определение сдвигоустойчивости заключается в определении максимальных нагрузок и предельных деформаций образцов при двух напряженно-деформированных состояниях: при одноосном сжатии и при сжатии специальным обжимным устройством по схеме Маршалла.

II. Изготовление образцов по ГОСТ Р 58406.9-2019. Нагретые минеральные заполнители и ненагретый минеральный порошок помещали в емкость смесительного оборудования, добавляли разогретое вяжущее и

перемешивали до однородного состояния. После перемешивания проводили термостатирование (2 часа) в соответствии с ГОСТ 58401.24. В сборную форму для уплотнения образцов помещали лист неабсорбирующей бумаги, обрезанной до размеров внутреннего диаметра формы, после чего засыпали асфальтобетонную смесь массой, необходимой для изготовления образца, штыковали и разравнивали поверхность смеси с помощью шпателя, после помещали поверх смеси неабсорбирующую бумагу и устанавливали на стойку уплотнителя, фиксируя в держателе формы (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 –
Уплотнитель Маршалла

Уплотнение проводили 50 ударами уплотнительного молота. По окончании уплотнения снимали форму со стойки уплотнителя, убирали удлинительное кольцо и основание формы, переворачивали сборную форму, помещали поверх смеси лист неабсорбирующей бумаги, закрепляли в держателе и повторяли процедуру уплотнения с идентичным числом ударов уплотнительного молота. Снимали основание формы и помещали в устройство для извлечения образца.

В таблице 2.12 представлены методы испытаний А16 Вн по ГОСТ 58406.2.20.

Таблица 2.12 – Методы испытаний смеси А16 по ГОСТ Р 58406.2-2020

Показатели	Метод испытания
Максимальная плотность	ГОСТ Р 58401.16-2019
Объемная плотность	ГОСТ Р 58401.10-2019
Расчет остаточной пористости	ГОСТ Р 58401.8-2019
Расчет пористости минерального заполнителя	ГОСТ Р 58406.10- 2020

Основные методы испытания асфальтобетонной смеси по ГОСТ Р 58406.2-2020:

- Метод TSR непрямого растяжения ГОСТ Р 58406.18. Данным методом определяли водостойкость образцов асфальтобетона. Сущность метода заключается в определении отношения предела прочности при непрямом растяжении серии образцов после воздействия воды и цикла «замораживание-оттаивание» (вторая группа), и предела прочности при непрямом растяжении серии образцов, выдержанных на воздухе при температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ в течение не менее 24 часов (первая группа). Коэффициент водостойкости TSR вычисляли как отношение среднеарифметических пределов прочности при непрямом растяжении между второй и первой группами образцов по формуле (2.4):

$$TSR = \frac{S_2}{S_1}, \quad (2.4)$$

где S_2 - среднеарифметическое значение предела прочности при непрямом растяжении образцов из второй группы, кПа; S_1 - среднеарифметическое значение предела прочности при непрямом растяжении образцов из первой группы, кПа.

- Определение стойкости к образованию колеи ГОСТ Р 58406.3. Метод заключается в воздействии на образцы-плиты колесной нагрузки в течение 20000 проходов с фиксацией момента образования и развития колеи по вертикальному перемещению колеса. На рисунке 2.12 представлена установка Infratest 20-4000, на которой проводилось испытание.



а)



б)

Рисунок 2.12 – Установка Infratest 20-4000 для определения стойкости к образованию колеи:

а) общий вид; б) испытательный узел

2.3 Выводы

1. Для приготовления полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, использовали термоэластопластичный полимер типа СБС марок KTR-401 и СБС Л 30-01А, пластификатор Унипласт, шунгит различных месторождений: Максово (№ 1), Шуньга (№ 2), Тетюгино (№ 3), Березовец (№ 4), Чеболакша (№ 5), Зажогоино 1 и 2 (№ 6 и 7) и битум БНД 70/100. В составе асфальтобетонных смесей по ГОСТ 9128-2013: модифицированное шунгитом ПБВ и битум, модифицированный полимер-шунгитовой композицией, щебень фр. 5-10 и 10-15 мм, отсеv дробления, минеральный порошок; по новому ГОСТ Р 58406.2-2020: щебень фр. 4-8 и 8-16 мм, отсеv дробления фр. 0-4 мм, минеральный порошок.

2. Исследования проводились с использованием научно-технической базы кафедры автомобильных и железных дорог им. А.М. Гридчина и Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

3. Степень достоверности полученных результатов подтверждается достаточным для обеспечения воспроизводимости количеством повторений, сопоставимостью теоретических положений и результатов экспериментальных исследований полимерно-битумных вяжущих и асфальтобетонов, полученных с использованием сертифицированного и поверенного оборудования.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ШУНГИТА РАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

В данной главе представлены результаты исследований дисперсности, особенностей состава и структуры шунгита разных месторождений Карелии, реакционной способности их поверхности. Приведены рецептурно-технологические факторы получения полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, анализ его физико-химических и реологических характеристик по сравнению с ПБВ на традиционном полимере на основе СБС.

3.1 Дизайн эксперимента диссертационного исследования

С целью сопоставления теоретических исследований с экспериментальными данными была выполнена разработка дизайна эксперимента, представленная на рисунке 3.1:

I этап – исследование образцов шунгита разных месторождений и оценка их влияния на свойства вяжущего;

II этап – изучение влияния модифицированного шунгитом ПБВ на свойства асфальтобетона.

Разработанный дизайн эксперимента диссертационного исследования схематически отображает последовательность выполнения диссертационной работы.

Каждый этап исследования состоит из четырех блоков, в которых подробно изложен план действий по испытанию характеристик применяемых материалов.

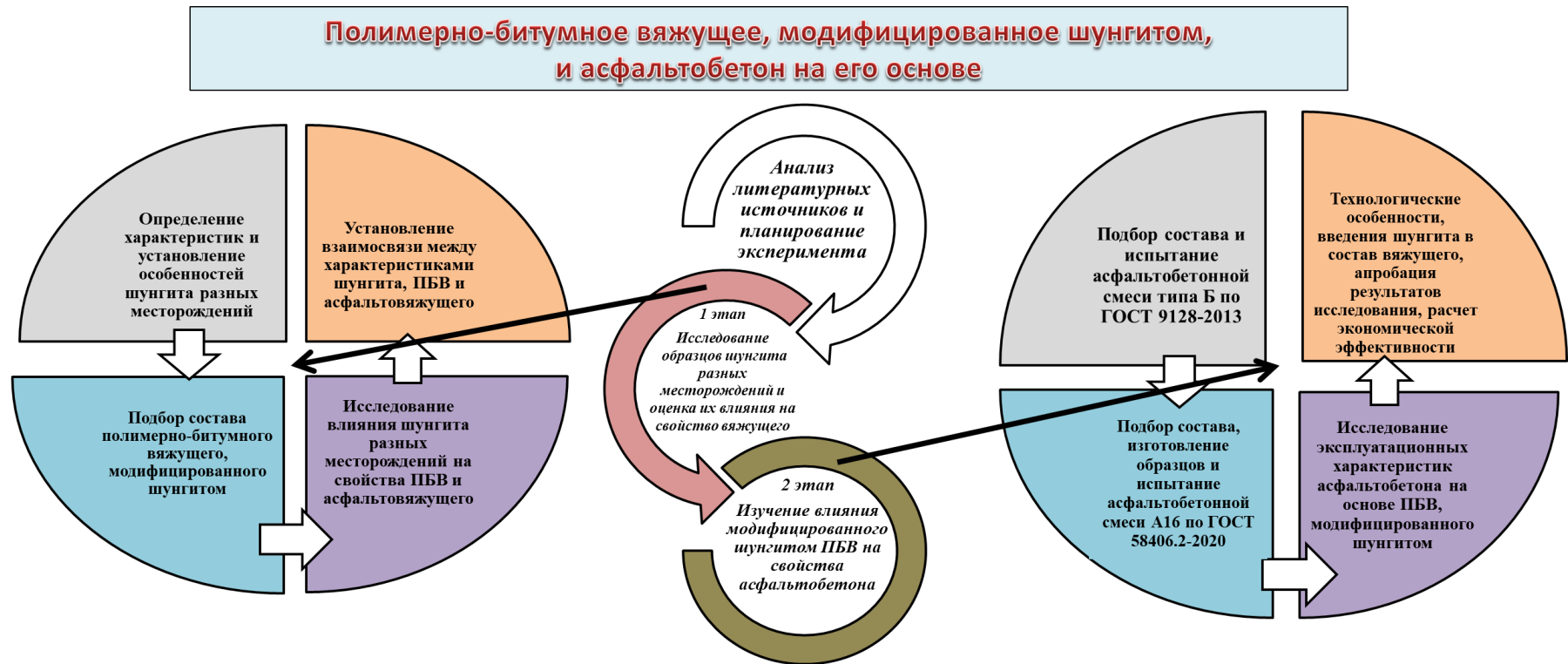


Рисунок 3.1 – Дизайн эксперимента диссертационного исследования

Как видно из схемы, первый этап исследования состоит из четырех блоков. Первый блок исследования направлен на определение характеристик и установление особенностей шунгита разных месторождений. Второй блок посвящен подбору состава полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом. Третий блок посвящен исследованию влияния шунгита разных месторождений на свойства ПБВ и асфальтовяжущего. Четвертый блок – установлению взаимосвязи между характеристиками шунгита, ПБВ и асфальтовяжущего. Подробная методология проведения первого этапа диссертации показана в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Стадии первого этапа диссертационного исследования

Определение характеристик и установление особенностей шунгита разных месторождений (первый блок)		
Показатель	Характеристика	Метод испытаний
Фазовый и химический состав	Химический состав	Рентгенофлуоресцентный анализа (XRF)
	Фазовый состав	Рентгенофазовый анализ
		ИК-спектроскопия
		Рамановская спектроскопия
		Дифференциальный термический анализ
Дисперсность и структурные характеристики	Размер частиц, удельная поверхность	Лазерная дифракция
	Удельная поверхность	Метод воздухопроницаемости
	Пористость, удельная поверхность	Метод БЭТ
	Форма частиц, взаимное расположение составных частей в пространстве	Растровая электронная микроскопия
Активность	Кислотность среды	Определение водородного показателя раствора
	Кислотно-основные свойства	Индикаторный метод
	Концентрация обменных центров	Метод поглощения СаО из раствора

Подбор состава ПБВ, модифицированного шунгитом, и исследование его свойств (второй и третий блок)		
Показатель	Характеристика	Метод испытаний
Условная вязкость	Определение марки	Глубина проникания иглы
Температурные характеристики	Температура размягчения	Метод «Кольцо и Шар»
	Температура хрупкости	Метод Фрааса
Характеристики эластичности	Дуктильность и максимальное усилие	Определение растяжимости
	Эластичность	Метод упругого восстановления
Адгезия	Адгезия вяжущего с поверхностью щебня	Определение сцепления
	Адгезия вяжущего с минеральной частью смеси	
Структурообразование	Однородность	Флуоресцентная микроскопия
	Седиментационная устойчивость	Определение расслаиваемости
	Структурирующая роль шунгита	Метод конической пластометрии (предельного напряжения сдвига системы ПБВ/шунгит)
Вязкость и обоснование технологических факторов	Динамическая вязкость	Определение динамической вязкости на аппарате с вращающимся шпинделем (коаксиальном вискозиметре)
Старение вяжущего	Старение вяжущего в тонком слое	Старение методом TFOT (изменение динамической вязкости; температуры размягчения и потери массы; изменение ИК-спектров; микроскопия до/после)
	Старение вяжущего в течение 10, 15 и 20 часов	ГОСТ 18180-72
Установление взаимосвязи между характеристиками шунгита, ПБВ и асфальтовяжущего (четвертый блок)		

Исследования второго этапа – влияние модифицированного шунгитом ПБВ на свойства асфальтобетона, также состоят из четырех блоков. Первый блок исследований направлен на подбор состава и испытание асфальтобетонной смеси типа Б по ГОСТ 9128-2013. Второй блок посвящен испытанию асфальтобетонной смеси А16 Вн по ГОСТ 58406.2-2020. Третий блок – исследованию эксплуатационных характеристик асфальтобетона на основе ПБВ, модифицированного шунгитом. В четвертом блоке рассмотрены технологические особенности введения шунгита, результаты апробации и расчет экономической эффективности. Подробная методология проведения второго этапа диссертации представлена в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Стадии второго этапа проведения диссертационного исследования

Подбор состава и испытание асфальтобетонной смеси типа Б по ГОСТ 9128-2013 (первый блок)			
Показатель		Метод	ГОСТ
Подбор состава минеральной части и количества вяжущего	Средняя плотность	Гидростатическое взвешивание	12801-98
	Водонасыщение	Определение количества воды, поглощенной образцом	
	Механическая прочность	Предел прочности при сжатии	
Сдвигоустойчивость	Коэффициент внутреннего трения	Определение максимальных нагрузок при 2-х напряженно-деформированных состояниях	
	Сцепление при сдвиге (Т= 50°С)		
Водостойкость	Водостойкость	Прочность при сжатии после водонасыщения	

Подбор состава и изготовление образцов асфальтобетона А16 Вн по ГОСТ 58406.2-2020 (второй и третий блок)			
Показатель		Метод	ГОСТ
Физико-механические свойства	Изготовление образцов	Метод Маршалла	Р 58406.9
	Средняя плотность	Метод определения объемной плотности	Р 58401.10
	Максимальная плотность	Метод определения максимальной плотности	Р 58401.16
	Остаточная пористость	Пустоты в минеральном заполнители	Р 58401.8
	Пористость минерального заполнителя	Пустоты, наполненные битумным вяжущим	Р 58401.10
Эксплуатационные свойства	Водостойкость	Метод TSR непрямого растяжения	Р 58401.18
	Стойкость к колееобразованию	Метод прокатывания нагруженного колеса	Р 58406.3
	Старение	Старение вяжущего в течение 10, 15 и 20 часов	18180-72
Технологические особенности введения шунгита в состав вяжущего, апробация результатов исследования, расчет экономической эффективности (четвертый блок)			

3.2 Особенности состава, структуры и свойств поверхности шунгита разных месторождений

Установление особенностей шунгита разных месторождений заключалось в исследовании:

- Дисперсности и структурных характеристик;
- Химического и фазового состава;
- Активности поверхности.

В работе исследовались образцы Карельского шунгита следующих месторождений (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Исследуемые образцы шунгита

№ образца	Месторождение	Координаты	
		N	E
1	Максово	62.48522	35.31342
2	Шуныга	62.59239	34.92703
3	Тетюгино	62.49647	35.29475
4	Березовец	61.90511	35.16544
5	Чеболакша	62.22469	34.60386
6	Зажогоино 1	62.47608	35.30018
7	Зажогоино 2		

Образцы № 6 и 7 были отобраны из Зажогинского месторождения через длительный временной промежуток (следовательно, отбор производился из разных пластов породы) и обозначены как «Зажогоино-1» и «Зажогоино-2» соответственно.

Образцы были отобраны и подготовлены для исследования в Институте геологии Карельского научного центра Российской академии наук путем дробления в дробилке ДГШ 100*60 и последующего измельчения в истирателе ИВ-4 до тонкости, обеспечивающей полный проход через сито с диаметром отверстий 0,071 мм.

3.2.1 Дисперсность и структурные характеристики

Важной характеристикой дисперсности материалов является удельная поверхность: площадь поверхности частиц, отнесенная к единице массы или к единице объема.

В работе дисперсность шунгита была оценена по нескольким характеристикам:

- I. Удельная поверхность методом газопроницаемости (ПСХ);
- II. Распределение частиц по размерам, определенное методом лазерной дифракции, и рассчитанная из него удельная поверхность;
- III. Удельная поверхность и пористость методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ);

Все порошки шунгита при рассеве прошли через сито с отверстиями 0,071 мм. Но при определении удельной поверхности установлено, что этот показатель для исследуемых наполнителей различается. Значения удельной поверхности, определенные по воздухопроницаемости составляют от 849,9 до 1347,8 м²/кг, более подробно показатели представлены в таблица 3.4.

Таблица 3.4 – Удельная поверхность образцов, полученная методом газопроницаемости (ПСХ)

Показатель	Номера составов						
	1	2	3	4	5	6	7
S _{уд} по ПСХ, м ² /кг	845,2	844,9	1653,2	910,7	1093,2	1279,6	1347,8

Из таблицы 3.4 следует, что наибольшую удельную поверхность имеют образцы месторождения Тетюгино и Зажогоино.

На рисунке 3.2 представлено дифференциальное распределение частиц шунгита по размерам, установленное методом лазерной дифракции.

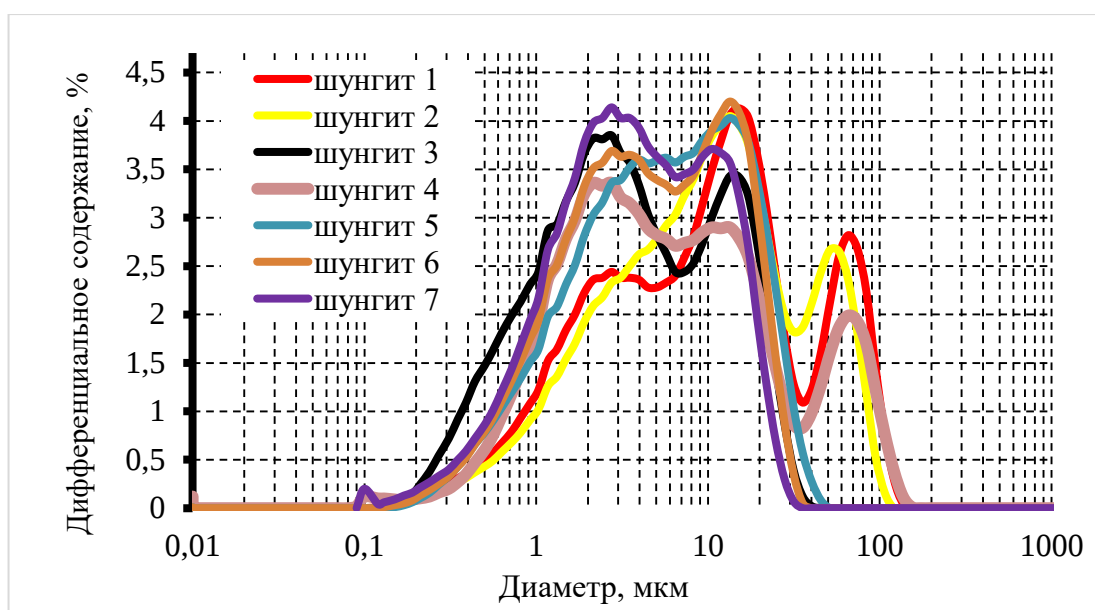


Рисунок 3.2 – Дифференциальные кривые распределения частиц шунгитовых порошков по размерам

Дифференциальные кривые составов (рисунок 3.2) свидетельствуют о трехмодальном распределении частиц шунгита по размерам в диапазонах: 0,1–5 мкм; 10–15 мкм; 50–70 мкм (таблица 3.5), из которых следует, что исследуемые пробы имеют широкое распределение частиц по размерам.

Таблица 3.5 – Распределение частиц по размерам, полученные методом лазерной дифракции

№ пробы	1 мода, мкм	2 мода, мкм	3 мода, мкм	Модальный диаметр, мкм
1	2,8	15	60	14,26
2	3,0	12	55	12,52
3	2,5	12	-	2,24
4	2,2	12	60	2,17
5	4,5	13	-	12,52
6	3,0	13	-	12,52
7	2,9	12	-	2,81

Из рисунка 3.2 и таблицы 3.5 видно, что в образцах присутствует значительное количество как мельчайших (размером до 5 мкм), так и средних частиц (размером от 10 до 15 мкм) и достаточно крупных (размером до 50–70 мкм). Особенно это характерно для проб № 1-2 и 4, для которых наблюдается наибольший размах распределения.

По кривым распределения не всегда удается оценить размерный фактор или сравнить серию данных. Для сравнения гранулометрического состава образцов проведена математическая обработка полученных данных с получением дополнительных характеристик (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Статистические величины размеров образцов шунгита разных месторождений, полученные из данных по лазерной дифракции

№ пробы	Медианный размер, мкм D_{50}	Размах, мкм	D_{10} , мкм	D_{90} , мкм	Модуль крупности, F_m
1	9,56	6,03	1,22	58,85	4,2
2	9,23	5,09	1,4	48,42	4,26
3	3,06	4,93	0,62	15,72	5,41
4	5,07	9,92	0,98	51,29	4,64
5	5,07	3,46	0,96	18,5	5,06
6	4,28	3,57	0,91	16,23	5,20
7	3,51	3,62	0,82	13,56	5,37

Медианный размер D_{50} – значение размера частиц, которое разделяет все распределение точно на две части, т. е. точка на интегральной кривой (рисунок 3.3), которая соответствует значению 50%. Другими словами – это средний размер частиц.

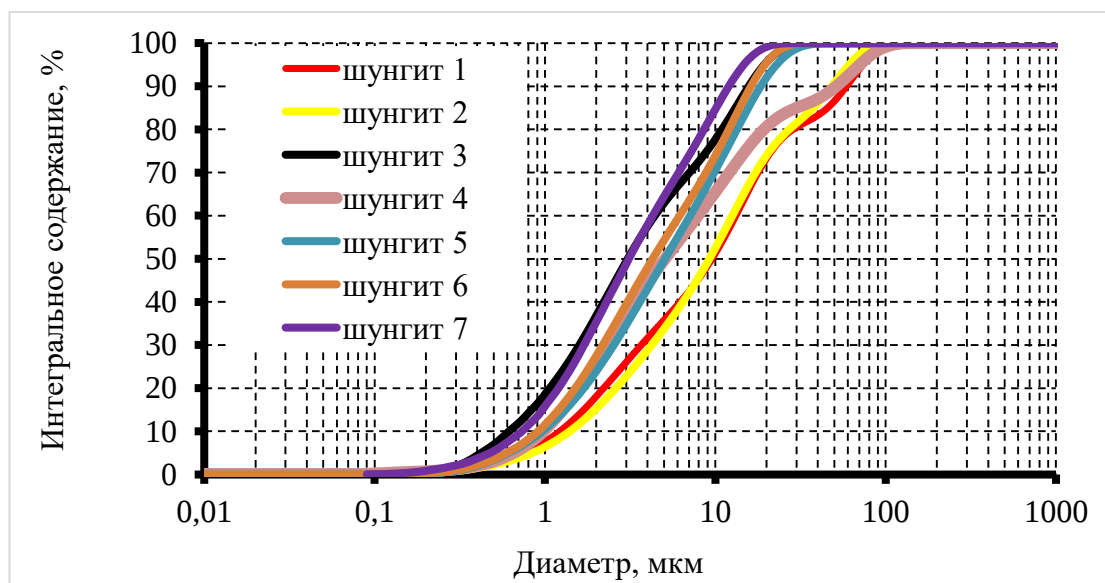


Рисунок 3.3 – Интегральные кривые распределения частиц шунгитовых порошков по размерам

Образцы шунгита №3 и 7 имеют наибольшие значения удельной поверхности, поскольку их интегральные кривые гранулометрического состава лежат левее остальных – в области меньших размеров; составы № 1, 2 и 4 – в области больших размеров, а составы № 5 и 6 – практически на одном уровне.

Модуль крупности был рассчитан по формуле 3.1:

$$F_M = \frac{P_{75}+P_{50}+P_{30}+P_{20}+P_{10}+P_3+P_1}{100}, \quad (3.1)$$

Чем больше значение модуля крупности, тем материал более мелкий. Образцы шунгита по уменьшению крупности расположились следующим образом (рисунок 3.4):

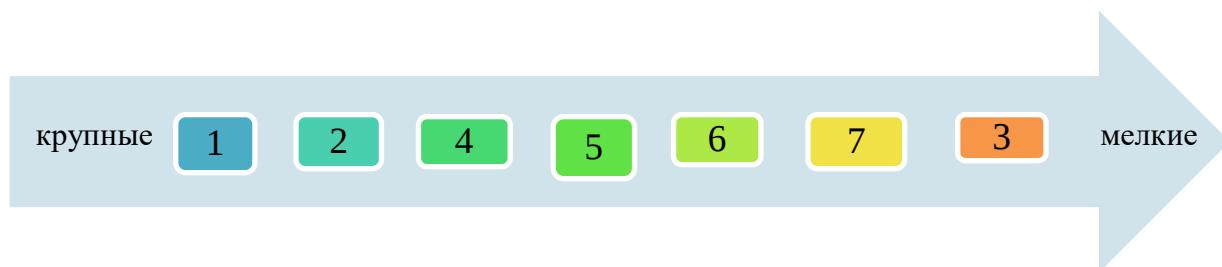


Рисунок 3.4 – Порядок снижения крупности шунгитов

В таблице 3.7 представлены результаты удельной поверхности шунгита разных месторождений, рассчитанные исходя из распределения частиц по размерам, определенных методом лазерной дифракции.

Таблица 3.7 – Удельная поверхность образцов, полученная методом лазерной дифракции

№ пробы	По объему, м ² /м ³	По массе, м ² /кг
1	2001200	855,01
2	1803000	811,16
3	3762700	1678,12
4	2726900	1149,01
5	2556700	1087,43
6	2793500	1190,54
7	3242200	1399,35

Как видно из таблицы 3.7, значения удельной поверхности, полученные методами лазерной дифракции и ПСХ (таблица 3.4), сопоставимы между собой, за исключением состава № 4 (рисунок 3.5).

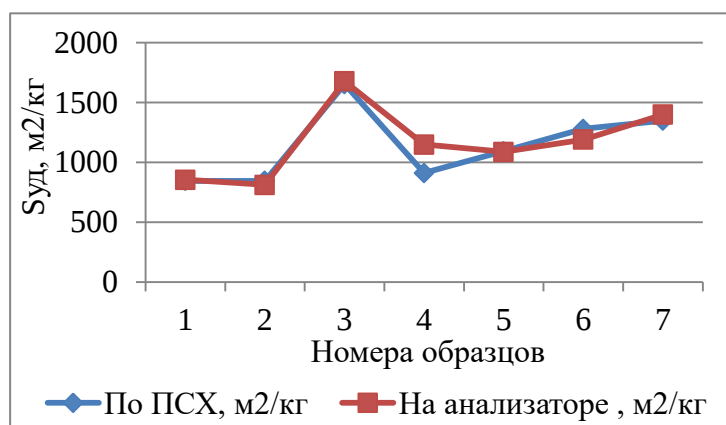


Рисунок 3.5 – Удельная поверхность, определенная на анализаторе и приборе ПСХ

Такая погрешность может быть связана с большим содержанием мелких частиц (<0,1 мкм) в порошке № 4 (0,25%), что справедливо, поскольку, чем мельче частицы, тем большая доля в площади поверхности на них приходится.

Поскольку исследуемые материалы обладают большой площадью поверхности и являются пористыми, представляло интерес оценить величину удельной поверхности методом БЭТ.

Измерения удельной поверхности сыпучих материалов методом БЭТ позволили определить полную поверхность частиц, с учетом пор и трещин, за счет газовой низкотемпературной физической адсорбцией азота. Указанный метод дает возможность измерить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г с относительной погрешностью 2-5%.

В таблице 3.8 представлены показатели удельной поверхности образцов, полученные методом БЭТ.

Таблица 3.8 – Удельная поверхность образцов, полученная методом БЭТ

Показатель	Номера составов						
	1	2	3	4	5	6	7
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	5,4058	7,0506	7,2321	2,8404	5,1186	11,2560	8,2662

Из результатов следует, что показатели удельной поверхности, определенные по адсорбции азота, не коррелируют с величинами, установленными предыдущими методами исследований, что вполне закономерно.

3.2.2 Фазовый, химический состав и структура шунгита

Материнские шунгитовые породы и получаемые из них порошки представляют собой, по сути, композиционные материалы из смеси шунгитового углерода и минеральной части, включающей преимущественно силикатные и алюмосиликатные фазы. Исследуемые образцы из различных месторождений имеют значительные отличия в содержании углерода и составе минеральной части (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Химический состав порошков шунгита различных месторождений

Компоненты	Содержание, мас.%, в пробе						
	1	2	3	4	5	6	7
C*	31,9	47,4	40,8	21,5	28,9	32,6	32,3
SiO ₂	58,8	26,2	41,5	68,0	61,2	56,6	55,0
Al ₂ O ₃	4,4	7,5	2,2	4,4	3,9	4,2	4,4
Другие	4,9	18,9	15,5	6,1	6,0	6,6	8,3

* Содержание углерода было определено по потере массы методом термогравиметрии

Результаты определения количества углерода по кривой потери массы ТГ в области температур 400–800 °С предоставлены на рисунке 3.6.

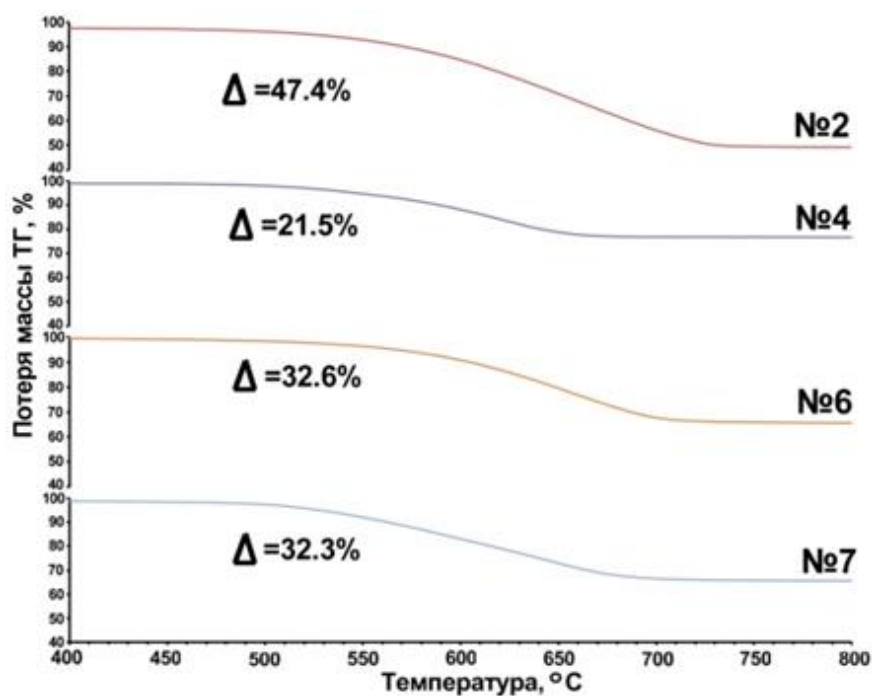


Рисунок 3.6 – Кривые потери массы исследуемых образцов шунгита
(масштаб представления данных по оси ординат одинаков для всех проб)

Наименьшее количество углерода характерно для образца шунгита месторождения Березовец (№ 4) (21,5 мас.%), наибольшее – для образца № 2 (месторождение Шуньга) (47,4 мас.%). Следует отметить определенную взаимосвязь между содержанием углерода и составом минеральной части: повышением количества углерода увеличивается и содержание других соединений (Fe_2O_3 , K_2O , MgO , SO_3 , CaO , TiO_2 , P_2O_5 и др.) – для проб № 2 (Шуньга) и № 3 (Тетюгино) значения наибольшие (18,9 и 15,5 мас.% соответственно) (таблица 3.9).

Для образца из Шуньги (№ 2) также характерно наибольшее содержание алюмосиликатов (наибольшее количество Al_2O_3), что согласуется с результатами других исследователей, которые отмечали прямую зависимость между содержанием углерода и глиноземистой составляющей [182]. Увеличенная доля алюмосиликатов с примесями Mg, Fe, K может свидетельствовать о значительном содержании анизотропных слюдистых фаз, которые могут вносить определенный вклад в процессы наполнения и структурирования битума этими образцами шунгита.

Таким образом, место отбора материнских пород шунгита определяет состав получаемых порошков: в образцах разнится не только содержание шунгитового углерода, но и качественный и количественный фазовый состав минеральной части, что необходимо учитывать при прогнозировании свойств модифицированных шунгитовым порошком полимерно-битумных вяжущих.

Поскольку главной особенностью шунгита является присутствие в составе рентгеноаморфного углерода, было целесообразно подробно изучить этот компонент природного композиционного материала [116]. Именно с ним связывают уникальные свойства этих горных пород, благодаря которым объясняется широкий спектр его применения.

По результатам ДСК все изученные порошкообразные образцы из шунгита имеют различное положение экзотермического пика, описывающего выгорание шунгитового углерода (рисунок 3.7), что может быть связано не только с его количеством, но и степенью его упорядоченности.

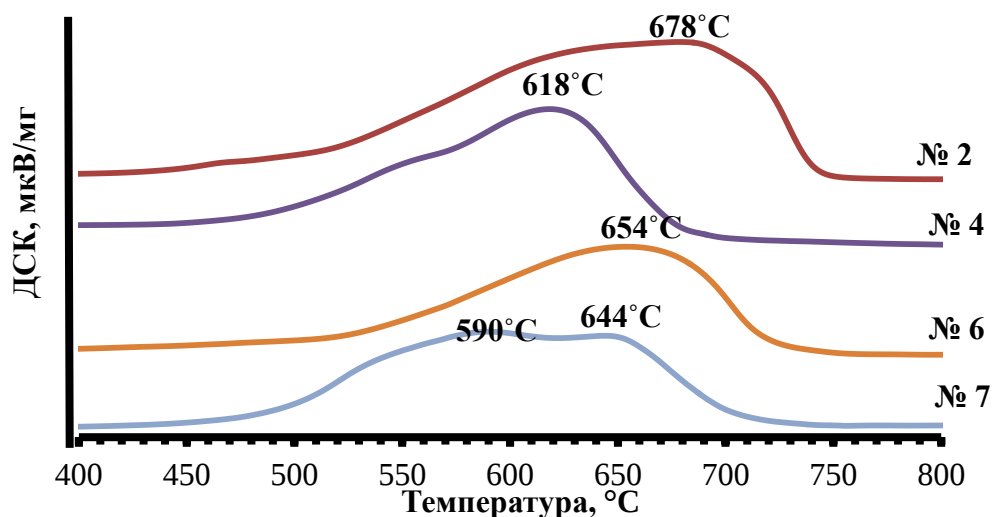


Рисунок 3.7 – Кривые ДСК исследуемых образцов шунгита

(масштаб представления данных по оси ординат одинаков для всех проб)

По данным исследований [183-185], температура выгорания углерода прямо пропорциональна степени упорядоченности его структуры. Для некоторых проб пиковые температуры выгорания углерода близки между собой: пробы из Максово (№1), Шуньги (№2) и Чеболакши (№5) – температуры 686,4°C, 678,5°C и 671,9°C соответственно; пробы из месторождений Тетюгино (№3) и Березовец (№4) – температуры 620,7°C и 618,4°C соответственно; пробы из Зажогоино (№ 6 и 7) – температуры 654,1°C и 643,6°C (второй пик) соответственно. Для пробы №7 характерно наличие явного второго экзотермического пика в районе 589,9°C, что может свидетельствовать о присутствии углерода различной степени упорядоченности. В некоторых образцах (№ 2 и 4) на кривой ДСК (рисунок 3.7) есть перегибы кривой левее основного пика, что также может свидетельствовать о присутствии углерода с меньшей степенью упорядоченности, однако их количество значительно меньше, чем в пробе №7. Таким образом, во многих пробах углерод представляет собой смесь фрагментов с различной степенью упорядоченности, поэтому достаточно затруднительно на основе первичных результатов ДСК-измерения сделать вывод о структурной упорядоченности шунгитового углерода.

Другой важнейшей термографической характеристикой углерода является температура начала экзотермического эффекта (начала выгорания), которая также

характеризует степень упорядоченности углеродных слоев в структуре графитоподобного углерода: чем она ниже, тем менее структурирован углерод [186]. Но даже здесь этот показатель может характеризовать лишь присутствие в том или ином образце наименее структурированного углерода из всей его массы. Исходя из этого, в порошках шунгита месторождений Шуньга (№2), Березовец (№4) и Зажогоино (№7) имеются фрагменты с менее упорядоченной структурой, чем в пробах из Максово (№1) и Зажогоино (№6) (таблица 3.10). В целом, это согласуется с графическими данными ДСК, где в первой серии образцов имеются более-менее заметные перегибы в области 450–600°C (рисунок 3.7).

Для количественной характеристики структуры углерода по данным ДСК на роль усредненного показателя больше подходит удельный диапазон выгорания, рассчитанный путем деления температурного интервала выгорания углерода на его количество (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Показатели термического анализа, косвенно характеризующие структуру углерода

Образец	Содержание углерода по данным ТГ, мас. %	Примерная температура выгорания углерода, °С		Температурный диапазон выгорания, °С ($T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$)	Удельный диапазон выгорания углерода, °С/%	Пиковые температуры выгорания углерода, °С	Значение ДСК на пике выгорания углерода, мкВ/мг	
		начала	завершения				измеренное	пересчитанное для углерода
1	31,9	500	780	280	8,8	686,4	4,8	14,9
2	47,4	430	750	320	6,8	678,5	5,4	11,5
3	40,8	450	720	270	6,6	620,7	8,1	19,9
4	21,5	440	700	260	12,1	618,4	4,8	22,4
5	28,9	480	710	230	8,0	671,9	6,7	23,2
6	32,6	510	750	240	7,4	654,1	4,4	13,6
7	32,3	440	740	300	9,3	589,9; 643,6	4,1	12,8

Чем дольше выгорает 1% углерода, тем более упорядочена его структура. Исходя из этого, наиболее упорядоченным с большим отрывом является образец

№4 (Березовец), а наименее упорядоченными – №3 (Тетюгино), №2 (Шуньга) и №6 (Зажогоино 1). Это в целом неплохо согласуется со значениями функции ДСК на пике выгорания, пересчитанными на углерод, исходя из его содержания в пробе: для образца №4, который содержит углерод с наибольшей степенью упорядоченности, процесс выгорания сопровождается большими тепловыми затратами; в образцах № 2 и 6 – наоборот. Однако и в этом случае есть исключения: в пробах из месторождений Тетюгино (№3) и Чеболакша (№5) 1% углерода выгорает достаточно быстро при большом значении ДСК. Возможно, на скорость термической деструкции углерода, помимо степени структурной упорядоченности, влияют другие факторы: размеры частиц порошка (количество слоев графена и их искривленность), дисперсность самого порошка, однородность и характер взаимодействия с окружающей минеральной матрицей, наличие примесей в самих углеродных структурах и др.

Общеизвестным способом изучения структуры углерода является Рамановская спектроскопия [187, 188]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) порошков шунгита имеют характерный для рентгеноаморфных углеродных материалов вид (рисунке 3.8) [122, 188, 189].

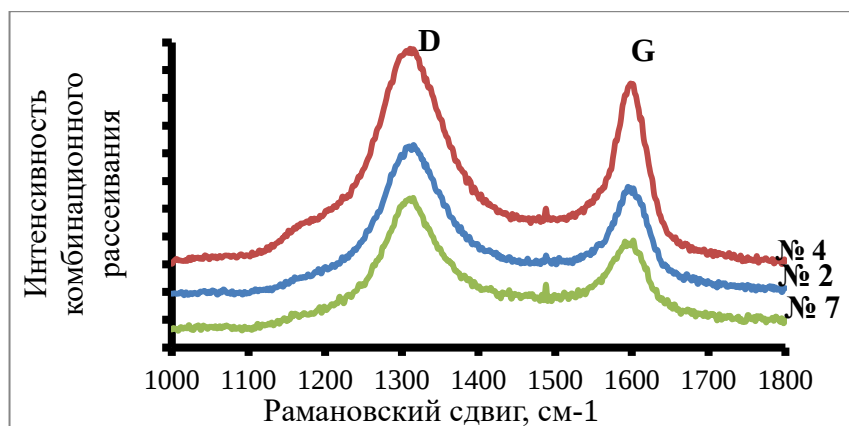


Рисунок 3.8 – Рамановские спектры порошков шунгита различных месторождений

В спектрах видны две основные полосы: полоса G при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и полоса D при $\sim 1310\text{--}1315 \text{ см}^{-1}$.

Полоса G связана с колебаниями атомов углерода в графеновых структурах (sp^2 -связи).

Полосы D связана с дефектностью кристаллической решетки, т.е. разупорядоченностью структуры углерода, в том числе за счет появления различного рода дефектов [190].

Поэтому в качестве основной характеристики для оценки степени упорядоченности структуры различных sp^2 углеродных материалов (оксида графена, стеклоуглерода, шунгита, сажи и др.) используют соотношение интенсивностей D- и G-полос. В настоящем исследовании подобный анализ для шунгитов различных месторождений также был выполнен. Расчет производился по относительной высоте наблюдаемых пиков (за вычетом фона) без разложения контуров на отдельные полосы методом компьютерной декомпозиции. Из полученных результатов и проведенных расчетов (рисунок 3.8, таблица 3.11) видно, что изученные образцы имеют существенные различия по структуре углерода.

Таблица 3.11 – Результаты исследования методом Рамановской спектроскопии

Образец	Линия D FWHM, см^{-1}	Линия G FWHM, см^{-1}	$R=I_D/I_G$
1	93	56	1,49
2	97	59	1,44
3	96	68	1,54
4	107	52	1,19
5	88	51	1,45
6	88	63	1,69
7	92	65	1,62

Так, самый упорядоченный углерод содержится в пробе из месторождения Березовец (№4) (с большим отрывом), самый неупорядоченный характерен для образцов из Зажогоино (№ 6 и 7). Это в целом достаточно хорошо соотносится с результатами ДСК. Кроме того, помимо различий в соотношении интенсивностей, изменяются форма полос и их ширина. Например, в образце №4 можно видеть существенное уширение полосы D и появление плеча к ней в районе $\sim 1150\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ (по разным исследованиям – полоса T [190] или D* [189]), причину возникновения которого объясняют по-разному. В целом, существует определенная зависимость: чем более разупорядочена структура углерода, тем шире линия G. С учетом того, что эта полоса связана с колебаниями атомов углерода в графеновых структурах, можно предположить, что ширина G-полосы

определяется числом слоев графена в турбостратной (неориентированное наложение графеновых слоев) структуре шунгитового углерода. В этом случае, частицы достаточно упорядоченного углерода из образцов №4 (Березовец) и 5 (Чеболакша) несколько меньше, чем в пробах №3 (Тетюгино), 6 и 7 (Зажогино), углерод в которых менее упорядочен (таблица 3.11).

Линия D, по сути, определяет аморфное состояние углерода, а потому связана с дефектностью слоев графена: деформации, интеркалирование примесей в пограничные слои графеновых пачек [122]. Последнее происходит потому, что углерод на краях графеновых слоев имеют свободные валентности, которые могут присоединять такие атомы, как H, Si, Fe, K, N, S, Cl и т.д., либо углеродные атомы, входящие как в отдельные плоские слои, расположенные вне пачек, так и в атомарные цепи. Заполнение промежутков между графеновыми пачками, углеродными цепями и слоями способствует цементированию структуры и формированию турбостратной (неупорядоченной) фазы углерода в шунгите [122, 191]. Эти положения в целом согласуются с результатами определения элементного состава частиц шунгитового углерода (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Элементный состав частиц шунгитового углерода в порошках шунгита, определенный методом (ЭДС)

Компоненты	Содержание, ат.%, в пробе						
	1	2	3	4	5	6	7
C	95,02	90,92	89,33	97,24	93,81	95,44	86,85
O*	4,57	6,45	3,22	2,39	4,46	3,79	7,03
Соотношение O/C	0,048	0,071	0,036	0,024	0,048	0,040	0,081
S	0,10	0,19	0,17	0,25	0,10	0,06	0,05
Cl	–	0,06	0,04	0,12	0,06	0,03	–
Примеси	0,30	2,38	7,23	–	1,56	0,68	6,07

* Количество кислорода в частицах шунгитового углерода рассчитывалось за вычетом в стехиометрической пропорции кислорода, содержащегося в примесях (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO т.д.)

При этом принято допущение, что инородные атомы S и Cl входят в структуру углерода, а примеси в виде SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 т.д. являются составляющими минеральной части шунгита. Количество этих минеральных примесей, вероятно, связано с распределением углерода в объеме шунгитового

порошка: чем больше примесей, тем более однороден порошок по составу. Из таблицы 3.12 видно, что наиболее турбостратный углерод по данным КР в пробах Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) содержит наименьшее количество примесей S и Cl (0,09% и 0,05% соответственно). И, наоборот, в наиболее упорядоченных образцах их количество наибольшее: №4 (Березовец) – 0,37%, №2 (Шуньга) – 0,25%. Эти же пробы имеют самые широкие профили D-полосы на КР-спектрах. Сюда же хорошо ложится достаточно разупорядоченный образец из Тетюгино (№3) – он имеет достаточно широкую полосу D ($\text{FWHM}=96 \text{ см}^{-1}$) при высоком содержании примесей S и Cl в структуре углерода (0,21%).

Можно констатировать, что углерод в составе шунгитов различных месторождений сильно отличается по структуре с точки зрения упорядоченности графеновых слоев, их дефектности и содержания примесей. Этим можно объяснить различную морфологию углеродных фаз на СЭМ-изображениях между менее упорядоченным углеродом в составе проб Зажогинского месторождения (№6 и 7) и более упорядоченным в составе образцов из Максово (№1) и Шуньги (№2) (рисунок 3.9).

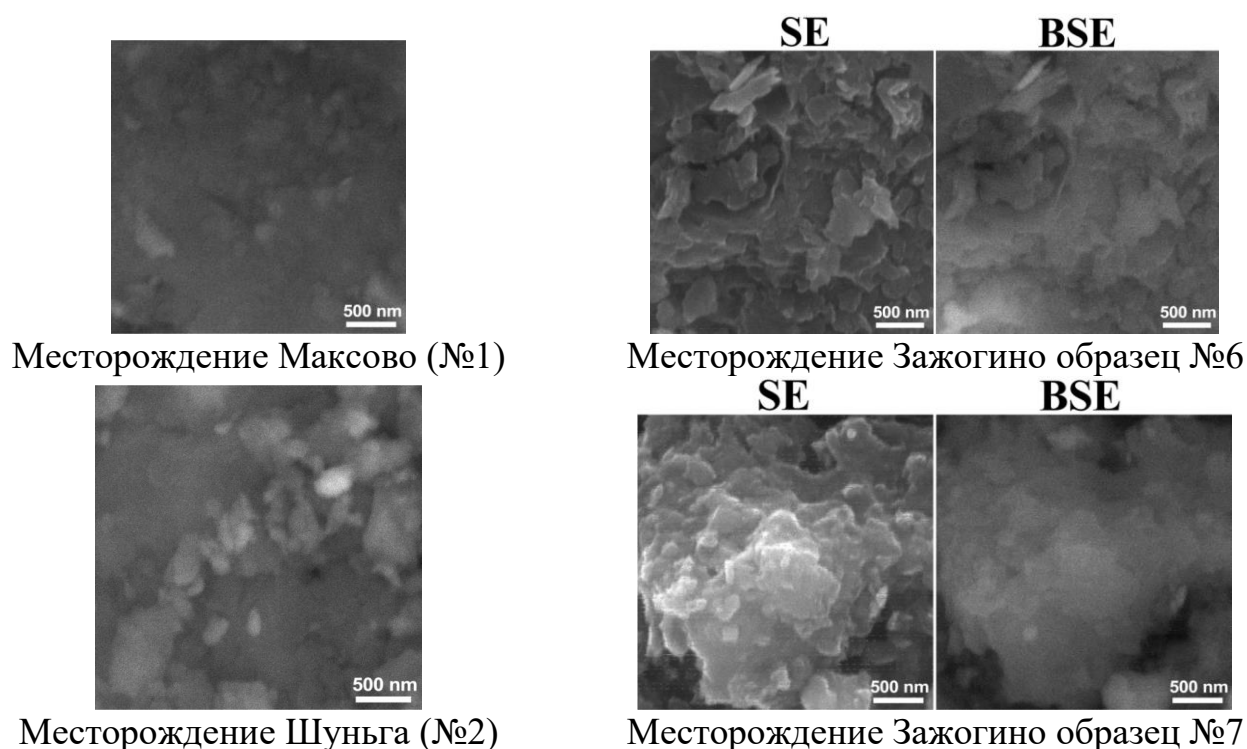


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения частиц углерода в порошках шунгита различных месторождений (для № 1 и 2 представлены BSE-изображения)

Описанные особенности структуры углерода в различных точках географической локализации являются следствием условий формирования углеродистого вещества в ходе процессов карбонизации и графитизации [122]. Известно, что примеси в составе углерода влияют на температуру фазовых переходов: в частности, они способны катализировать термическое разложение [191, 192]. Это неплохо соотносится для проб № 2-4, содержащих наибольшее количество S и Cl. Они же имеют наименьшие температуры начала выгорания углерода и достаточно низкие пиковые температуры экзотермического эффекта (для проб №3 (Тетюгино) и №4 (Березовец)) по данным ДСК (таблица 3.10). Для образцов №1 (Максово) и №6 (Зажогоино) все наоборот. Можно предположить, что интеркалирование примесей в пограничные слои графеновых пачек может не только ускорять деструктивные процессы при нагревании, но и влиять на химическую активность и другие химические свойства углеродсодержащего порошка.

Присутствие кислорода в углеродных частицах определяет наличие некоторого количества оксида графена в общей массе турбостратной структуры. Кислород в структуре шунгитового углерода может входить в состав гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, фенольных и других групп, как и для подобных углеродных материалов (технического углерода, оксида графена, активированного угля) [189, 193, 194]. Тип функциональных групп и их количество может также определять химическую активность порошков. Кроме того, как отмечается в [195], функционализация поверхности частиц графена способна повысить коллоидную стабильность битума, поскольку при введении таких углеродных фаз (графена или восстановленного оксида графена) в жидкую органическую систему напрямую происходит адсорбция агрегатов асфальтенов битума (асфальтены+смолы) на поверхности производных графена (оксиде графена) с образованием агломератов, что приводит к расслоению фаз.

Исходя из изложенного можно предположить, что наибольшее структурирующее влияние при введении исследуемых наполнителей в битум

будут оказывать шунгитовые порошки Зажогинского месторождения, наименьшее – месторождения Шуньга и Тетюгино.

3.2.3 Активность поверхности шунгита

Свойства дисперсных материалов, широко используемых в научных исследованиях, в химической и технологической практике, определяются, в основном, состоянием их поверхности [196].

В настоящее время считается общепризнанным, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого тела [197, 198]. Существует донорно-акцепторная модель строения твердого тела [199], представленная в виде спектра распределения центров адсорбции (РЦА). На шкале РЦА выделены четыре области [200] – Льюисовские основные центры (рКа от – 4 до 0), Бренстедовские кислотные (рКа от 0 до 7) и основные (рКа от 7 до 13) и Льюисовские кислотные (рКа больше 13).

Исследования показали, что самое большое количество активных Бренстедовских центров, оказывающих наибольшее влияние на взаимодействие с битумом [200], содержится на поверхности шунгита месторождения Березовец (№4) и Зажогино (№ 6 и 7), наименьшее – на поверхности образцов месторождения Шуньга (№2) и Чеболакша (№5). Общее количество активных центров имеет аналогичную тенденцию (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Количество активных центров на поверхности исследуемых образцов шунгита

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Основания по Льюису, мг-экв/г	22,02	16,87	20,55	34,98	21,03	19,69	13,72
Основания по Бренстеду, мг-экв/г	40,42	29,98	45,57	12,78	29,85	53,23	57,64
Кислоты по Бренстеду, мг-экв/г	72,01	57,06	64,40	93,14	56,71	88,47	84,36
Сумма активных центров, мг-экв/г	134,45	103,91	130,52	140,90	107,59	161,39	155,72

На рисунке 3.10 приведены спектры распределения активных центров для образцов № 2 и 6 с самой наименьшей и наибольшей суммой активных центров на поверхности.

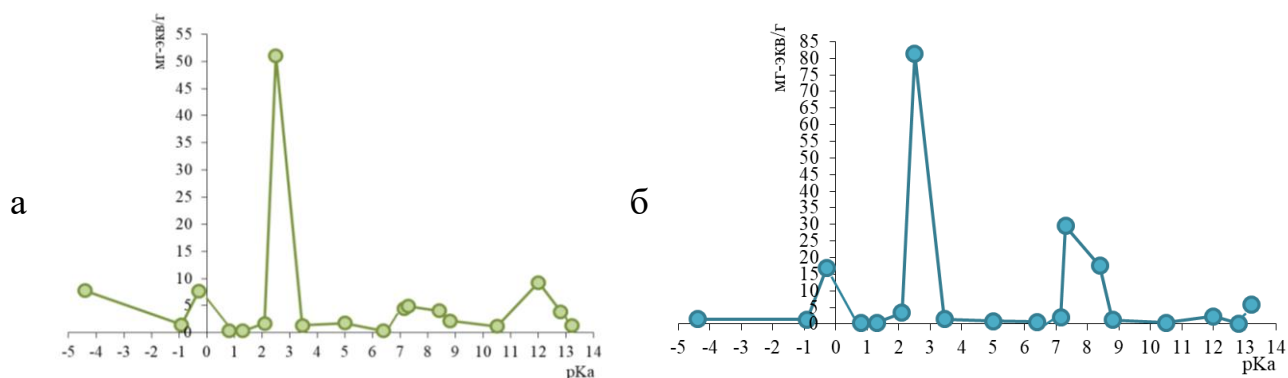


Рисунок 3.10 – Спектры распределения активных центров на поверхности шунгита:

а) – образец №2; б) – образец №6

Адсорбционную способность образцов шунгита определяли также по величине обменной емкости по отношению к ионам кальция. Разность объемов кислоты, пошедшей на титрование насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и раствора после взаимодействия с минеральным материалом, показывает активность поверхности. Обменную емкость определяли для составов № 1, 2, 4, 6 и 7, результаты представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Обменная емкость

Показатель	Номера составов				
	1	2	4	6	7
Концентрация, мг СаО/г	10,36	8,96	11,48	11,76	14,48

По убыванию адсорбционной способности образцы шунгита расположились в следующей последовательности: № 7 и 6 (Зажиго 2 и 1), №4 (Березовец), №1 (Максово) и №2 (Шуньга), что достаточно хорошо коррелирует с количеством активных адсорбционных центров (таблица 3.13).

Дополнительно определяли pH водных вытяжек после контакта с шунгитом. Результаты представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – pH водных вытяжек после контакта с шунгитом

Показатель	Номера составов						
	1	2	3	4	5	6	7
По шкале pH	10,27	9,35	5,64	3,95	3,66	4,44	6,15

Исследования показали, что образцы шунгитов разных месторождений создают среду с разным pH.

В таблице 3.16 представлены показатели гидрофобности образцов шунгита.

Таблица 3.16 – Гидрофобность образцов шунгита

Показатель	Номера составов				
	1	2	4	6	7
Гидрофобность	11,8	8,4	12,1	14,5	27,4

По убыванию гидрофобности образцы шунгита расположились в следующей последовательности: № 7 и 6 (Загогино 2 и 1), №4 (Березовец), №1 (Максово) и №2 (Шуньга). Наибольшей гидрофобностью обладают образцы месторождения Загогино, что должно положительно отразиться на взаимодействии с органическим вяжущим.

Принимая во внимание отличительные особенности состава и активности поверхности шунгита закономерно предположить, что его введение в качестве модификатора ПБВ должно по-разному отразиться на структурировании битумной матрицы в присутствии полимера, улучшая характеристики вяжущего.

3.3 Влияние шунгита на свойства полимерно-битумного вяжущего

В данном разделе приведены результаты исследований полимерно-битумных вяжущих, модифицированных тонкодисперсными порошками шунгита различных происхождений Карелии [115].

Апробированы две технологии введения шунгита в состав ПБВ.

I. Непосредственное введение тонкодисперсного шунгита в состав ПБВ (пункт 3.3.1);

II. Введение полимерной композиции, наполненной шунгитом, в битум (пункт 3.3.2).

Обе технологии оказались эффективными, т.к. удалось получить однородное вяжущее с улучшенными характеристиками.

3.3.1 Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное тонкодисперсным шунгитом

Приготовление базового ПБВ осуществлялось по традиционной технологии в лабораторных условиях с помощью мешалки Silverson L5T. Готовился концентрированный раствор полимера СБС и пластификатора Унипласт, затем добавлялся битум и производилось перемешивание при температуре 160 °С до получения однородной смеси.

Для исследования ПБВ, модифицированного шунгитом, был произведен подбор состава базового ПБВ и определено рациональное содержание наполнителя в вяжущем.

Подбор соотношения компонентов ПБВ (полимера и пластификатора), проводился с применением метода математического планирования эксперимента. За функции отклика были приняты показатели эластичности вяжущих и интервал пластичности. Условия планирования эксперимента представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Условия планирования эксперимента

№	Кодир. Вид	Натуральный вид	Диапазон варьирования			Шаг варьирования
			-1	0	1	
1	X1	Содержание полимера, %	3	3,5	4	0,5
2	X2	Содержание пластификатора, %	1	1,5	2	0,5

По экспериментальным данным была построена математическая модель, решение которой позволило выявить рациональное соотношение полимера и пластификатора (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Матрица планирования эксперимента

Точки плана	Факторы			
	кодированные		Натуральные	
	X1	X2	X1	X2
1	1	1	4	2
2	1	0	4	1,5
3	1	-1	4	1
4	0	1	3,5	2
5	0	0	3,5	1,5
6	0	-1	3,5	1
7	-1	1	3	2
8	-1	0	3	1,5
9	-1	-1	3	1

Результаты определения экспериментальных и расчетных значений функций отклика представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Значения функций отклика

Точки плана	Функции отклика	
	Эластичность, %	Интервал пластичности
1	87	84,0
2	87	83,6
3	85	75,4
4	87	81,7
5	88	84,9
6	87	82,1
7	84	75,0
8	86	82,1
9	87	84,7

Определение коэффициентов уравнений регрессии и построение графических зависимостей при подборе процентного соотношения компонентов ПБВ производились с помощью программы Dualfactor.

Уравнения регрессии в натуральных значениях факторов имеют следующий вид:

– уравнение по эластичности (формула 3.2):

$$y = 39,47222222 + 30,50000000 * X_1 + -7,833333333 * X_2 + -5,333333333 * X_1^2 * X_2 + 5,000000000 * X_1 * X_2 + -3,333333333 * X_1 * X_2^2, \quad (3.2)$$

– уравнение по интервалу пластичности (формула 3.3):

$$y = 50,00833333 + 31,75000000 * X_1 + -27,95000000 * X_2 + -8,400000000 * X_1^2 * X_2 + 18,000000000 * X_1 * X_2 + -12,200000000 * X_1 * X_2^2, \quad (3.3)$$

Полученные зависимости представлены в графическом виде на рисунках 3.11 и 3.12.

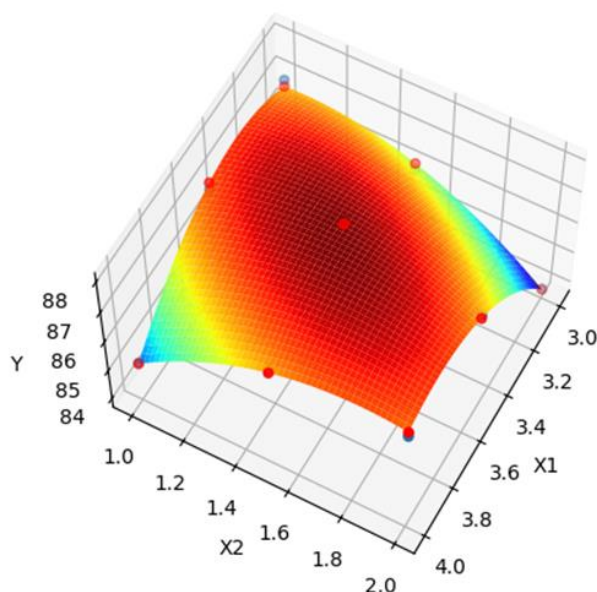


Рисунок 3.11 – Зависимость эластичности ПБВ от содержания полимера и пластификатора

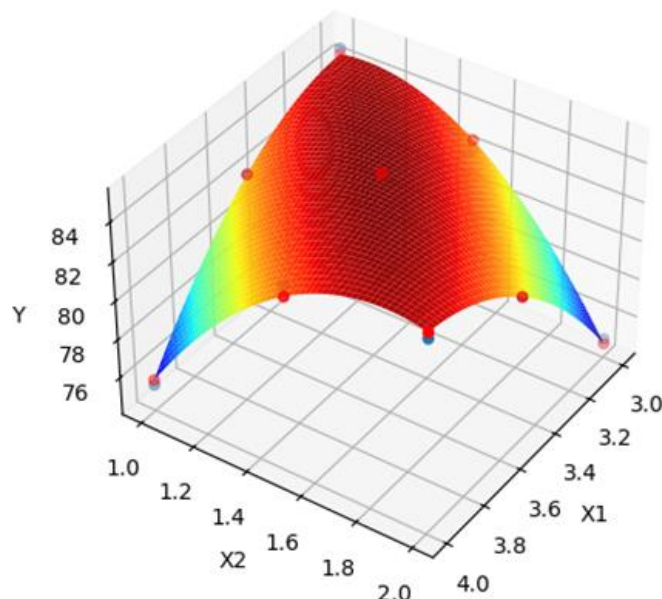


Рисунок 3.12 – Зависимость интервала пластичности ПБВ от содержания полимера и пластификатора

По уравнениям регрессии установлены оптимальные концентрации содержания полимера и пластификатора в составе ПБВ, которые составляют 3,5% СБС и 1,5% Унипласта. Полученный состав был принят за базовый и использовался для подбора рационального содержания в нем модификатора – шунгита.

Для получения ПБВ, модифицированного шунгитом, была разработана технология [201], обеспечивающая гомогенность вяжущего: на основе базового вяжущего предварительно готовили полимерно-битумное вяжущее, содержащее

25-50% шунгита по отношению к массе ПБВ, для чего ПБВ разогревали до температуры 160°C, вводили в эту массу шунгит, затем смесь перемешивали со скоростью 2500 об/мин в течение 5 минут. После этого, в полученную композицию вводили остальное ПБВ до достижения в нем требуемых значений концентрации шунгита и перемешивали при температуре 160°C, сначала с высокой скоростью (6500-7000 об/мин) в течение 15 минут, затем скорость снижали до 800 об/мин и перемешивали ещё в течение 5 минут. Однородность модифицированного ПБВ определяли визуально с помощью стеклянной палочки.

При подборе процентного содержания шунгита в составе ПБВ в качестве критерия оценки были выбраны пенетрация и эластичность полученных вяжущих. Результаты проведенных испытаний для образца № 6 (Загогино), как одного из наиболее активных, отражены на рисунке 3.13. Для других образцов получены аналогичные зависимости.

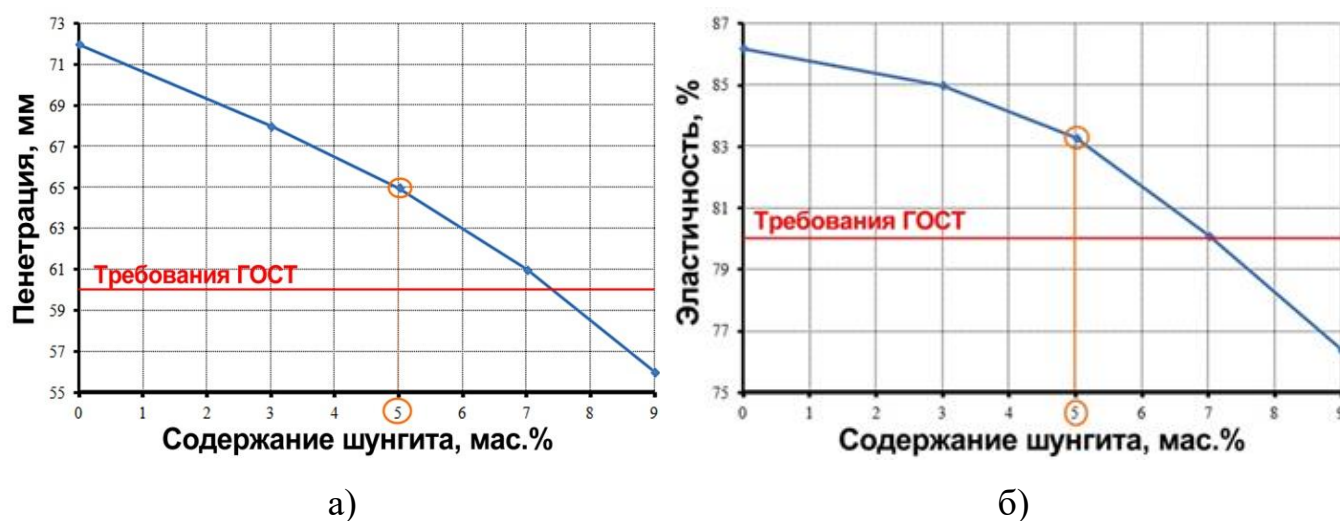


Рисунок 3.13 – Изменение свойств ПБВ в зависимости от содержания шунгита:

а) пенетрации при 25°C; б) эластичности при 25°C

Из рисунка видно, что рациональное содержание шунгита составляет 5%, поскольку при дальнейшем увеличении количества наполнителя происходит значительное изменение характеристик ПБВ, что заметно по перегибу на кривых, а уже при 7%-ном содержании шунгита значения исследуемых показателей вяжущего находятся на границе требований ГОСТ Р 52056-2003. Кроме того, увеличение вязкости ПБВ нежелательно, т.к. для его размягчения потребуется

довольно высокая температура нагрева, и такое вяжущее будет сложно использовать для приготовления асфальтобетонной смеси на заводе.

Исследование методом микроскопии структуры исходного и модифицированного шунгитом (образец №6 – Зажогино) ПБВ показало, что при введении наполнителя образуется более тонкодисперсная однородная структура (рисунок 3.14).

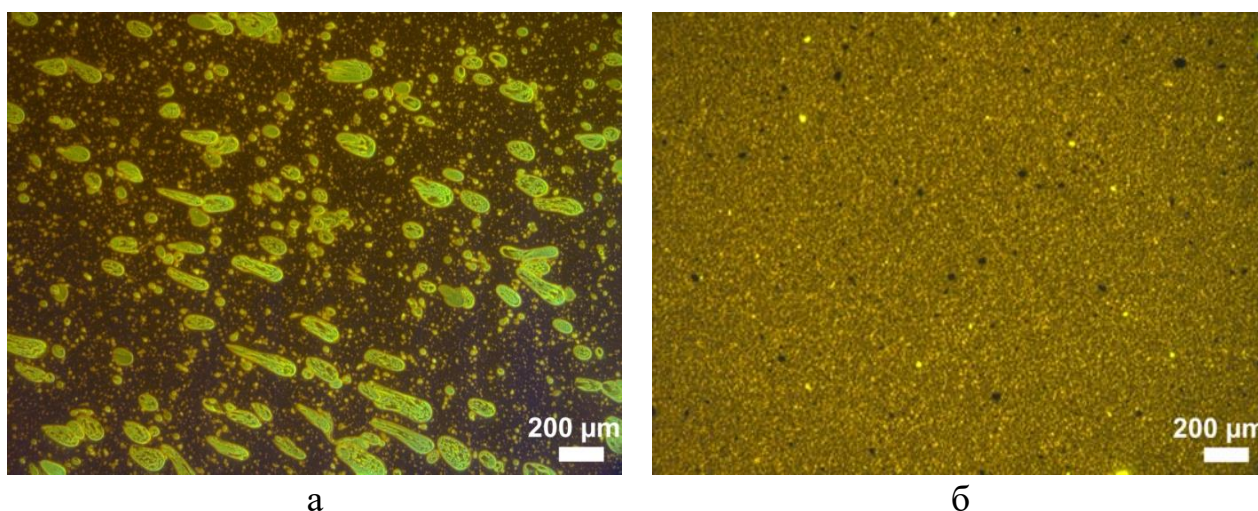


Рисунок 3.14 – Микрофотографии структуры вяжущих
а) исходного ПБВ; б) ПБВ, модифицированное шунгитом

Это согласуется с результатами работы [202], в которой указано, что введение порошка в полимерные матрицы различной полярности приводит к увеличению однородности распределения наполнителя в полимере и к формированию однородной структуры полимера, что сказывается на увеличении физико-механических и специальных свойств композиций.

Причиной повышения дисперсности структуры ПБВ, по-видимому, является разделение частиц полимера на более мелкие за счет механического воздействия шунгита при перемешивании и формирование новой, более равномерной пространственной структурной сетки. Закономерно предположить, что одновременно происходит повышение реакционной способности полимера за счет образования макрорадикалов и новых активных функциональных групп на его поверхности, а также увеличения межфазной границы с наполнителем, приводящее к улучшению его взаимодействия с шунгитовым порошком, что

должно положительно отразиться на физико-химических характеристиках модифицированного ПБВ.

Исследованы семь составов ПБВ, номера которых совпадают с номерами месторождений. Под номером 0 - немодифицированное ПБВ. Результаты физико-химических характеристик представлены в таблице 3.20. Анализ полученных данных позволяет заключить, что введение шунгита изменяет свойства ПБВ в положительную сторону, причем, наполнители разных месторождений по-разному влияют на характеристики.

Таблица 3.20 – Физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом

Номера составов	Пенетрация, мм		Температура размягчения, °C	Растяжимость, мм		Эластичность, %		Температура хрупкости, °C	Максимальное усилие при разрыве, Н
	при 25°C	при 0°C		при 25°C	при 0°C	при 25°C	при 0°C		
0	74	39	62,2	68,8	15,7	88,7	75,1	-21	1,57
1	66	35	67,2	65,7	14,8	86,1	73,7	-23	1,96
2	69	37	64,4	67,2	15,3	86,5	74,3	-22	1,89
3	67	36	65,3	66,4	15,4	86,6	74,3	-22	1,92
4	65	35	67,6	65,3	14,8	85,7	73,1	-23	1,96
5	68	36	64,1	67,9	15,0	86,7	74,7	-23	1,87
6	65	35	69,4	64,6	14,7	85,4	72,5	-23	2,01
7	64	34	69,1	64,2	14,7	84,8	71,9	-23	2,07
ГОСТ ПБВ 60	60	32	54	25	11	80	70	-20	-

Анализ полученных данных позволяет заключить, что введение шунгита изменяет свойства ПБВ: заметно повышается условная вязкость (на 6,76-13,52%) и температура размягчения (на 3,05-11,57%) (рисунок 3.15), в меньшей степени изменяются показатели температуры хрупкости (на 1-2°C), а также растяжимость

(при 25°С и при 0 °С) и эластичности (при 25°С и при 0°С). Причем, наполнители разных месторождений по-разному влияют на характеристики ПБВ.

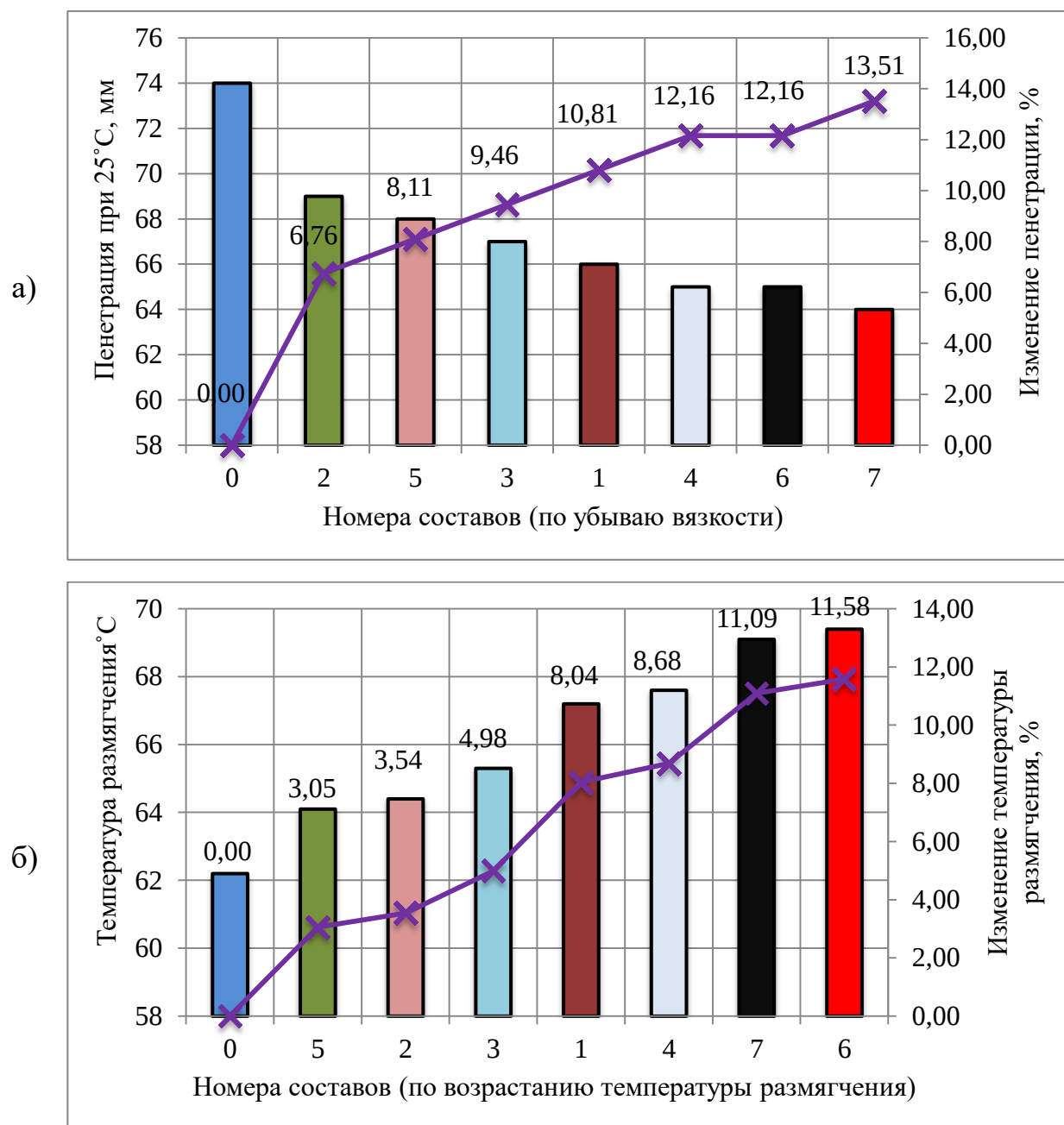


Рисунок 3.15 – Изменение пенетрации (а) и температуры размягчения (б)

Наибольшее снижение пенетрации и повышение температуры размягчения зафиксировано для образцов шунгита месторождений Зажогоино 2 и 1 (№ 7 и 6), Березовец (№4), Максово (№1), далее по убыванию: Тетюгино (№3), Чеболакша (№5), Шуньга (№2). Повышение температуры размягчения положительно отразится на теплоустойчивости асфальтобетона и его деформативных характеристиках.

Одной из ключевых характеристик битумного вяжущего является его динамическая вязкость. Этот показатель влияет на энергетические затраты при перекачивании ПБВ по трубопроводам, а также на режимы перемешивания и уплотнения асфальтобетонной смеси.

На рисунке 3.16 предоставлены результаты определения динамической вязкости в диапазоне температур от 165 до 100 °С для образцов ПБВ, наполненных шунгитом разных месторождений.

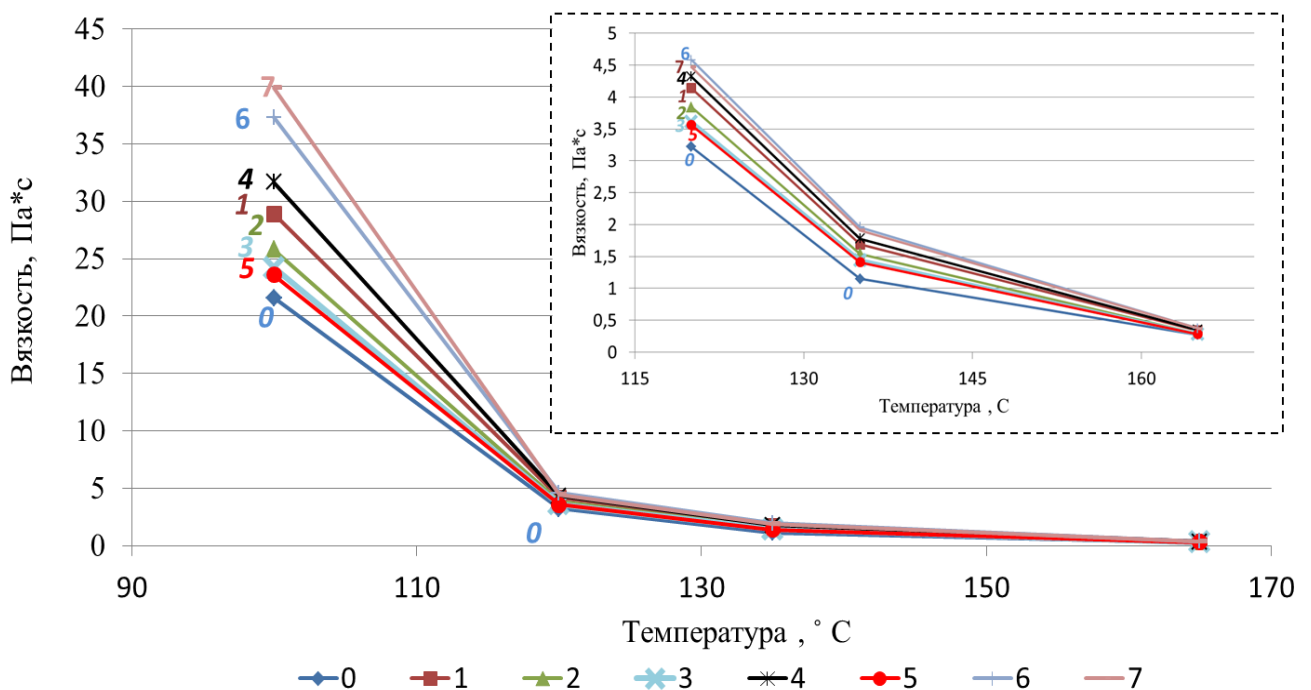


Рисунок 3.16 – Динамическая вязкость исследуемых составов

Из результатов видно, что при технологической температуре (165 °С) вязкость модифицированных ПБВ незначительно отличается от вязкости исходного, поэтому введение шунгита не окажет отрицательного влияния на процессы перекачивания вяжущего и перемешивания его с минеральными материалами. При снижении температуры динамическая вязкость модифицированных ПБВ увеличивается, особенно для образцов 7, 6, 1, 4, что должно положительно отразиться на прочности, теплостойкости, сдвигоустойчивости асфальтобетонного покрытия.

Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений исследована также по изменению максимального усилия при

растяжении вяжущего на дуктилометре, характеризующего когезионную прочность вяжущего (рисунок 3.17).

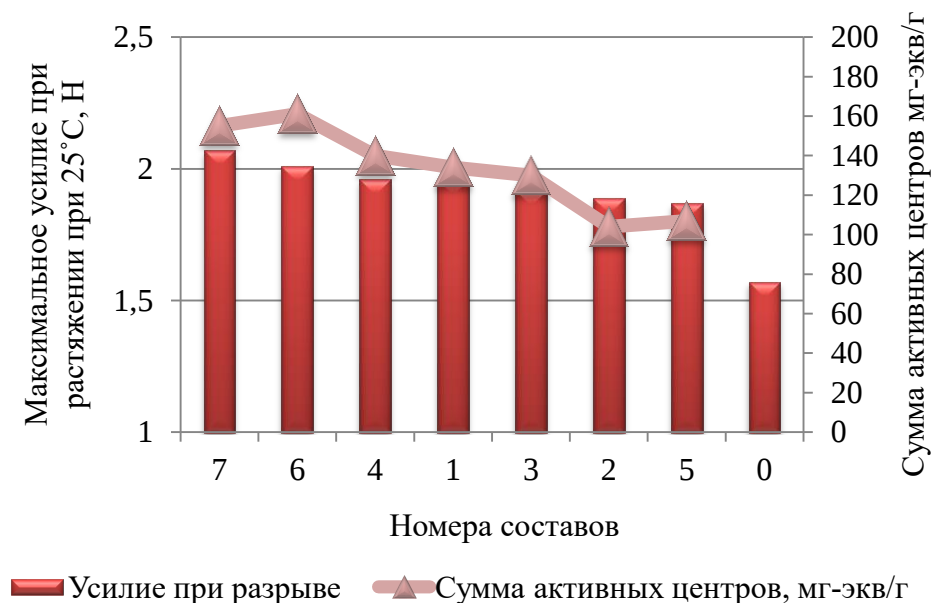


Рисунок 3.17 – Максимальное усилие при растяжении при 25°C

Из представленных результатов видно, что при использовании шунгита в составе ПБВ когезионная прочность возрастает на 19,10-31,84%. Наибольшей структурирующей способностью обладают образцы шунгита месторождений Зажогоино (№ 6 и 7), содержащего на поверхности наибольшее количество активных адсорбционных центров и менее упорядоченный углерод. Наблюдается корреляция между максимальным усилием при разрыве модифицированных ПБВ и количеством активных адсорбционных центров на поверхности шунгита. Показатель когезионной прочности модифицированного ПБВ по сравнению с исходным для состава №7 увеличился на 31.84%. Увеличение данного показателя позволит обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия.

Проведено дополнительное исследование структурирующей роли тонкодисперсного шунгита методом конической пластометрии, который основан на кинетике погружения острого конуса в исследуемое ПБВ под действием постоянной нагрузки (рисунок 3.18).

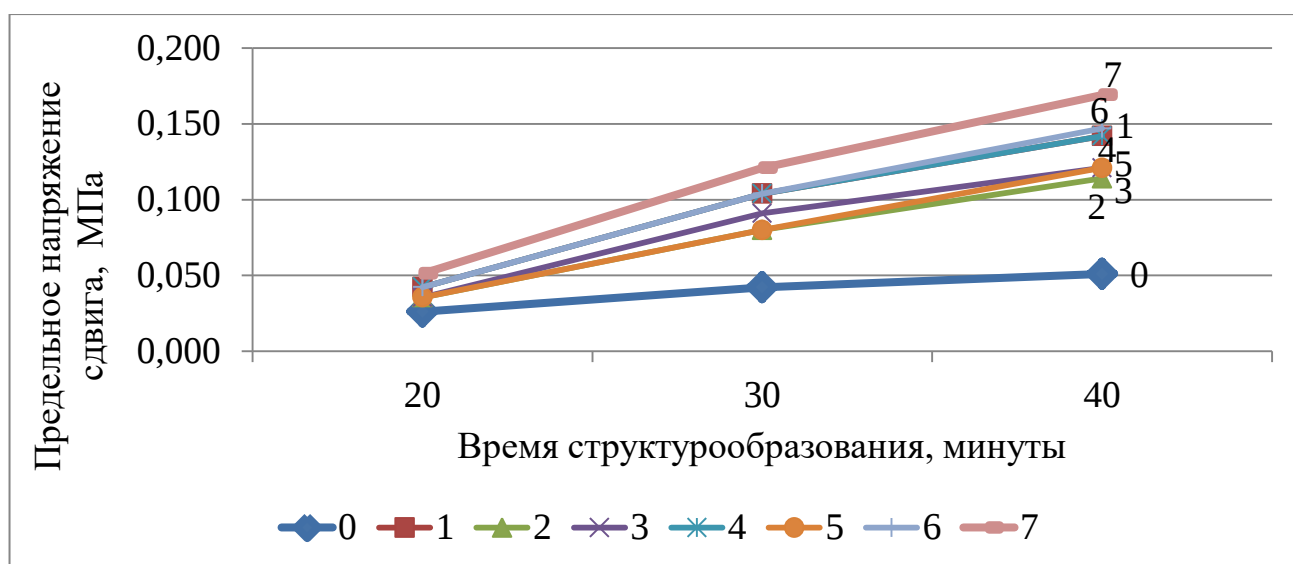


Рисунок 3.18 – Изменение предельного напряжения сдвига ПБВ, модифицированного тонкодисперсным шунгитом в зависимости от времени структурирования

Анализируя результаты, представленные на рисунке 3.18, можно сделать вывод, что наибольшей структурирующей способностью, как и следовало ожидать, обладают образцы шунгита № 6 и 7 Забогинского месторождения, далее, по убывающей, следуют образцы № 4, 1, 2, 3.

3.3.2 Полимерно-битумное вяжущее на основе полимерной композиции, наполненной шунгитом

В связи с тем, что на асфальтобетонных заводах не всегда есть возможность производства ПБВ, модифицированного тонкодисперсным порошком, представляла интерес разработки состава и технологии приготовления композиции, состоящей из полимера, пластификатора и шунгита, который можно ввести в битум на асфальтобетонном заводе.

На кафедре технологии переработки пластмасс и композитов МИРЭА-РТУ на основе матрицы, состоящей из полимера СБС и пластификатора Унипласт были приготовлены композиции, наполненные шунгитом, при соотношении

(полимер + пластификатор) / порошок шунгита Зажогинского месторождения (№6), равном 100/100 и 100/125. Составы были подобраны таким образом, чтобы при введении композиции в битум содержание полимера и пластификатора в составах соответствовало их рациональным концентрациям, установленным в предыдущих исследованиях, т. е. 3,5% СБС и 1,5% Унипласта. Полученные составы композиций (СБС+Унипласт)/шунгит представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Процентное соотношение компонентов исследуемых композиций

Компоненты	Содержание, масс. частей	
	100/100	100/125
Полимер	35	35
Пластификатор	15	15
Шунгит	50	62,5

Приготовление ПБВ на основе композиции (СБС+Унипласт)/шунгит осуществлялось с помощью лабораторной мешалки Silverson L5T следующим образом: в емкость с обезвоженным и разогретым до температуры 120°C битумом при перемешивании вводили измельченную композицию, после чего проводили перемешивание смеси со скоростью 6000 об/мин с постепенным увеличением температуры до 160°C в течение 2,5-3 часов. После этого смесь помещали в сушильный шкаф на 1 час при температуре 160°C для дальнейшего созревания. Однородность ПБВ определяли визуально с помощью стеклянной палочки.

Как и следовало ожидать, при введении композиции (СБС+Унипласт)/шунгит в битум, из-за наличия шунгита в составе полимера, увеличиваются шансы получения наиболее однородного тонкодисперсного состава, т.к. разрывается сшитая структура термоэластопласта за счет трения друг о друга твердых частичек во всем объеме смеси. Результаты подтверждаются микроснимками, изображенными на рисунке 3.19.

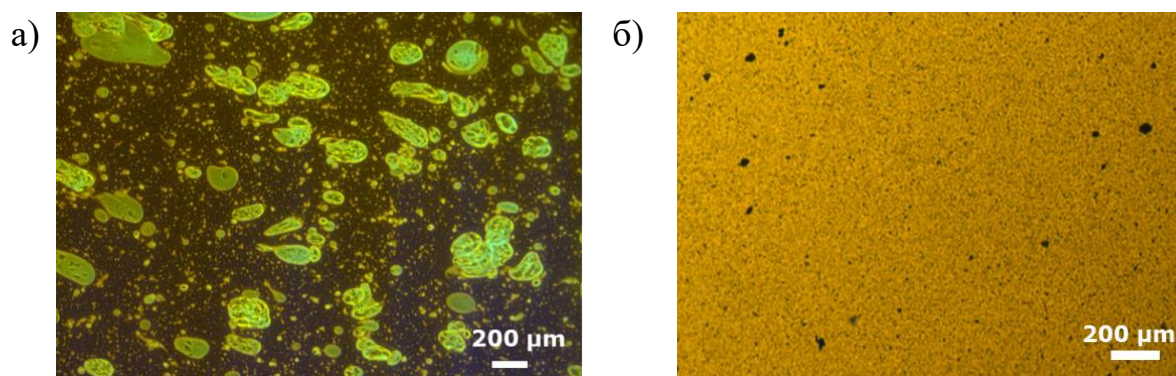


Рисунок 3.19 – Микроснимки исследуемых ПБВ

а) контрольное ПБВ; б) битум, модифицированный композицией

На основе полученных композиций при соотношении (СБС+Унипласт)/шунгит, равном 100/100 и 100/125, для дальнейших исследований готовили образцы полимерно-битумных вяжущих, составы которых приведены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Исследуемые составы ПБВ

№ состава	Соотношение (СБС+Унипласт)	Содержание битума, %	Содержание полимера, %	Содержание пластификатора, %	Содержание шунгита, %
	шунгит				
1	-	100	-	-	-
2	-	95	3,5	1,5	-
3	100/100	90	3,5	1,5	5,0
4	100/125	88,75	3,5	1,5	6,25

Следует отметить, что количество шунгита в составах вяжущего № 3 и 4 намного выше, чем термоэластопласта.

Результаты проведенных исследований физико-химических свойств модифицированного вяжущего представлены на рисунке 3.20.

Из полученных данных видно, что образцы удовлетворяют требованиям ГОСТ к ПБВ 60, т.к. пенетрация при 25°C полученных ПБВ составляет от 59 до 78, поэтому все характеристики исследуемых модифицированных вяжущих (составы № 2-4) сравнивались именно с показателями для ПБВ 60.

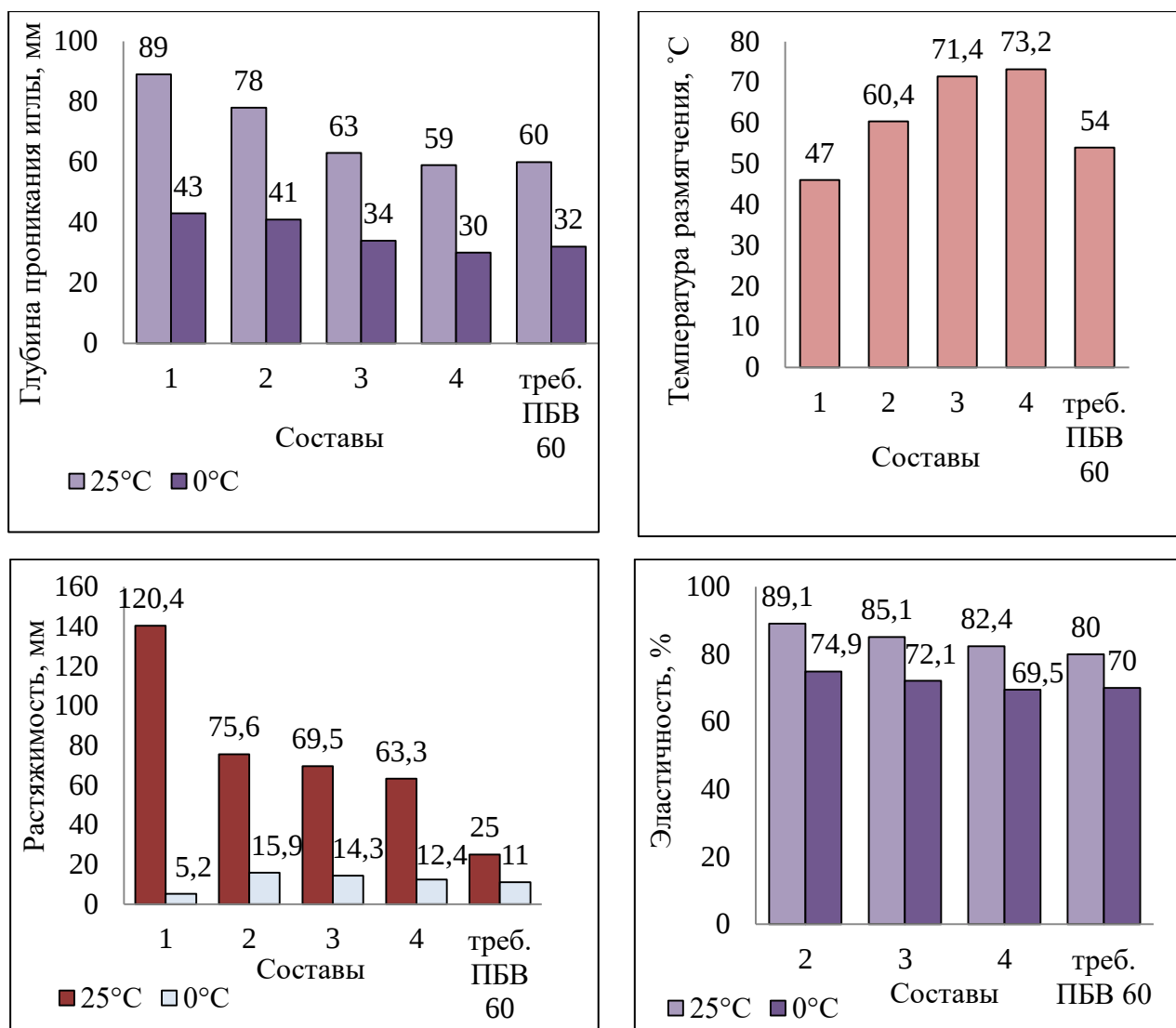


Рисунок 3.20 – Влияние полимера и композиции на ключевые характеристики полимерно-битумного вяжущего

Результаты исследований, представленные на рисунке 3.20, свидетельствуют о том, что при увеличении количества шунгита в составе композиции, повышается вязкость и температура размягчения ПБВ, несколько снижаются показатели растяжимости и эластичности вяжущего, но они превышают требования ГОСТ Р 52056-2003.

Предыдущие исследования были проведены на полимере KTR-401 Корейского производства. Из литературных данных [47, 91] известно, что полимеры класса термоэластопластов различных зарубежных и отечественных производителей незначительно отличаются по своему положительному влиянию на свойства полимерно-битумных вяжущих. В связи с этим, было проведено

сравнение результатов испытания модифицированных ПБВ, приготовленных на импортном и отечественном полимере (СБС Л 30-01 А). Результаты исследований, приведенные в таблице 3.23, свидетельствуют о том, что ПБВ с применением СБС Л 30-01 незначительно уступает импортному аналогу. Кроме того, при введении тонкодисперсного шунгита в оба образца ПБВ, наблюдается одинаковая тенденция улучшения свойств вяжущего. Таким образом, эффективность влияния шунгита не зависит от производителя используемого полимера. Представляло значительный интерес сравнение характеристик ПБВ, полученных по двум технологиям введения шунгита.

Таблица 3.23 – Результаты исследования модифицированных ПБВ, приготовленных на импортном и отечественном полимере, по разным технологиям модифицирования

Показатели	СБС Л 30-01А		КТР-401					
	Непосредственное введение шунгита в состав ПБВ					Введение полимерно-шунгитовой композиции в битум		
	исх.	ПБВ+ шунгит 5 %	исх.	ПБВ+ шунгит 5 %	Изм. в %	исх.	Битум + композиция 100/100	Изм. в %
Пенетрация при 25°С, мм	77	69	74	65	12,17	78	63	19,23
Пенетрация при 0°С, мм	41	38	39	35	10,26	41	34	17,07
Температура размягчения, °С	61,4	67,4	62,2	69,4	11,57	60,4	71,4	18,21
Усилие при разрыве (Н)	1,51	1,82	1,57	2,01	28,02	1,65	2,47	49,69
Растяжимость при 25°С, мм	69,1	63,6	68,8	64,6	6,11	75,6	69,5	8,07
Эластичность при 25°С, %	86,3	81,6	88,7	85,4	3,73	89,1	85,1	4,49
Растяжимость при 0°С, мм	13,0	11,6	15,7	14,7	6,37	15,9	14,3	10,07
Эластичность при 0°С, %	74,7	70,8	75,1	72,5	3,47	74,9	72,1	3,74
Температура хрупкости, °С	-21	-22	-21	-23	9,52	-22	-24	9,09

Установлено, что изменение исследуемых показателей ПБВ, полученных с использованием этих технологий, идентичны. Однако введение порошкообразного шунгитового наполнителя в составе композиции более эффективно. Так, повышение вязкости и температуры размягчения составило 19,23 и 18,21 %. Тогда как при непосредственном введении шунгита в ПБВ 12,17 и 11,57% соответственно. Особенно технология приготовления ПБВ отразилась на увеличении его когезионной прочности. При введении шунгита через композицию максимальное усилие при разрыве возросло на 49,69% для состава 100/100, тогда как использование такого же количества шунгитового порошка при его добавлении в ПБВ, увеличение исследуемого показателя составило 28,02%. Различия подтверждаются микроскопическими исследованиями структуры модифицированных ПБВ (рисунок 3.21).

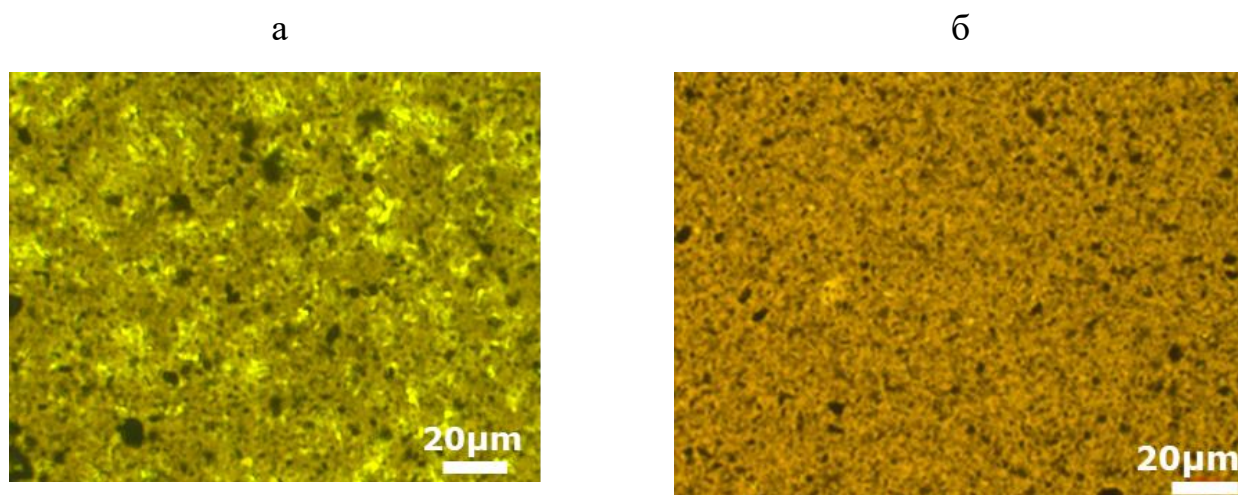


Рисунок 3.21 – Микроснимки исследуемых ПБВ

а) ПБВ, модифицированное шунгитом; б) битум, модифицированный композицией (СБС+Унипласт) / шунгит

При использовании технологии с предварительным приготовлением композиции образуется более тонкодисперсная структура, что приводит к большему структурированию вяжущего. Это связано, по-видимому, с несколько разными механизмами распределения шунгита в полимерной матрице. При непосредственном введении шунгита в состав ПБВ сначала создавалась концентрированная суспензия шунгита в вяжущем, поскольку именно

в концентрированной системе происходит его более равномерное распределение и диспергирование полимера за счет трения. При последующем разбавлении этой дисперсии базовым ПБВ, в готовом модифицированном продукте могут оказаться более крупные частицы полимера (рисунок 3.21 а).

При приготовлении модифицированного вяжущего на основе полимерно-шунгитовой композиции, за счет трения вальцев, шунгит оказывается завальцованным в полимерно-пластифицированную смесь, т.е. расплавленный полимер равномерно диспергируется и вместе с шунгитом распределяется во всем объеме модифицированного вяжущего (рисунок 3.21 б).

Поскольку ПБВ недостаточно седиментационно устойчивы, исследовали влияние шунгита на расслаиваемость вяжущего. Для этого выдерживали образцы при температуре 135°C в течение 24 часов в стеклянных тубах высотой 30 см, затем отбирали пробы из верхней и нижней части тубы и определяли изменение температуры размягчения и пенетрации (таблица 3.24).

Таблица 3.24 – Стабильность исходного и модифицированного ПБВ

Наименование показателя	Область отбора пробы			
	верх		низ	
	ПБВ	ПБВ+ шунгит	ПБВ	ПБВ+ шунгит
Температура размягчения, °C	66	70	58	67
Пенетрация при температуре 25°C, 0,1 мм	71	67	79	70

Исходя из результатов, можно сделать вывод, что введение шунгита способствует повышению стабильности ПБВ из-за формирования связнодисперсной структуры.

Следующим этапом исследований явилось изучение возможности замены части полимера за счет использования шунгита, по сравнению с составами без него. Для этого изучалось влияние полимер-шунгитовых композиций с меньшим содержанием полимера, а соответственно, и пластификатора при наполнении шунгитом в соотношении 100/100, 100/125 и 100/150 на физико-химические свойства битумного вяжущего. Составы, представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Исследуемые составы полимерно-битумных вяжущих

Содержание СБС, %	3,50			3,15			
Содержание Унипласта, %	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4
Содержание шунгита, %	0	5,00	6,25	0	4,55	5,70	6,82
Наименование композиции	исходное	100/100	100/125	исходное	100/100	100/125	100/150

Результаты исследования приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Физико-химические свойства исследуемых составов

Показатели	Треб. ПБВ 60	3,5 %СБС			3,15% СБС			
		исходное	100/100	100/125	исходное	100/100	100/125	100/150
Пенетрация при 25°С, мм	60	78	63	59	86	73	69	64
Пенетрация при 0°С, мм	32	41	34	30	44	38	35	31
Температура размягчения, °С	54	60,4	71,4	73,2	57,8	67,2	69,4	71,7
Максимальное усилие при разрыве (Н)	-	1,65	2,47	2,91	1,62	2,36	2,75	3,17
Растяжимость при 25°С, мм	25	75,6	69,5	63,3	83,5	77,9	72,4	66,7
Эластичность при 25°С, %	80	89,1	85,1	82,4	87,3	82,9	80,8	79,2
Растяжимость при 0°С, мм	11	15,9	14,3	12,4	15,2	13,8	11,7	10,4
Эластичность при 0°С, %	70	74,9	72,1	69,5	74,4	71,5	70,3	65,8
Температура хрупкости °С,	-20	-22	-24	-24	-21	-23	-23	-22

Результаты исследования, представленные в таблице 3.26, свидетельствуют о том, что при использовании композиции с соотношением (СБС+Унипласт)/Шунгит, равном 100/125, можно уменьшить количество полимера с 3,5 до 3,15 %, т. е. на 10%. Дальнейшее увеличение количества шунгита до соотношения 100/150 не позволяет получить вяжущее, удовлетворяющее требование ГОСТ к ПБВ 60.

3.4 Взаимосвязь особенностей состава шунгита, свойств его поверхности и структуры углерода с процессами структурирования и характеристиками модифицированного ПБВ

В разделе 3.2 установлены особенности состава шунгита разных месторождений, структуры шунгитового углерода и состояния поверхности образцов. Закономерно предположить, что эти особенности повлияют на физические свойства получаемых порошков.

Так как материалы обладают большой площадью поверхности, в первую очередь наличие шунгитового углерода скажется на величине удельной поверхности, измеренной методом БЭТ. Поскольку графитоподобные структуры очень малы, то чем больше шунгитового углерода содержится в материале (таблица 3.9), тем больше показатели площади поверхности (рисунок 3.22).



Рисунок 3.22 – Влияние содержания углерода в составе шунгита на его удельную поверхность

Однако для образцов месторождения Максово (№1) и Зажогоино (№ 6 и 7), содержащих примерно одинаковое количество углерода (~32 мас.%) удельная поверхность практически линейно возрастает по мере снижения степени упорядоченности углерода. Удельная поверхность по БЭТ достаточно хорошо коррелирует с соотношением интенсивностей основных линий Рамановских

спектров для всех исследованных образцов в случае линейного приближения ($R^2=0,8398$) (рисунок 3.23).

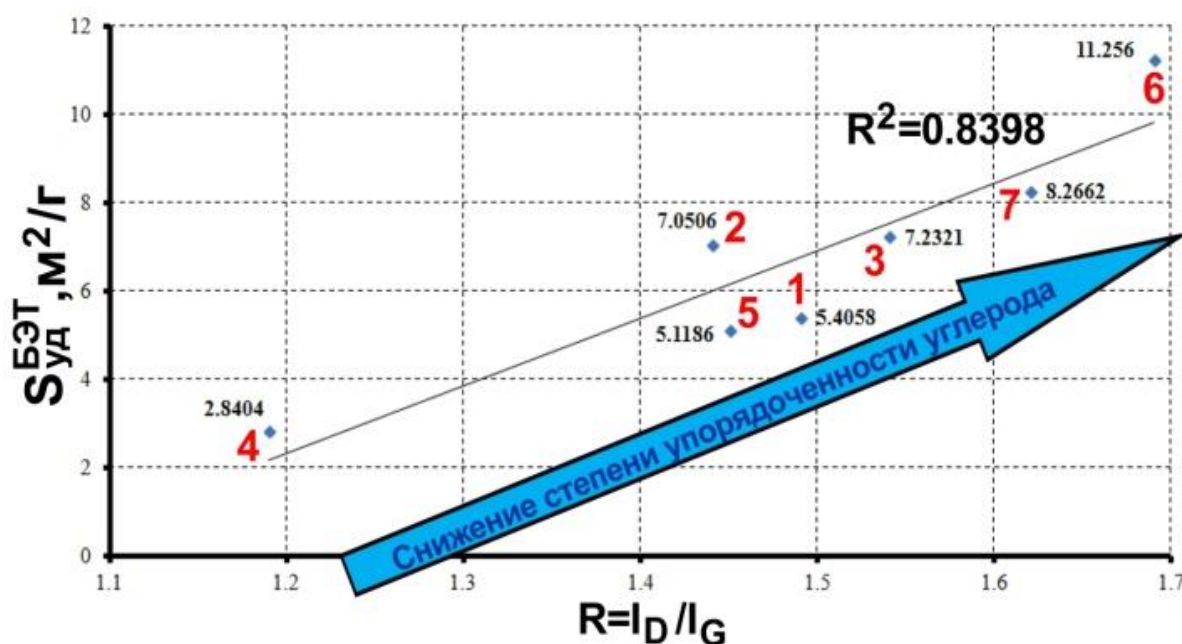


Рисунок 3.23 – Влияние степени упорядоченности углерода на удельную поверхность порошков, измеренную методом БЭТ

Таким образом, чем больше углерода содержится в шунгите и чем более разупорядочена его структура, тем выше удельная поверхность по адсорбции азота. Исходя из этого можно предположить, что введение шунгита в вяжущее окажет соответствующее влияние на его свойства.

При смешении разнородных компонентов при создании модифицированного полимерно-битумного вяжущего важнейшим показателем будет являться стабильность формируемой структуры. В случае рассматриваемых систем полимерно-битумных вяжущих, модифицированных твердыми частицами шунгитового порошка, важна когезионная прочность, которая может дать информацию о характере и механизме взаимодействия органического вяжущего, представляющего собой смесь различных углеводородов, и уникального природного композиционного материала, состоящего из углерода и минеральной части.

Полученные результаты когезионной прочности модифицированных вяжущих показали зависимость, схожую с выше представленными: с увеличением удельной

поверхности и, следовательно, разупорядоченности структуры углерода, усилие при разрыве также возрастает (рисунок 3.24).

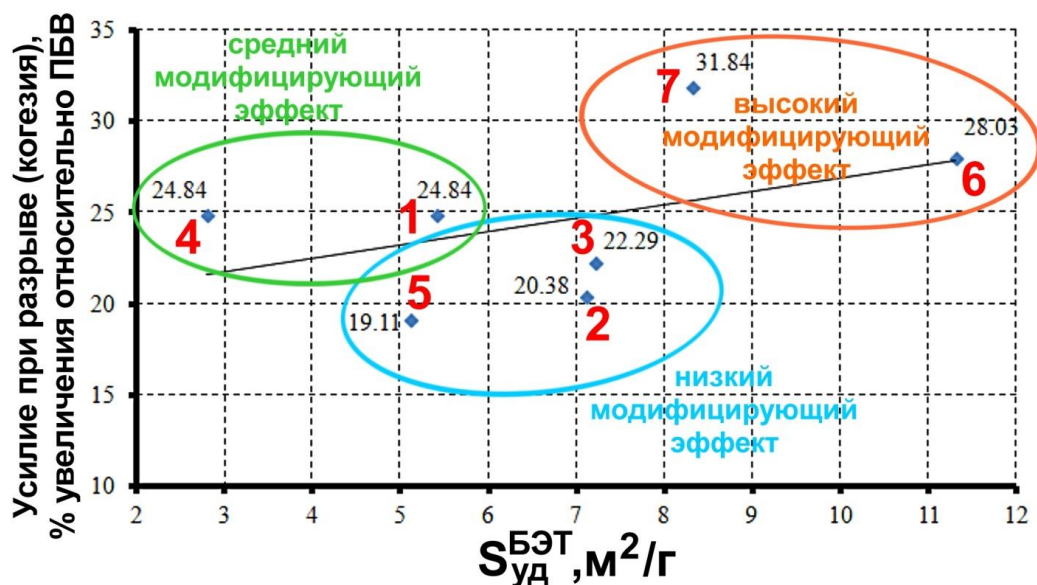


Рисунок 3.24 – Взаимосвязь между удельной поверхностью шунгитовых порошков, измеренной методом БЭТ, и усилием при разрыве модифицированных вяжущих

Необходимо отметить, что эффект улучшения относительно исходного ПБВ наблюдается при использовании всех образцов шунгита, что может свидетельствовать о перспективности выбранной модификации. То есть, при введении в битум твердой фазы из частиц углерод-минеральных агрегатов имеет место модифицирование, приводящее к формированию однородной системы из органического вяжущего, полимера и шунгита с большей прочностью на разрыв, чем композиционное вяжущее на исходном полимере. Наибольшее влияние оказывают пробы Зажогинского месторождения №6 (увеличение на 28,03% относительно ПБВ) и №7 (31,84%), содержащие наиболее «турбостратный» (неупорядоченный) углерод с малым количеством интеркалированных в графеновые пачки примесей. Остальные образцы дают существенно меньший прирост когезионной прочности (от 19 до 25 % относительно ПБВ).

Как уже отмечалось, модифицирование происходит при использовании всех вводимых порошков, однако эффективность разнится. Логично предположить, что активным модификатором в составе шунгита будет являться углерод, который представляет собой нанокристаллическую графитоподобную составляющую.

Механизм влияния этой фазы на битум будет аналогичен процессам структурообразования нефти в присутствии графеновых наночастиц [203]. Может происходить формирование новых устойчивых структур, образованных с участием коллоидных частиц (нефтяные дисперсные частицы). Применительно к шунгитовому углероду эффективность его введения в битумное вяжущее будет тем выше, чем легче и в большей степени будет происходить разрушение крупных агрегатов и агломератов частиц углерода с распределением в объеме модифицированной смеси ПБВ фрагментов из графеновых пачек и отдельных слоев. Исходя из этого, наиболее перспективными представляются образцы, содержащие углерод с наименьшим размером частиц и с наибольшей степенью разупорядоченности. Это справедливо для образцов из Зажогово (№ 6 и 7). Они были отнесены к наполнителям с «высоким модифицирующим эффектом» (рисунок 3.24). В остальных пробах модифицирующее действие существенно меньше. Даже порошки № 4 (Березовец) и 5 (Чеболакша), для которых отмечался меньший размер частиц углерода по сравнению со всеми другими, обеспечивают меньший прирост когезионной прочности вследствие большей упорядоченности углеродных структур и существенно меньшим их содержанием в вводимом наполнителе (особенно для образца №4 – 21,5 мас.% против ~32,5 мас.% у № 6 и 7). То же характерно и для образца из Шуньги (№2) с существенно большим количеством углеродной составляющей. По оказываемому влиянию пробы из месторождений Максово (№1) и Березовец (№4) были отнесены к наполнителям со «средним модифицирующим эффектом» (увеличение усилия на разрыв на 24,84%), а образцы месторождений Шуньга (№2), Тетюгино (№3) и Чеболакша (№5) – к модификаторам с «низким эффектом» (увеличение усилия на разрыв на 19,11–22,29 %) (рисунок 3.24). Снижение модифицирующего эффекта углеродной составляющей шунгита способствует тому, что такие образцы можно охарактеризовать в большей степени как обычные минеральные порошки, наполняющие битум. Соответственно, чем меньше модифицирующее действие, тем более явно проявляется простой механизм наполнения органической матрицы.

Изучение степени структурирования вяжущей системы в присутствии углерод-минеральных порошков по предельному напряжению сдвига и по изменению температуры размягчения дает аналогичные результаты. Модифицирующее действие разупорядоченного углерода в образцах Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) проявляется немного сильнее, чем во всех прочих образцах (рисунки 3.25 и 3.26). Однако разница между этими наполнителями с «высоким модифицирующим эффектом» и порошками «средней эффективности» (№ 1 (Максово) и 4 (Березовец)) здесь намного ниже, зато увеличивается разрыв между «средней группой» и пробами с «низким модифицирующим эффектом». В эксперименте по конической пластометрии минеральные частицы твердой фазы способствуют увеличению предельного напряжения сдвига даже в порошках со «средним модифицирующим эффектом» (рисунок 3.25).

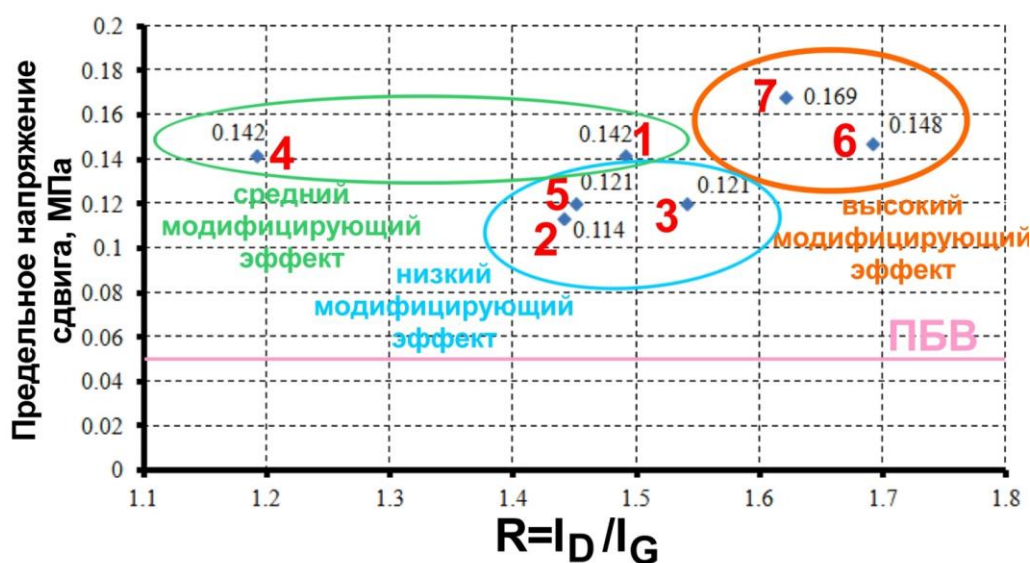


Рисунок 3.25 – Взаимосвязь между степенью упорядоченности углерода в шунгите и предельным напряжением сдвига модифицированных вяжущих, определенным методом конической пластометрии

В этом случае возможно проявление «эффекта наполнения» при структурировании, обусловленное присутствием в пробах значительного количества как мельчайших (размером до 5 мкм), так и достаточно крупных частиц (размером до 50–70 мкм), что определяет широкое распределение частиц по размерам (для этих проб характерен наибольший размах распределения) и наличие трех мод на кривой

(графики распределения частиц по размерам приведены на рисунке 3.2). Для шунгитовых наполнителей из Шуньги (№2) и Тетюгино (№3) (низкий модифицирующий эффект) кроме влияния дисперсности на реологическом поведении сказывается наименьшая концентрация «наполняющей» минеральной части и высокая упорядоченность углеродных структур.

Температура размягчения также характеризует структурированность системы органического вяжущего, а именно ее переход из твердого состояния в пластичное. Чем больше будет в модифицированном вяжущем структурированных состояний, образуемых благодаря графеновым частицам или более крупным минеральным зернам, и чем более однородна будет при этом система, тем сильнее будет изменяться температура размягчения относительно исходного ПБВ. Полученные результаты подтверждают «высокий модифицирующий эффект» разупорядоченного шунгитового углерода из образцов Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) (рисунок 3.26).

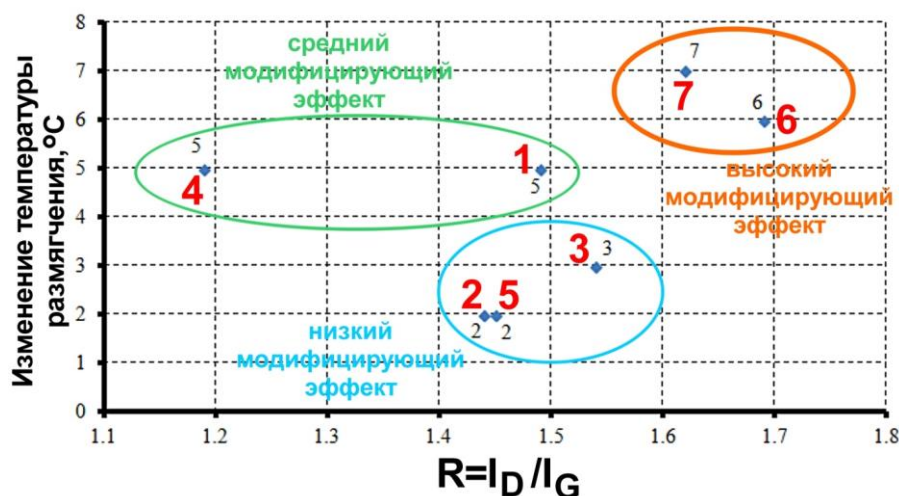


Рисунок 3.26 – Взаимосвязь между степенью упорядоченности углерода в шунгите и изменением температуры размягчения ПБВ при введении шунгитового порошка

Результаты эксперимента по испытанию модифицированных шунгитовыми порошками полимерно-битумных вяжущих доказывают стабильность и однородность формируемой структурированной дисперсной системы. При этом независимые испытания по измерению когезионной прочности, предельного напряжения сдвига и температуры размягчения показывают высокую сходимость

между собой с получением высоких коэффициентов корреляции в линейном приближении (порядка 0,95) (рисунок 3.27).

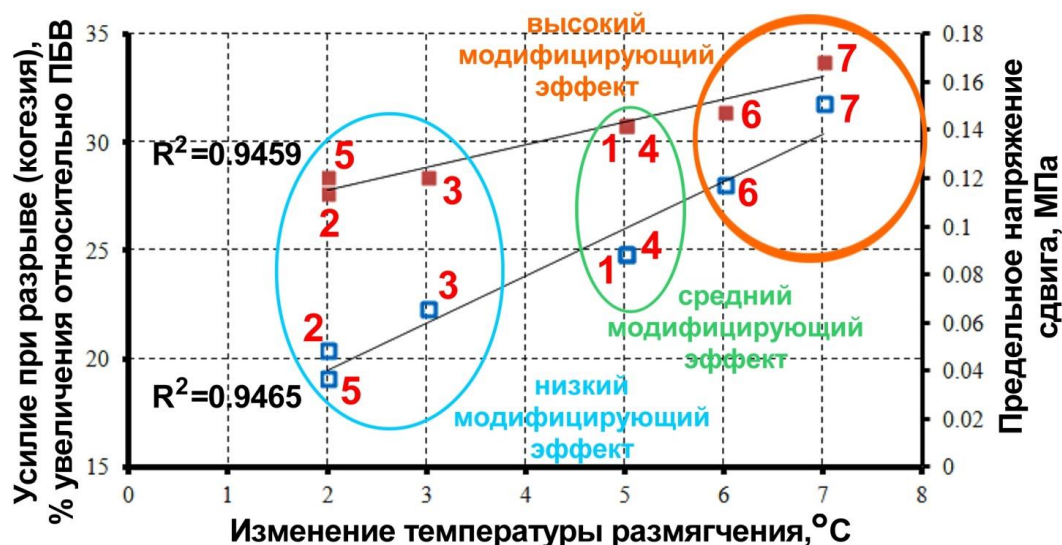


Рисунок 3.27 – Взаимосвязь между характеристиками ПБВ при введении шунгитового порошка: изменением температуры размягчения – величиной когезии (полые квадраты), изменением температуры размягчения – предельным напряжением сдвига, определенным методом конической пластометрии (закрашенные квадраты)

Таким образом можно констатировать, что углерод в составе шунгита является активным модифицирующим компонентом битумного вяжущего, эффективность действия которого зависит от концентрации и степени упорядоченности графитоподобных структур, а также их химической и адсорбционной активности.

Изменение свойств ПБВ свидетельствуют о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом. Это явление может быть связано с переводом битума из объемного в структурированное состояние за счет его взаимодействия с поверхностью шунгитового порошка, а также за счет диффузии низкомолекулярных компонентов вяжущего в поры наполнителя.

По мнению [114], введение частиц наполнителя в эластомерные композиты значительно увеличивает прочность на разрыв, которая обусловлена их структурой, сильными межфазовыми взаимодействиями между частицами наполнителя и полимерной матрицей. При этом прочность полимерных композиционных материалов определяется Ван-дер-Ваальсовыми силами межмолекулярного

взаимодействия и силами главных химических валентностей полимерной матрицы. Когда макромолекулы матрицы не ориентированы (малонаполненные композиты), связи расположены под большими углами к направлению приложенной нагрузки. В такой ситуации макромолекулы обладают достаточной гибкостью.

Силы межмолекулярного взаимодействия также играют важную роль в процессах структурообразования системы «битум–полимер–шунгит». При этом наполнитель также включен в активное участие, поскольку содержит шунгитовый углерод – потенциально гидрофобный компонент, имеющий хорошее сродство к органической матрице битума и добавке СБС. В частности, можно предположить, что содержание шунгитового углерода и его взаимодействие с минеральными фазами отражается на однородности распределения частиц наполнителя и углерод-минеральных агрегатов в лиофильной матрице битума.

Известно [200], что минеральные материалы могут взаимодействовать практически со всеми органическими веществами, входящими в состав битума, за счет наличия на их поверхности кислотных и основных центров Бренстеда и Льюиса.

Как указано выше, шунгитовый наполнитель, как и любой другой, может также взаимодействовать с полимером, входящим в состав ПБВ. По данным [113, 114], молекулярное взаимодействие между полимером и наполнителем может протекать с образованием прочных химических связей, а также всего спектра физических связей – от Ван-дер-Ваальсовых до водородных, обуславливающих явления смачивания, адгезии и образования межфазных слоев. Большое значение при этом имеет состояние поверхности наполнителя.

Поскольку макромолекулы СБС содержат бензольные кольца и π -связи, закономерно предположить, что полимер также, как и битум, способен адсорбироваться на активных бренстедовских и льюисовских центрах поверхности шунгита. О взаимодействии СБС с шунгитом свидетельствует увеличение вязкости системы полимер-шунгит, зафиксированной по изменению крутящего момента. На рисунке 3.28 представлены изменения показателя в зависимости от времени испытаний. Составы отличались разным содержанием шунгита: 0, 25 и 50 %.

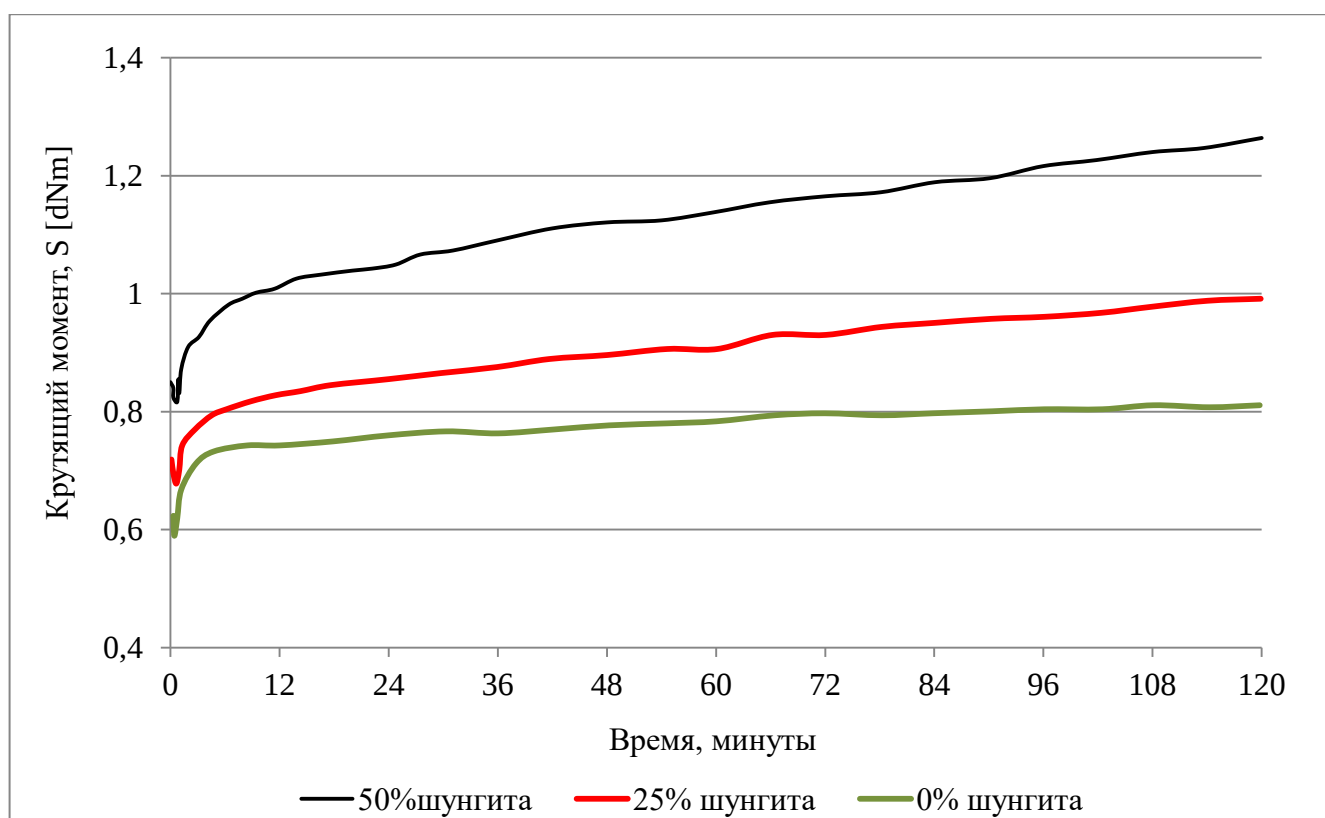


Рисунок 3.28 – Влияние шунгита на вязкость полимера

Установлено, что исследуемый показатель для наполненного полимера, содержащего 50% шунгита, при максимальном времени испытаний на 57% превышает аналогичный без шунгита.

Изучение свойств поверхности исследуемых порошков шунгита показало, что реакционная способность, оцениваемая по количеству кислотных и основных центров Бренстеда и Льюиса, очень различается. Самое большое количество активных бренстедовских центров, оказывающих наибольшее влияние на взаимодействие с битумом [200], содержится на поверхности шунгита месторождения Березовец (№4) и Зажогоино (№ 6 и 7), наименьшее – на поверхности образцов месторождения Шуньга (№2) и Чеболакша (№5). Общее количество активных центров имеет аналогичную тенденцию.

Взаимосвязи активности поверхности наполнителей из шунгита различных месторождений с пенетрацией и температурой размягчения модифицированного ПБВ представлены на рисунке 3.29. Цифры на линиях соответствуют номерам образцов шунгита.

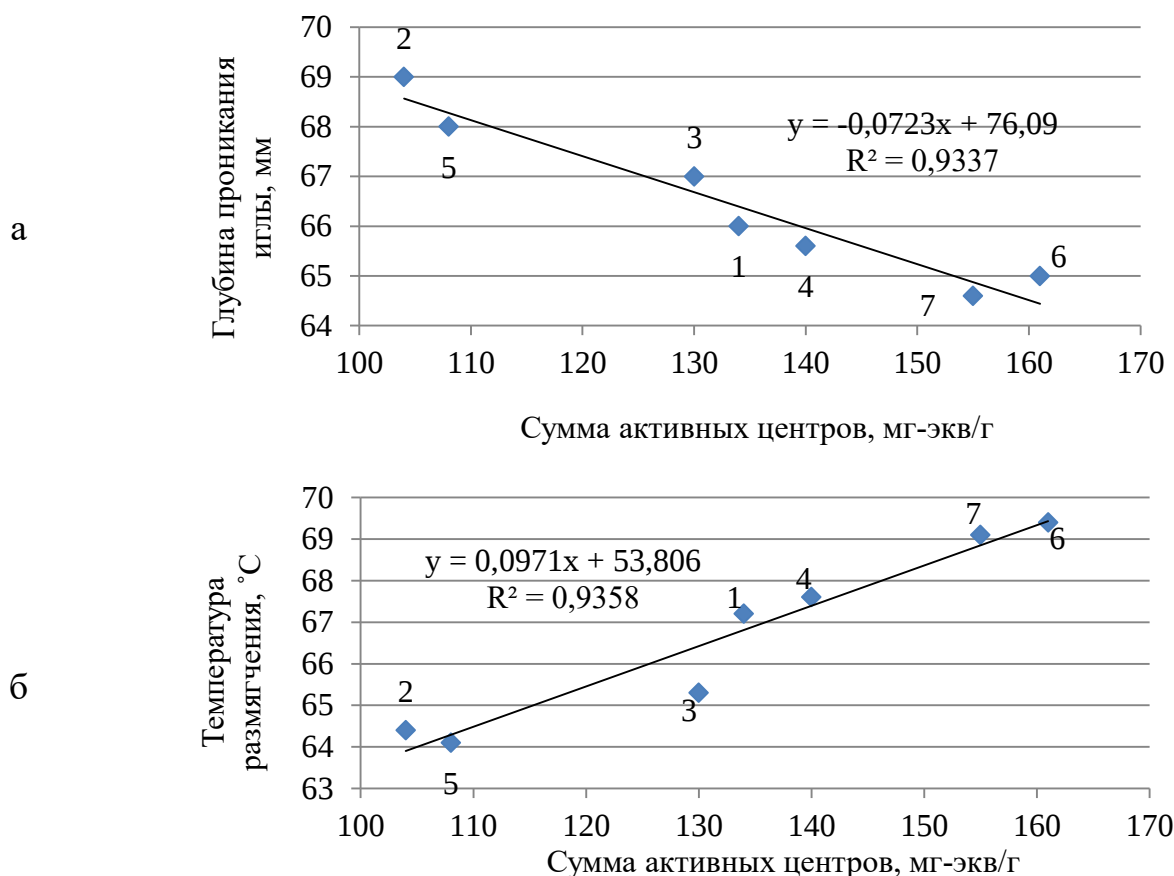


Рисунок 3.29 – Взаимосвязь активности поверхности шунгита со свойствами полимерно-битумного вяжущего
а) пенетрацией при 25°C; б) температурой размягчения

Анализ результатов позволил установить линейные зависимости между количеством активных адсорбционных центров поверхности шунгита различных месторождений и основными характеристиками полимерно-битумного вяжущего.

Полученные показатели динамической вязкости и максимального усилия при растяжении (рисунок 3.16 и 3.17) также хорошо коррелируют с активностью поверхности шунгита.

Важным свойством битумных вяжущих является их адгезия к минеральным материалам, которая определяется особенностями связей, возникающих между отдельными минеральными зёрнами, зависит от свойств вяжущего, толщины слоя, покрывающего минеральные зёрна, а также от процессов взаимодействия минеральных материалов и вяжущего на их общей поверхности раздела и влияет на прочность, водо- и морозостойкость асфальтобетона. Поскольку тонкодисперсный

шунгит оказывает на битум структурирующее влияние, закономерно предположить, что структурированные пленки вяжущего на поверхности частиц шунгита будут иметь более прочное сцепление с каменными материалами (рисунок 3.30). Причем, чем более структурировано вяжущее, тем большее сцепление с каменными материалами оно будет обеспечивать.

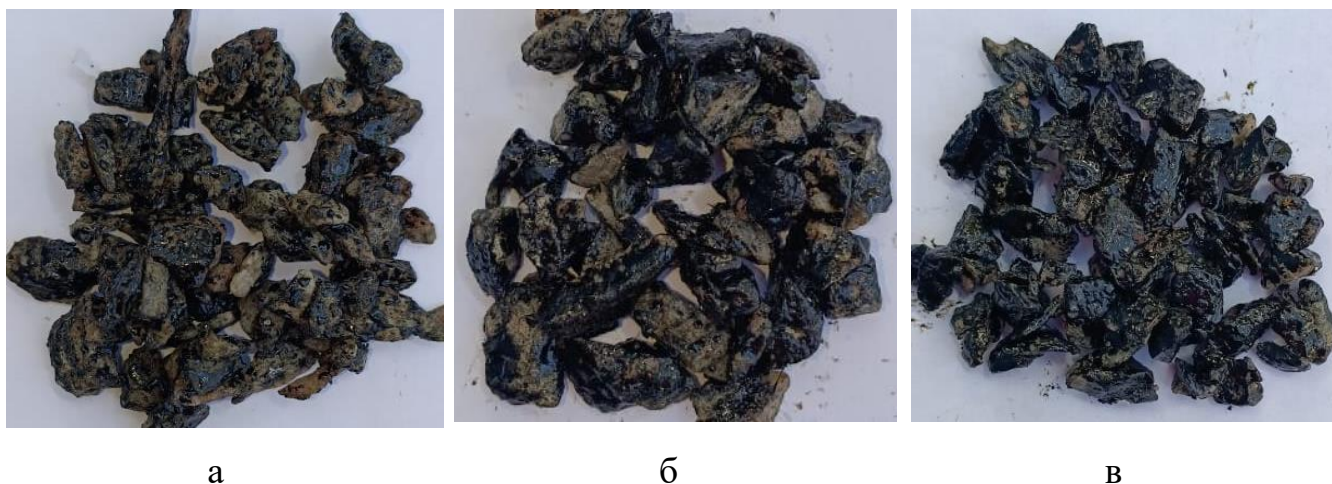


Рисунок 3.30 – Сцепление исходного (а) и модифицированного шунгитом ПБВ месторождения Шуньга (б) и Зажогоино (в) с гранитным отсевом

Установлено, что при модифицировании ПБВ шунгитом происходит повышение его адгезионной способности, причем величина сцепления коррелирует с концентрацией активных центров на поверхности шунгита.

Возникающие донорно-акцепторные взаимодействия, реализуемые, в том числе, за счет водородных связей, между частицами высокодисперсного шунгита и органической системой битума с полимером вносят дополнительный вклад в процессы структурообразования.

3.5 Процессы термоокислительной деструкции в исследуемых вяжущих

Известно, что одной из причин разрушения асфальтобетонных покрытий является старение битума, входящего в его состав. Под воздействием атмосферных факторов – температуры, света, воздуха и воды – происходят изменения химического состава битума и его физических свойств. Прежде всего это касается увеличения количества асфальтенов, сопровождающегося нарастанием вязкости и

повышением хрупкости битумов. Степень изменения свойств вяжущих с течением времени различна и зависит от их природы, вязкости, компонентного состава, свойств структурообразующих компонентов (особенно асфальтенов), интенсивности воздействия атмосферных агентов, температурного режима процесса приготовления асфальтобетонных смесей.

Большое влияние на изменение свойств битума при высокой температуре оказывают также минеральные материалы, входящие в состав асфальтобетона. Сведений о влиянии дисперсных материалов, используемых для модификации полимерно-битумного вяжущего на процессы деструкции, в литературе очень мало, но достаточно хорошо изучено изменение интенсивности старения битума при введении различных минеральных порошков в состав асфальтобетонной смеси. В работах [19, 200, 204, 205], посвящённых этой проблеме, приводятся разные мнения по поводу влияния природы минеральных материалов на старение битума и на свойства асфальтобетона. По мнению Рыбьева И.А. [19] применение наполнителей с высокой адсорбционной способностью приводит к нарушению коллоидной структуры битумов, вызываемому отсасыванием низкомолекулярных компонентов битума, и преждевременному их старению.

Как показали исследования [200], при образовании химических связей между компонентами битума и активными центрами адсорбции минеральной подложки, свободные радикалы вяжущего могут частично блокироваться, и такой битум стареет менее интенсивно. Кроме того, известно, что интенсивность старения зависит от того, в каком состоянии находится битум - в объемном или структурированном. Битум, попадая в зону действия поверхностных сил минеральных материалов, претерпевает структурные изменения, вследствие чего приобретает новые структурно-механические свойства, что оказывает непосредственное влияние на процессы старения, происходящие в нем [206].

Особенность механизма старения ПБВ состоит в том, что на процесс старения битума накладывается процесс старения полимера [95, 204, 205, 207]. В результате химических процессов, обусловленных воздействием на полимеры кислорода воздуха происходит окислительная деструкция полимера [207], протекающая с

разрывом основной макромолекулярной цепи и сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы полимера без изменения его химических свойств [205]. Окислительная деструкция блоксополимера дивинилстирола происходит через образование перекисных соединений, получаемых за счет присоединения кислорода по месту свободной двойной связи дивинильного блока.

3.5.1 Старение ПБВ при непосредственном введении шунгита

Для оценки изменения свойств модифицированного шунгитом полимерно-битумного вяжущего при длительном термостатировании использовали изменение температуры размягчения и пенетрации при различном времени выдерживания ПБВ в сушильном шкафу при температуре 163°C (в соответствии с ГОСТ 18180-72), а также метод TFOT - термостатирование в течение 5 часов (ГОСТ EN 13303-2013), который позволяет оценивать степень старения битума во время приготовления асфальтобетонной смеси. После термостатирования определяли изменение массы пробы, температуры размягчения и динамической вязкости по ГОСТ 33137-2014.

На рисунке 3.31 приведены результаты изменения пенетрации и температуры размягчения полимерно-битумного вяжущего (в соответствии с ГОСТ 18180-72), модифицированного порошками из шунгита различных месторождений.

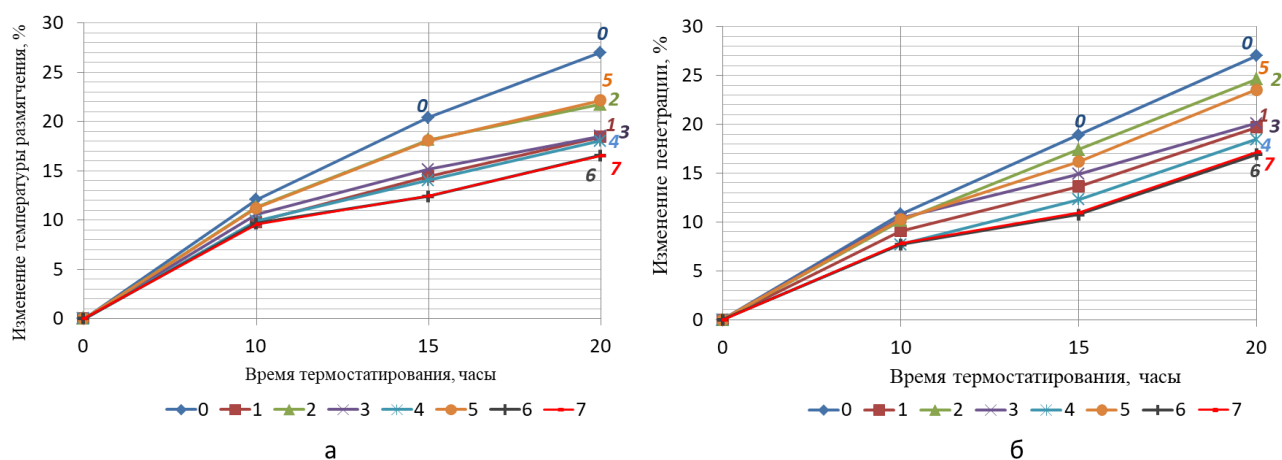


Рисунок 3.31 – Изменение свойств модифицированного шунгитом ПБВ:

а) изменение температуры размягчения; б) изменение пенетрации;

Из представленных на рисунке 3.31 результатов видно, что все исследуемые тонкодисперсные порошки из шунгита замедляют интенсивность старения ПБВ, поскольку изменение температуры размягчения и пенетрации в результате термостатирования образцов меньше, чем исходного ПБВ. Однако шунгит различных месторождений влияет на эти показатели неодинаково. В наибольшей степени старение вяжущего замедляется при введении шунгитовых порошков месторождений Зажогоино, Березовец, Максово (номера составов 7, 6, 4, 1). Температура размягчения этих образцов через 15 ч увеличилась на 12,39-14,43 %, через 20 ч – на 16,50-18,45 %, а для исходного битума повышение показателя составило 20,42 и 27,01 %. Пенетрация изменилась аналогично. После 15 ч испытаний понижение пенетрации составило 10,77-13,64 %, тогда как этот показатель для немодифицированного ПБВ снизился на 18,92%. Через 20 ч изменение составило 16,93-19,70 % против 27,03%. Для образцов шунгита других месторождений изменение исследуемых характеристик несколько больше и составило по температуре размягчения 15,16-18,16 % и 18,52-22,15 % через 15 и 20 ч соответственно, по пенетрации – 14,93-17,40 % через 15 ч термостатирования и 20,09-24,64 % через 20 ч.

Как известно, вяжущее, контактирующее с тонкодисперсным наполнителем, находится в поле действия поверхностных сил и адсорбированные слои по сравнению со свободным битумом имеют одно важное преимущество: молекулы битума в адсорбированных слоях имеют гораздо меньшую подвижность, чем в свободном битуме, что снижает их реакционную способность. Это проявляется в том, что в смеси битума с минеральным наполнителем, при активном взаимодействии их поверхностей, не наблюдается значительного окисления вяжущего, что обусловлено адсорбированным состоянием битума на поверхности.

Закономерно предположить, что при введении наполнителей в состав ПБВ, интенсивность деградационных процессов в большой степени будет зависеть от активности поверхности наполнителей, в данном случае, шунгита, обеспечивающей взаимодействие с ПБВ, и за счет этого блокирующей активные компоненты полимера и битума, способные к окислению.

Определение количества активных адсорбционных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности исследуемых образцов показало, что реакционная способность шунгита различных месторождений значительно различается. Самое большое содержание бренстедовских кислотных центров, обеспечивающих взаимодействие со многими компонентами битума, находится на поверхности месторождения Березовец (93.14 мг-экв/г), а также Зажогоно 1 и 2 (88.47 и 84.36 мг-экв/г соответственно). По убыванию суммарного количества активных адсорбционных центров Льюиса и Бренстеда образцы шунгита расположились в следующем порядке: Зажогоно 1, Зажогоно 2, Березовец, Максово, Тетюгино, Чеболакша, Шуньга (образцы №6→№7→№4→№1→№3→№5→№2 соответственно).

На рисунке 3.32 представлена зависимость характеристик ПБВ, свидетельствующих о его старении, от количества активных адсорбционных центров на поверхности шунгитового наполнителя.

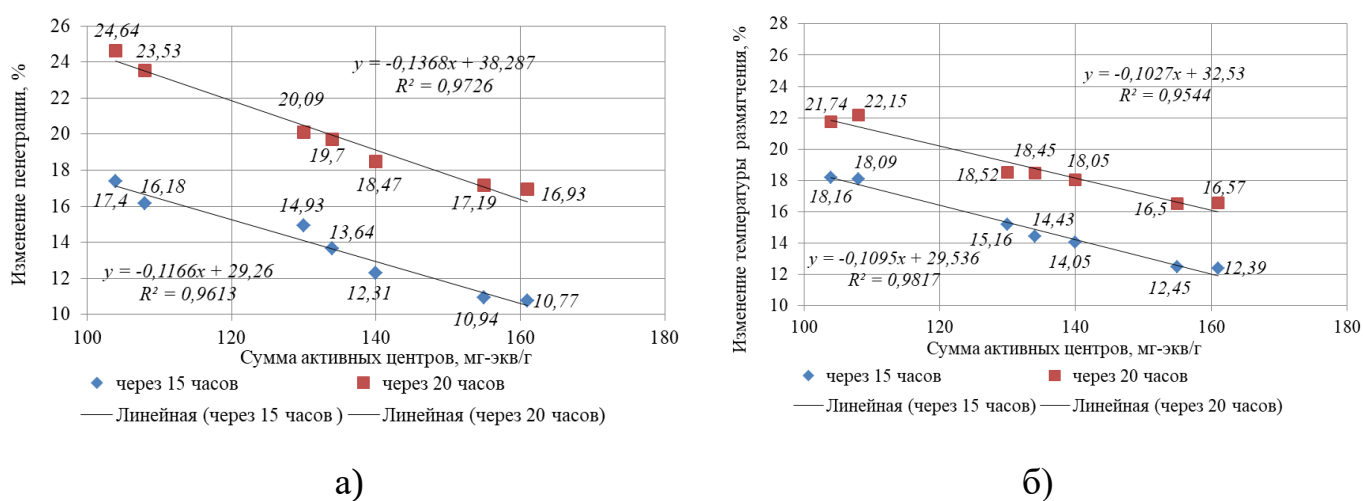


Рисунок 3.32 – Взаимосвязь интенсивности старения ПБВ с активностью поверхности шунгита:

а) изменение пенетрации; б) - изменение температуры размягчения

Установлено, что между этими показателями наблюдается достаточно хорошая взаимосвязь. Коэффициент корреляции составляет $0,96 \pm 0,01$ и $0,98 \pm 0,03$ для пенетрации и температуры размягчения соответственно.

Таким образом, при взаимодействии компонентов вяжущего с активной поверхностью шунгитового порошка наблюдается замедление интенсивности старения полимерно-битумного вяжущего.

Для исследования старения по методу TFOT выбраны образцы № 1, 2, 4, 6, 7, имеющие различное содержание активных поверхностных центров. Результаты, полученные по изменению массы после прогрева и температуры размягчения ПБВ, представлены на рисунке 3.33.

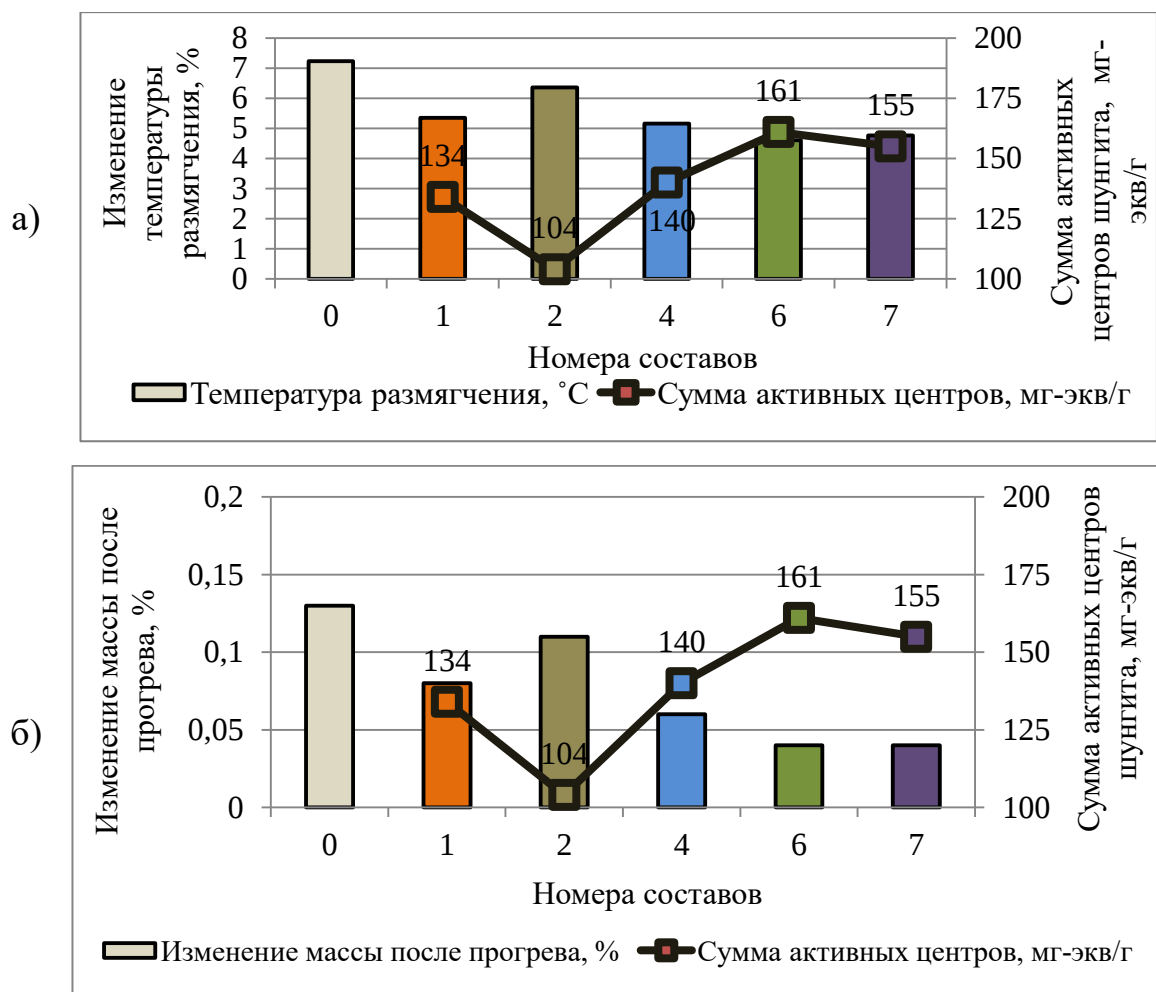


Рисунок 3.33 – Изменение характеристик ПБВ после прогрева от активности поверхности шунгита:

а) изменение температуры размягчения; б) изменение массы после прогрева

Полученные результаты подтверждают установленную взаимосвязь между интенсивностью старения ПБВ, наполненного шунгитом, и концентрацией активных центров на его поверхности. Некоторое несоответствие изменения указанных величин для образцов № 6 и 7 можно объяснить влиянием на взаимодействие между

вяжущим и наполнителем гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности последнего. Установлено, что степень гидрофобности образца шунгита №7 выше, что положительно отразилось на взаимодействии с ПБВ, а, следовательно на замедлении его старения.

Положительное влияние на замедление деструктивных процессов в вяжущем при модифицировании его шунгитом установлено также при исследовании динамической вязкости. В таблице представлены данные по изменению этого показателя в результате старения образца без наполнителя и образцов № 2 и 6 по методу TFOT (таблица 3.27).

Таблица 3.27 – Изменение динамической вязкости составов ПБВ

Номера составов	Сумма активных центров, мг-экв/г	Динамическая вязкость до старения, Па·с				Динамическая вязкость после старения, Па·с			
		100	120	135	165	100	120	135	165
0	-	21,6	3,22	1,15	0,27	32,24	4,54	1,53	0,31
2	104	25,79	3,84	1,54	0,29	33,93	4,92	1,90	0,33
6	161	37,3	4,58	1,96	0,37	42,87	5,15	2,13	0,39

Установлено, что изменение динамической вязкости ПБВ с наполнителем имеет более стабильные реологические характеристики (рисунок 3.34), чем исходное ПБВ, причем результаты по изменению динамической вязкости коррелируют с количеством активных адсорбционных центров на поверхности шунгита.

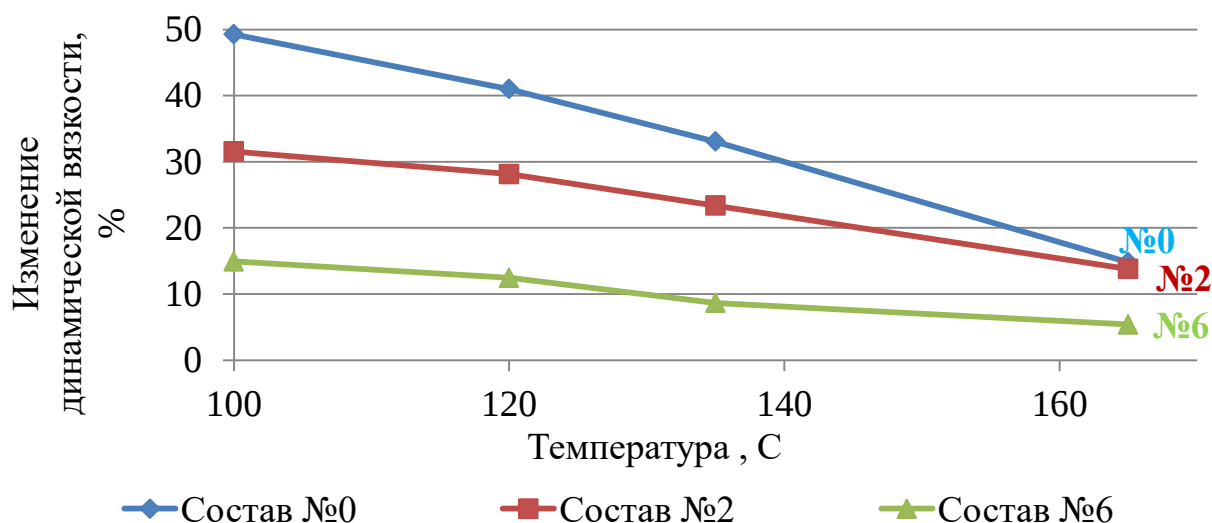


Рисунок 3.34 – Изменение динамической вязкости образцов

Таким образом, введение шунгита в состав полимерно-битумного вяжущего замедляет скорость деструктивных процессов по сравнению с немодифицированным ПБВ.

3.5.2 Старение ПБВ при введении композиции (СБС+Унипласт)/шунгит в состав битума

В исследованиях применяли метод старения - RTFOT при 163 °С с оценкой свойств вяжущего через 3, 5, 7, 10 и 15 часов.

Испытывалась стойкость к термическому старению исходного битума (состав №1) и трех различных составов ПБВ, приготовленных на основе композиции (СБС+Унипласт)/шунгит с содержанием 3,15% полимера и 1,4% пластификатора:

- Состав №2 (ПБВ без шунгита);
- Состав №3 (ПБВ при соотношении (СБС+Унипласт)/шунгит 100/100, где шунгита 4,55%);
- Состав №4 (ПБВ при соотношении (СБС+Унипласт)/шунгит 100/125, где шунгита 5,70%);

Изменения массы образца и температуры размягчения после старения представлены в таблице 3.28.

Таблица 3.28 – Изменение физико-химических свойств вяжущих в процессе старения

№ п/п	Температура размягчения, °С						Изменение массы, %				
	Время прогрева, час						Время прогрева, час				
	0ч	3ч	5ч	7ч	10ч	15ч	3ч	5ч	7ч	10ч	15ч
1	47	50	54	56	58	61	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
2	58	61	65	66	67	68	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
3	67	70	73	74	74	75	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
4	69	71	74	75	75	76	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1

Потеря массы при термостатировании битумных вяжущих объясняется испарением легких фракций из битума под воздействием высоких температур.

Наиболее интенсивная потеря массы всех составов происходит в первые 5 часов прогрева, далее – практически не изменяется для состава ПБВ без шунгита и

замедляется в вяжущих, приготовленных на основе композиций, наполненных шунгитом в соотношении 100/100 и 100/125. Во всех составах потеря массы составляет от 0,1 до 0,3%.

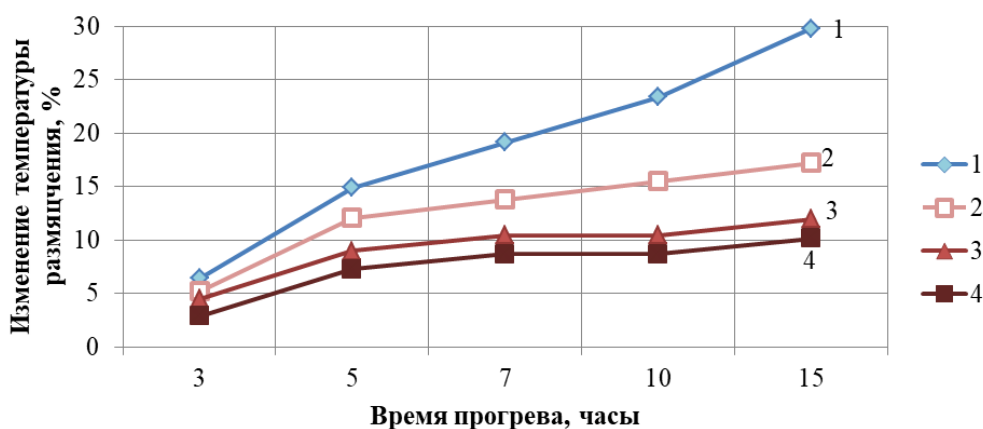


Рисунок 3.35 – Изменение температуры размягчения исследуемых вяжущих в процессе термостатирования при 163°С

Результаты изменения температуры размягчения вяжущих в процессе старения показали (рисунок 3.35), что в составах № 3 и 4, приготовленных на основе композиций (СБС+Унипласт)/шунгит при соотношении 100/100 и 100/125, интенсивность изменения данного показателя при термостатировании снижается, что свидетельствует о повышении устойчивости битума к старению.

Из рисунка 3.35 видно, что наиболее интенсивно происходит старение в образцах №1 (битум БНД 70/100) и №2 (ПБВ 60 без шунгита). Так, через 15 часов прогрева изменение температуры размягчения в образце №1 составляет 27,65%, №2 – 17,85%. В образцах №3 и №4 изменение температуры размягчения после 15 часов прогрева составляет 13,55% и 13,11% соответственно.

Замедление интенсивности старения при введении шунгита подтверждено методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности линии поглощения 1700 см⁻¹. Результаты сравнительного анализа немодифицированного ПБВ, а также битума, модифицированного полимер-шунгитовыми композициями при соотношении 100/100 и 100/125, до и после прогрева при 163°С в течение 15 часов, представлены на рисунке 3.36.

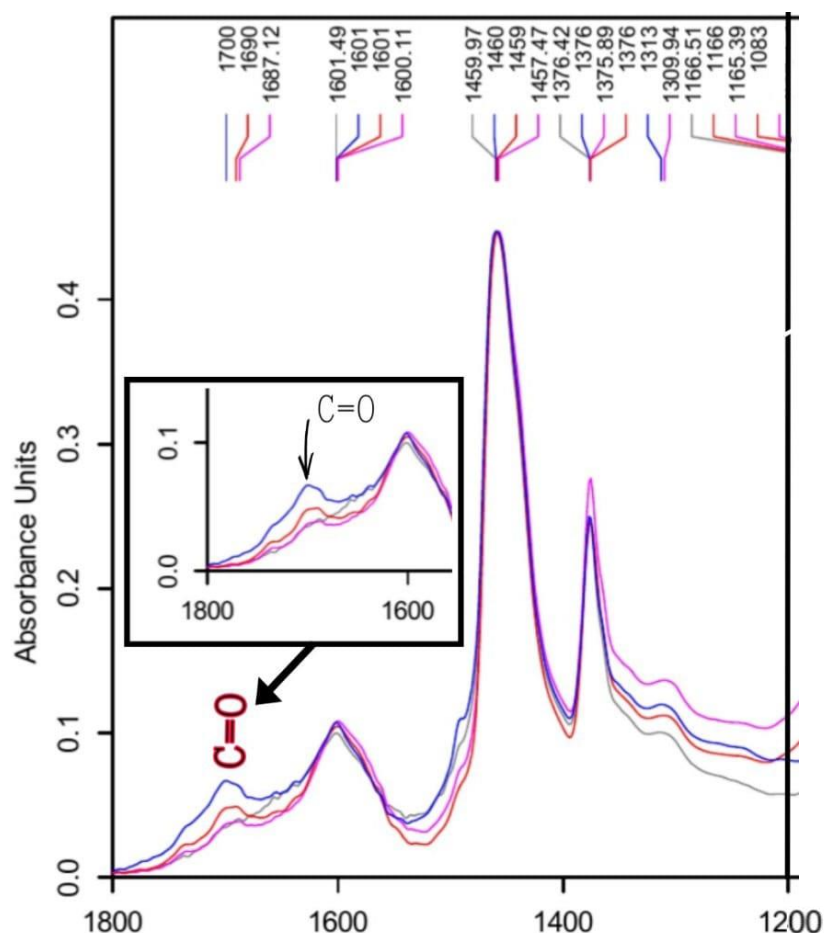


Рисунок 3.36 – ИК-спектры до и после старения вяжущего:

- немодифицированное ПБВ до старения;
- немодифицированное ПБВ после старения;
- битум модифицированный композицией 100/100 после старения;
- битум модифицированный композицией 100/125 после старения;

Из представленных спектров видно, что увеличивается интенсивность линий поглощения, соответствующих группам $\text{C}=\text{O}$ (1700 см^{-1}), что свидетельствует об окислении активных компонентов вяжущего содержащего углерод. Причем, при увеличении содержания шунгита в составе ПБВ, интенсивность пика 1700 см^{-1} значительно уменьшается, следовательно, старение замедляется.

3.6 Выводы

1. Место отбора материнских пород шунгита определяет состав получаемых порошков: в образцах разнится не только содержание шунгитового углерода, но и качественный и количественный фазовый состав минеральной части, что

необходимо учитывать при прогнозировании свойств модифицированных шунгитовым порошком полимерно-битумных вяжущих.

2. Изученные образцы имеют существенные различия не только по содержанию углерода, но и по его структуре с точки зрения упорядоченности графеновых слоев, их дефектности и содержания примесей. Менее упорядоченный углерод содержится в составе проб Зажогинского месторождения (№ 6 и 7), более упорядоченный – в составе образцов из Максово (№1) и Шуньги (№2).

3. Самое большое количество активных Бренстедовских центров, а также общее количество активных центров, отражающих реакционную способность поверхности шунгита и оказывающих наибольшее влияние на взаимодействие с битумом, содержится на поверхности шунгита месторождения Березовец (№4) и Зажогино (№ 6 и 7), наименьшее – на поверхности образцов месторождения Шуньга (№2) и Чеболакша (№5).

4. Разработаны рациональные составы полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, при непосредственном его введении в ПБВ и в составе полимерно-шунгитовой композиции, вводимой в битум, а также технологические режимы приготовления полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом. По уравнению регрессии установлены рациональные концентрации полимера и пластификатора в составе ПБВ, которые составляют 3,5% СБС и 1,5% Унипласта. Содержание шунгита составляет 5% от массы ПБВ. Показано, что введение порошкообразного шунгитового наполнителя в полимерно-битумное вяжущее в составе композиции более эффективно.

5. Исследование методом микроскопии структуры исходного и модифицированного шунгитом ПБВ показало, что при введении наполнителя образуется более тонкодисперсная однородная структура.

6. Предложен механизм влияния тонкодисперсного шунгита, объясняющий улучшение свойств полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона на его основе. При перемешивании шунгита со стирол-бутадиен-стиролом происходит деструкция макромолекул полимера за счет механического воздействия наполнителя и формирование более однородной тонкодисперсной

пространственной структурной сетки полимера в битуме. При этом повышается реакционная способность полимера за счет образования макрорадикалов и увеличения межфазной границы с наполнителем, что приводит к улучшению взаимодействия СБС с шунгитовым порошком. Одновременно шунгит взаимодействует с битумом по донорно-акцепторному механизму и структурирует его за счет наличия шунгитового углерода. В результате этих процессов формируется стабильная связнодисперсная матрица ПБВ, которая обеспечивает повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона.

7. Установлены закономерности влияния состава и состояния поверхности шунгитов разных месторождений на физико-химические характеристики ПБВ, адгезию на межфазной границе. Показано, что пенетрация, температура размягчения, динамическая вязкость, когезионная прочность вяжущего, его сцепление с минеральными материалами взаимосвязаны линейной зависимостью с концентрацией активных адсорбционных центров на поверхности шунгитового наполнителя. Это позволило ранжировать месторождения шунгита по степени эффективности влияния наполнителя из него в составе полимерно-битумного вяжущего. Установлено, что марка полимера существенно не влияет на эффективность действия шунгита.

8. Установлено, что степень положительного воздействия шунгита на свойства ПБВ возрастает с увеличением количества углерода, степени его разупорядоченности, количества активных адсорбционных центров на его поверхности. Наибольшей структурирующей способностью обладают образцы шунгита месторождений Зажогоино (№ 6 и 7), содержащего на поверхности наибольшее количество активных адсорбционных центров, а также менее упорядоченный углерод.

9. Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений исследована также по изменению динамической вязкости, максимального усилия при растяжении вяжущего на дуктилометре, характеризующего когезионную прочность вяжущего, а также его адгезионной

способности. Эти показатели также хорошо коррелируют с активностью поверхности шунгита.

10. Установлено, что все исследуемые тонкодисперсные порошки из шунгита замедляют интенсивность старения ПБВ, однако образцы шунгита различных месторождений влияет на эти показатели неодинаково. Это объясняется тем, что интенсивность деградационных процессов в большой степени зависит от активности поверхности шунгита, обеспечивающей взаимодействие с ПБВ, и за счет этого блокирующей активные компоненты полимера и битума, способные к окислению. Наблюдается хорошая корреляция между количества активных адсорбционных центров на поверхности шунгитового наполнителя и изменением его характеристик в процессе старения ($R^2=0.97-0.98$).

4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ШУНГИТОМ ПБВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСФАЛЬТОБЕТОНА

4.1 Исследование физико-механических свойств асфальтобетона

4.1.1 Асфальтобетон типа Б на основе ПБВ, модифицированного шунгитом

Изучение влияния ПБВ на основе термоэластопласта СБС с использованием шунгита на свойства асфальтобетона проводили на примере мелкозернистой полимерасфальтобетонной смеси типа Б I марки. В качестве наполнителя ПБВ использовался образец шунгита № 6, так как он оказал наибольшее положительное влияние на характеристики битумного вяжущего. Введение шунгита осуществлялось по двум технологиям: непосредственно в ПБВ и в составе полимерно-шунгитовой композиции в битум. Был произведен подбор гранулометрического состава указанной асфальтобетонной смеси в соответствии с требованиями ГОСТ 9128-2013. На рисунке 4.1 представлена кривая гранулометрического состава применяемых минеральных материалов.

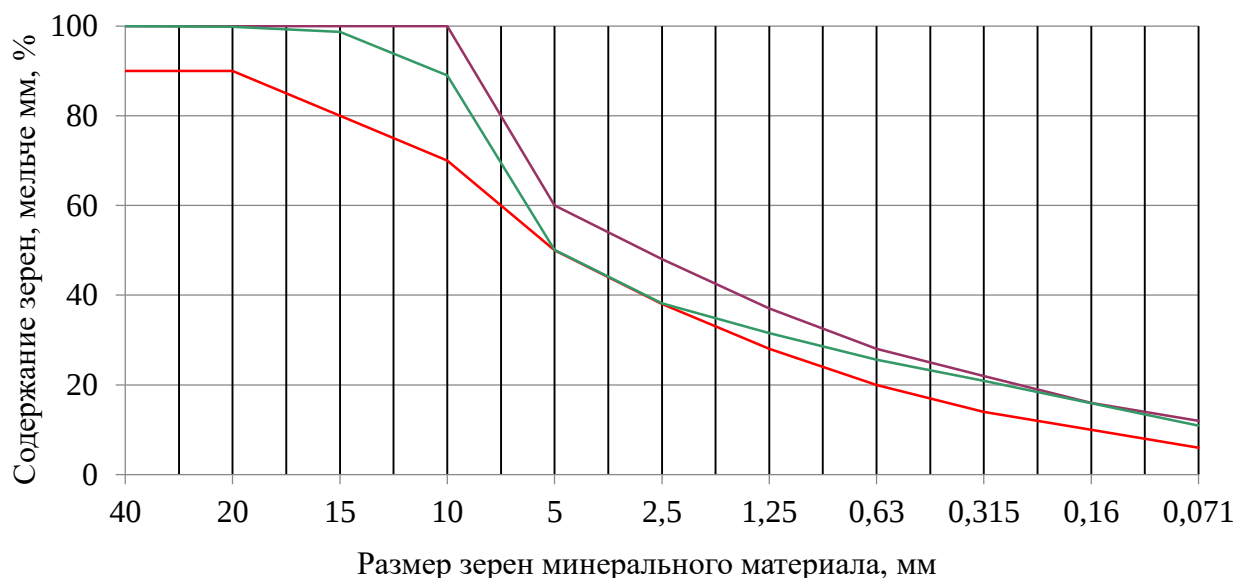


Рисунок 4.1 – Кривая зернового состава

Подбор оптимального содержания полимерно-битумного вяжущего в полимерасфальтобетонной смеси представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Подбор рационального содержания полимерно-битумного вяжущего в асфальтобетоне

Состав минеральной части асфальтобетонной смеси	Содержание вяжущего, % (сверх 100%)	Средняя плотность, г/см ³	Водонасыщение, %	Предел прочности при сжатии R ₂₀ , МПа	Водостойкость	Средняя плотность мин. части (остова)	Истинная плотность смеси	Истинная плотность мин. части (остова)	Пористость минеральной части	Остаточная пористость
	Контрольное ПБВ									
	ПБВ, модифицированное шунгитом									
Щебень фр. 5-15 (13%); Щебень фр. 5-10 (48%); Отсев (29%); Минеральный порошок (10%)	<u>5,20</u> 5,20	<u>2,40</u> 2,40	<u>1,30</u> 1,28	<u>5,14</u> 5,76	<u>0,91</u> 0,96	<u>2,28</u> 2,28	<u>2,49</u> 2,49	<u>2,70</u> 2,69	<u>15,36</u> 15,32	<u>3,50</u> 3,46
	<u>5,40</u> 5,40	<u>2,41</u> 2,41	<u>1,28</u> 1,25	<u>5,39</u> 6,05	<u>0,92</u> 0,97	<u>2,29</u> 2,29	<u>2,48</u> 2,48	<u>2,70</u> 2,69	<u>15,17</u> 15,13	<u>2,82</u> 2,78
	<u>5,60</u> 5,60	<u>2,42</u> 2,42	<u>1,21</u> 1,17	<u>5,65</u> 6,39	<u>0,93</u> 0,98	<u>2,29</u> 2,29	<u>2,47</u> 2,47	<u>2,70</u> 2,69	<u>14,98</u> 14,94	<u>2,15</u> 2,11
Требования ГОСТ 9128-2013 полимерасфальтобетон марки I тип Б	-	-	1-2,5	2	0,90	-	-	-	не более 19	2,5-4

Из полученных результатов видно, что введение шунгита в качестве модификатора ПБВ при содержании вяжущего до 5,4% увеличивает прочностные характеристики, уменьшает водонасыщение, повышает водостойкость, что свидетельствует о повышении прочности адгезионных и когезионных связей, и в меньшей степени изменяет пористость асфальтобетонных образцов. При увеличении содержания ПБВ до 5,6%, асфальтобетон становится высокоплотным, поскольку остаточная пористость образцов уменьшается и выходит за требования ГОСТ к асфальтобетону типа Б. В соответствии с этим, можно сделать вывод, что рациональное содержание ПБВ в составе асфальтобетона составляет 5,4%, как в составе с немодифицированными ПБВ, так и с модифицированными шунгитом ПБВ.

Процентное содержание компонентов полимерасфальтобетонной смеси представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Состав полимерасфальтобетонной смеси

Компоненты смеси	Количество компонентов, (вяжущее сверх 100 %)
Щебень фракции 5-15	13,00
Щебень фракции 5-10	48,00
Отсев	29,00
Минеральный порошок	10,00
ПБВ	5,4

Были заформованы образцы полимерасфальтобетона на контрольных ПБВ (составы № 1 и 3) и модифицированных ПБВ: при непосредственном введении шунгита (состав №2) и в виде наполненной им полимерной композиции (состав №4). Концентрации полимера и пластификатора идентичны содержанию контрольных образцов и составляют 3,5% СБС марки КТР-401 и 1,5% Унипласта. Составы представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Составы ПБВ для приготовления полимерасфальтобетона

Количество компонентов от массы исходного битума, %	Непосредственное введение шунгита в состав ПБВ		Введение полимерно-шунгитовой композиции 100/100 в состав битума	
	Контрольное ПБВ №1	ПБВ №1	Контрольное ПБВ №2	ПБВ №2
	<i>Номера составов</i>			
	1	2	3	4
Полимер КТР-401	3,5		3,5	
Пластификатор Унипласт	1,5		1,5	
Шунгит	0	5	0	5

Влияние шунгита на свойства полимерасфальтобетонной смеси представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Влияние шунгита на свойства полимерасфальтобетонной смеси

Наименование показателей	Ед	Треб. ГОСТ 9128-2013	Непосредственное введение шунгита в состав ПБВ		Введение полимерно-шунгитовой композиции 100/100 в состав битума	
			Контрольное ПБВ №1	ПБВ №1	Контрольное ПБВ №2	ПБВ №2
			<i>Номера составов</i>			
			1	2	3	4
Водонасыщение, по объему	%	1-2,5	1,27	1,24	1,29	1,25
Предел прочности при сжатии, не менее						
- при 20 °С	МПа	2	5,40	6,07	5,49	6,54
- при 50 °С	МПа	1,1	1,58	1,95	1,65	2,24
- при 0 °С	МПа	≤9	8,56	8,02	8,60	8,0
Трещиностойкость предел прочности на растяжение при расколе при 0 °С	МПа	2,8-6	4,25	4,17	4,28	4,19
Сдвигоустойчивость по: - коэффициенту внутреннего трения, не менее		0,81	0,94	0,93	0,95	0,94
- сцепление при сдвиге, не менее	МПа	0,30	0,51	0,61	0,52	0,69
Водостойкость, не менее		0,90	0,92	0,97	0,92	0,98
Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее		0,85	0,86	0,91	0,86	0,93

На рисунке 4.2, представлены результаты изменения прочности образцов полимерасфальтобетона, приготовленных на модифицированном ПБВ (составы № 2 и 4) по сравнению с образцами на контрольных ПБВ (составы № 1 и 3).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что произошло увеличение основных прочностных характеристик полимерасфальтобетонной смеси для всех составов с использованием шунгита.

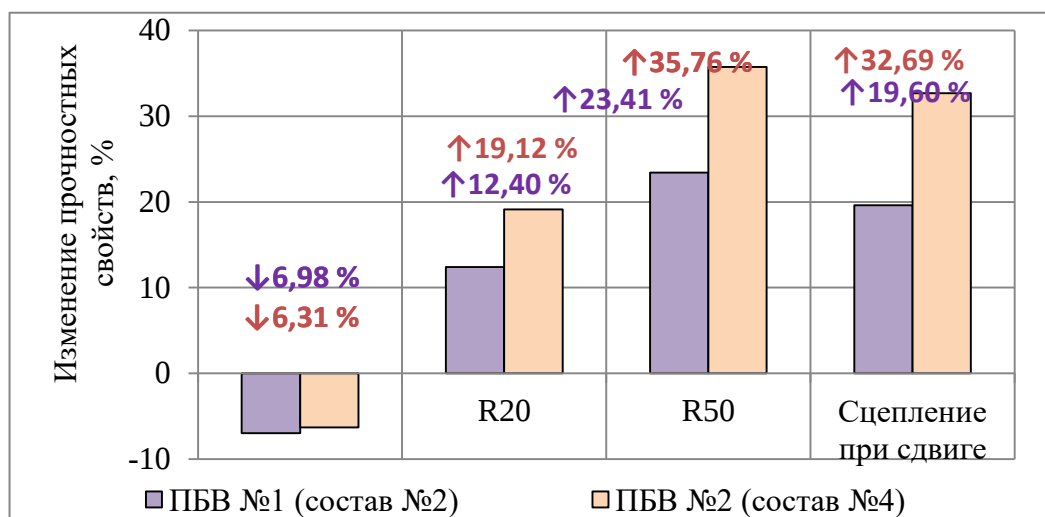


Рисунок 4.2 – Изменение прочностных характеристик образцов полимерасфальтобетона

Особенно большее влияние введение шунгита оказало на прочность при 50 °С, что объясняется повышением вязкости, температуры размягчения и структурированием вяжущего при использовании шунгита. Это должно положительно отразиться на устойчивости асфальтобетонного покрытия к колееобразованию. Прочность R_0 уменьшается, по сравнению с контрольными образцами, что свидетельствует об увеличении трещиностойкости образцов на 6,31-6,98 %.

Оценку влияния температуры на прочность асфальтобетона проводили также по двум коэффициентам: температурной чувствительности и теплостойкости.

Коэффициент температурной чувствительности определялся по отношению прочностей, полученных при температуре испытания 50 и 0 °С и рассчитывался по формуле (4.1):

$$K_{Тч} = \frac{R_{50}}{R_0}, \quad (4.1)$$

Коэффициент теплостойкости определялся по изменению прочностей, определяемых при температурах 50 и 20 °С, и рассчитывается по формуле (4.2):

$$K_{Тс} = \frac{R_{50}}{R_{20}}, \quad (4.2)$$

Результаты расчетов приведены на рисунке 4.3.

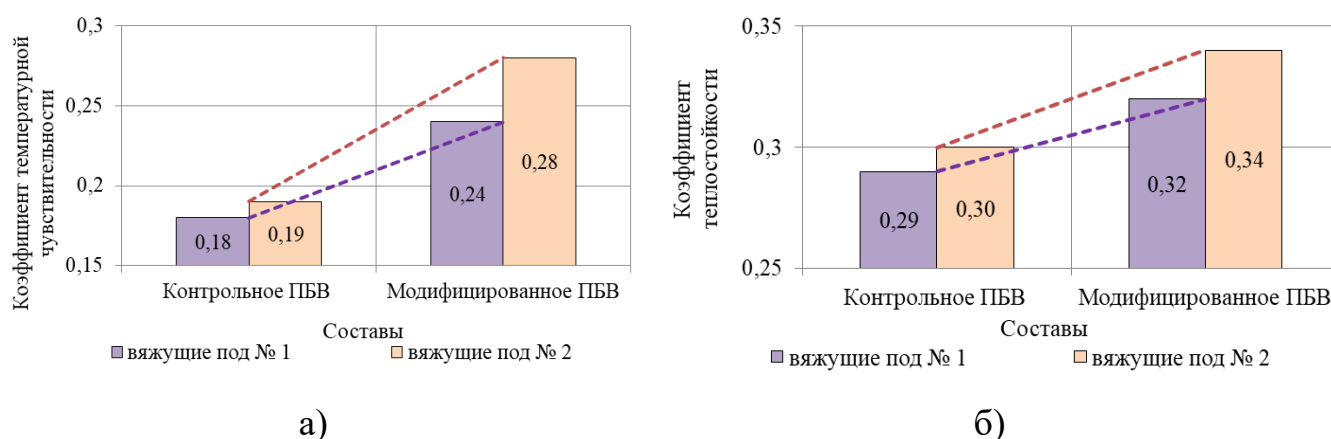


Рисунок 4.3 – Изменение коэффициента температурной чувствительности (а) и коэффициента теплостойкости (б)

Результаты показывают повышение коэффициентов $K_{Тч}$ и $K_{Тс}$ при непосредственном введении шунгита на 33% и 10% соответственно, при введении полимерно-шунгитовой композиции на 47% и 13%, что связано с расширением температурного интервала работоспособности при модифицировании ПБВ шунгитом. Полученные результаты позволяют прогнозировать более стабильные прочностные показатели полимерасфальтобетона при изменении температурных условий.

Значительный интерес представляло сравнение изменения показателей между асфальтобетоном на модифицированном ПБВ (состав №2) при непосредственном введении шунгита и при введении в составе полимерно-шунгитовой композиции (состав №4). Сравнив результаты, можно сделать вывод, что использование композиции оказало более значительное влияние на свойства полимерасфальтобетона, чем ПБВ при непосредственном введении шунгита: R_{20} выше на 7,74%; R_{50} на 14,87%; сцепление при сдвиге на 13,11%.

Таким образом, использование 5% шунгита в составе ПБВ, содержащего 3,5% СБС и 1,5% Унипласта, приводит к повышению прочностных характеристик полимерасфальтобетона при 20 и 50 °С, трещиностойкости, водостойкости, сдвигоустойчивости и теплостойкости. Причем введение шунгита в битум в составе композиции с полимером и пластификатором более эффективно, чем непосредственно в ПБВ. Это связано с формированием более тонкодисперсной структуры ПБВ при использовании этой технологии.

Исследовано также влияние шунгита при непосредственном его введении в ПБВ, приготовленное в ООО «Белгороддорстрой». В состав ПБВ входили: полимер СБС Л 30-01А, пластификатор Унипласт и битум БНД 70/100. Результаты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Влияние шунгита при непосредственном его введении в состав ПБВ, приготовленного на основе отечественного полимера, на свойства полимерасфальтобетонной смеси

Наименование показателей	Ед	Треб. ГОСТ 9128- 2013	Контрольное ПБВ	ПБВ + шунгит
			<i>Номера составов</i>	
			1	2
Водонасыщение, по объему	%	1-2,5	1,74	1,70
Предел прочности при сжатии, не менее				
- при 20 °С	МПа	2	4,98	5,61
- при 50 °С	МПа	1,1	1,44	1,75
- при 0 °С	МПа	≤9	8,77	8,26
Трещиностойкость предел прочности на растяжение при расколе при 0 °С	МПа	2,8-6	4,63	4,56
Сдвигоустойчивость по:				
- коэффициенту внутреннего трения, не менее		0,81	0,95	0,94
- сцепление при сдвиге, не менее	МПа	0,30	0,49	0,58
Водостойкость, не менее		0,90	0,91	0,95

Полученные результаты по изменению свойств модифицированного шунгитом ПБВ, приготовленного на основе отечественного полимера

СБС Л 30-01 А, подтвердили вывод, приведенный в третьей главе, о том что, марка полимера существенно не влияет на эффективность действия шунгита, как в составе ПБВ, так и в составе асфальтобетона. Так, увеличение прочности при 20°С для КТР-401 (таблица 4.4) и СБС (таблица 4.5) было одинаковым и составило 12%, при 50°С – 21,5% для СБС и 23% для КТР-401.

4.1.2 Эффективность применения полимерно-шунгитовой композиции при производстве асфальтобетонной смеси А 16 Вн по ГОСТ Р 58406.2-2020

Так как вяжущее с полимерно-шунгитовой композицией показало более высокие результаты, то оценку его влияния на примере наиболее распространенной в использовании для верхних слоев покрытий горячей асфальтобетонной смеси А 16 Вн проводили по методологии Маршалла именно с этим вяжущим. Был произведен подбор зернового состава минеральной части. Кривая гранулометрического состава применяемых минеральных материалов представлена на рисунке 4.4

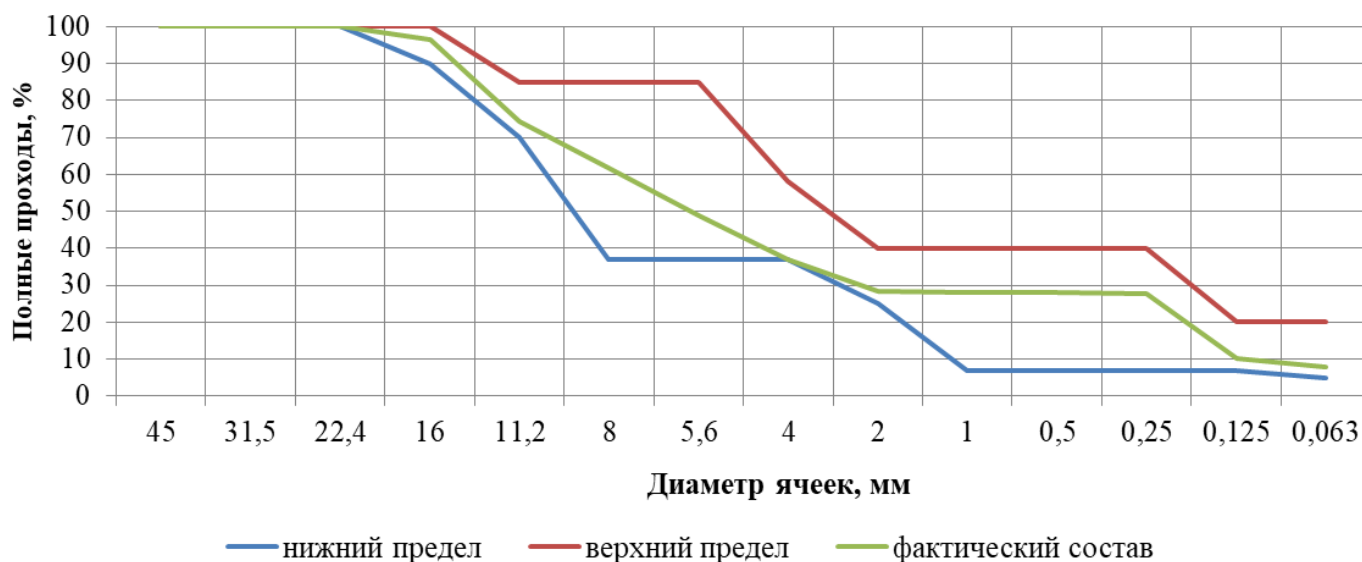


Рисунок 4.4 – Кривая зернового состава

Рациональное процентное содержание компонентов асфальтобетонной смеси приведено в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Рациональный состав асфальтобетонной смеси

Компоненты смеси	Количество компонентов, (вяжущее сверх 100 %)
Щебень гранитный фракции 8-16	35,45
Щебень гранитный фракции 4-8	17,72
Песок дробленый из гранита фракции 0-4	37,81
Минеральный порошок известняковый МП-2	3,54
ПБВ, полученное на основе композиции	5,48

В работе производились сравнительные испытания двух составов асфальтобетонных смесей (зерновой состав и количество вяжущего были идентичны):

- 1-й состав – контрольное ПБВ на основе БНД 70/100, содержащее 3,5% полимера СБС марки КТР-401 и 1,5% пластификатора Унипласт;
- 2-й состав – битум, модифицированный полимерно-шунгитовой композицией (СБС марки КТР-401 3,5% + Унипласт 1,5% / шунгит 5% , т.е. при соотношении 100/100).

Объемная и максимальная плотности, а также содержание воздушных пустот приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Характеристики образцов

Наименование показателя	ГОСТ Р 58406.2-2020	Составы	
		№1	№2
Максимальная плотность, г/см ³	не норм.	2,498	2,500
Объемная плотность, г/см ³	не норм..	2,406	2,408
Содержание воздушных пустот, %	от 2,5 до 4,5	3,7	3,7

Объемная и максимальная плотности исследуемых смесей незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует об однородности подобранных составов. Содержание воздушных пустот P_a в асфальтобетонной смеси, уплотненной в лабораторных условиях, – это важный критерий для подбора количества вяжущего в смеси. Уменьшение содержания воздушных пустот в

структуре заполнителя на 1% увеличивает проектное содержание вяжущего в среднем на 0,3-0,4 %. Согласно полученным данным, содержание воздушных пустот одинаково, следовательно, количество вяжущего подобрано оптимально. В таблице 4.8 представлены результаты испытаний асфальтобетонных образцов.

Таблица 4.8 – Результаты испытаний асфальтобетонных образцов А16Вн

Наименование показателя	ГОСТ Р 58406.2-2020	Составы	
		№1	№2
Коэффициент водостойкости	$\geq 0,85$	0,90	0,96
Разрушающая нагрузка по Маршаллу, Н	≥ 5340	12039	14095
Деформация по Маршаллу, мм	2,0-4,0	3,1	2,3
Пустоты в минеральном заполнителе (ПМЗ), %	$\geq 12,0$	14,0	13,9
Пустоты наполненные битумным вяжущим (ПНБ), %	67,0-80,0	73,6	73,4

Из результатов видно, что при введении полимерно-шунгитовой композиции (состав №2) коэффициент водостойкости асфальтобетона, который характеризует его способность сопротивляться разрушающему действию воды, увеличивается до 0,96. Любое увеличение данного коэффициента является значительным, поскольку показатель характеризуется малым значением по абсолютной величине.

Разрушающая нагрузка по Маршаллу и деформация по Маршаллу используются для оценки сдвигоустойчивости асфальтобетона – то есть его способности сопротивляться необратимым деформациям. Процентное изменение этих свойств представлено на рисунке 4.5.

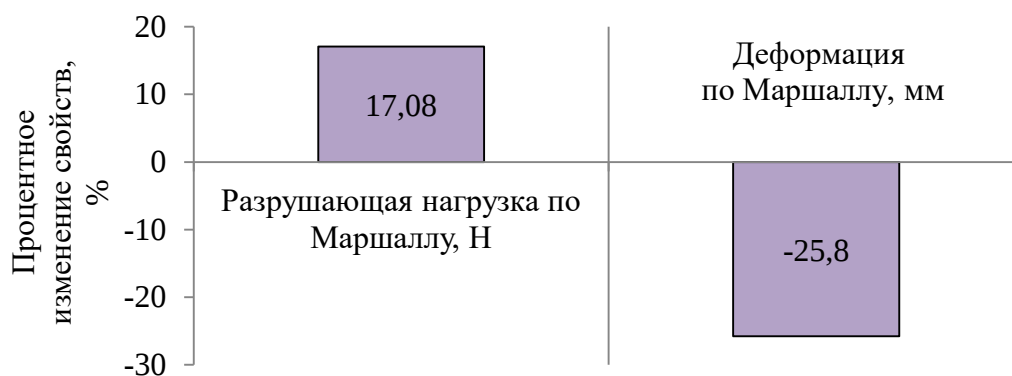


Рисунок 4.5 – Процентное изменение разрушающей нагрузки по Маршаллу и деформации по Маршаллу

Из рисунка видно, что показатели разрушающей нагрузки по Маршаллу превышают нормативные значения более чем в 2 раза, а исследуемый показатель для асфальтобетона на битуме, модифицированном полимерно-шунгитовой композицией, на 17,07% выше по сравнению с показателем образцов на контрольном ПБВ. Установленное увеличение свидетельствует о том, что асфальтобетон исследуемого состава будет более устойчив к образованию колеи, впадин и наплывов в процессе эксплуатации, чем асфальтобетон с применением традиционного ПБВ.

Деформация по Маршаллу модифицированного состава №2 ниже на 25,81%. Уменьшение показателя означает, что введение композиции (СБС+Унипласт)/шунгит увеличивает устойчивость асфальтобетонных смесей к остаточным деформациям.

Полученные в работе данные по пустотам в минеральном заполнителе (ПМЗ) для всех исследуемых составов одинаковые – 13,9-14,0%, что свидетельствует о том, что модификация битума полимерно-шунгитовой композицией не оказала негативного влияния на уплотнение образцов асфальтобетонной смеси при их изготовлении.

Пустоты, наполненные битумным вяжущим (ПНБ), являются расчетной величиной и зависят от пустот в минеральном заполнителе и содержания воздушных пустот. Рассчитываются по формуле 4.3:

$$\text{ПНБ} = 100 * \left(\frac{\text{ПМЗ} * P_a}{\text{ПМЗ}} \right), \quad (4.3)$$

По результатам расчета указанные величины незначительно отличаются друг от друга (таблица 4.8).

Таким образом, введение полимерно-шунгитовой композиции в состав битума оказало положительное влияние на физико-механические свойства асфальтобетонной смеси. Установлено повышение водостойкости образцов с композицией (СБС+Унипласт)/шунгит по сравнению с традиционным ПБВ, что будет способствовать увеличению срока службы асфальтобетонного покрытия.

Повышение разрушающей нагрузки по Маршаллу и снижение деформации по Маршаллу способствует увеличению устойчивости асфальтобетонных смесей к остаточным деформациям. На основании этого можно сделать вывод о целесообразности применения композиции (СБС+Унипласт)/шунгит при производстве асфальтобетонных смесей.

4.2 Изменение эксплуатационных характеристик асфальтобетона

Одной из важнейших характеристик дорожных асфальтобетонных покрытий является их долговечность. Во многих случаях этот показатель является главным критерием при выборе составов и технологий приготовления различных асфальтобетонных смесей.

Долговечность асфальтобетонного покрытия обусловлена способностью материала противостоять комплексному воздействию механических нагрузок, изменению температуры и влажности, влиянию ультрафиолетового и инфракрасного излучения, замораживания-оттаивания, растворов противогололедных реагентов и других эксплуатационных воздействий в течение проектного срока службы.

В работе [208] отмечается, что при оценке долговечности асфальтобетона необходимо выбирать такие показатели, которые характеризуют состояние дорожного покрытия при наиболее характерных причинах его разрушения, например, температурную устойчивость, коррозионную стойкость, изменение свойств при длительном водонасыщении.

Известно [209], что на характеристики асфальтобетона большое влияние оказывают физико-химические и реологические свойства вяжущего, в частности, температурный интервал пластичности, динамическая вязкость, когезионная прочность, адгезия к минеральным материалам. Из результатов исследований, представленных в предыдущей главе и в [115, 116, 179, 210-212] следует, что указанные характеристики улучшаются при использовании шунгита в составе ПБВ. Установлено также [213, 214], что применение ПБВ, модифицированного

шунгитом, позволяет повысить прочность и сдвигоустойчивость асфальтобетона, что должно способствовать повышению сопротивляемости эксплуатационным нагрузкам. С другой стороны, увеличение сцепления вяжущего к минеральным материалам, водостойкости, приведет к повышению устойчивости к погодноклиматическим факторам.

Результаты исследований, приведенные в таблице 3.23, показали, что при использовании тонкодисперсного шунгита в ПБВ как при его непосредственном введении, так и в составе полимерно-шунгитовой композиции, повышается температура размягчения вяжущего и расширяется температурный интервал нахождения битума в вязко-пластичном состоянии (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Интервал пластичности исходного и модифицированного ПБВ

Непосредственное введение шунгита в состав ПБВ		Введение полимерно-шунгитовой композиции в битум	
Исходное ПБВ	ПБВ+шунгит	Исходное ПБВ	ПБВ+шунгит
83,2	92,4	82,4	95,4

Как видно из таблицы 4.9, температурный интервал пластичности ПБВ при его модифицировании шунгитом возрастает на 10-16 %, что будет способствовать повышению устойчивости к образованию колеи на покрытии, а также снижению образования низкотемпературных трещин.

Одним из параметров, обеспечивающих долговечность асфальтобетона, является когезионная прочность вяжущего. Из результатов, представленных в таблице 3.23, следует, что максимальное усилие при разрыве возрастает на 28 и 50 % при непосредственном введении шунгита в ПБВ и в составе композиции соответственно. Следовательно, значительно возрастает способность вяжущего сопротивляться внешним воздействиям без нарушения сплошности среды.

Результаты по повышению динамической вязкости при температуре ниже 120°С модифицированного шунгитом ПБВ (рисунок 3.16), свидетельствуют о снижении вероятности образования пластических деформаций в асфальтобетонном покрытии, т.е. повышении его колееустойчивости.

Известно, что одной из причин разрушения асфальтобетонных покрытий является старение битума, входящего в его состав. Результаты, представленные в разделе 3.5.1 и в [215], свидетельствуют о том, что тонкодисперсный шунгит замедляет интенсивность деградиационных процессов в вяжущем.

Для количественной оценки интенсивности старения модифицированного шунгитом ПБВ по сравнению с исходным, были использованы коэффициенты старения (формула 4.4) и индекс реологической стабильности вяжущего (формула 4.5).

$$K_{ст} = \frac{P_{ст}}{P_{исх}}, \quad K_{ст} = \frac{T_{ст}}{T_{исх}}, \quad (4.4)$$

где $P_{исх}$ - пенетрация до старения; $P_{ст}$ - пенетрация после старения;

$T_{исх}$ – температура размягчения до старения; $T_{ст}$ - температура размягчения после старения.

$$I_d = \frac{\eta_{исх}}{\eta_{ст}}, \quad (4.5)$$

где $\eta_{исх}$ - динамическая вязкость при контрольной температуре до старения;

$\eta_{ст}$ - динамическая вязкость при контрольной температуре после старения.

Результаты вычисления коэффициентов старения приведены в таблице 4.10, а индекса реологической стабильности представлены на рисунке 4.6.

Таблица 4.10 – Коэффициенты старения ПБВ

Коэффициент старения	Номер составов							
	0	1	2	3	4	5	6	7
По пенетрации	0,73	0,80	0,75	0,79	0,82	0,76	0,83	0,83
По температуре размягчения	1,27	1,18	1,22	1,17	1,18	1,30	1,18	1,16

Из результатов таблицы 4.10 следует, что при введении шунгита всех месторождений интенсивность деградиационных процессов замедляется, т.к. коэффициент старения по пенетрации растет, а по температуре размягчения уменьшается. Причем, как было установлено ранее, наибольшим ингибирующим эффектом обладают образцы № 6, 7, 1, 4.

Изменение индекса реологической стабильности также свидетельствует о повышении стойкости к воздействию технологических температур при введении шунгита в полимерно-битумное вяжущее (рисунок 4.6).

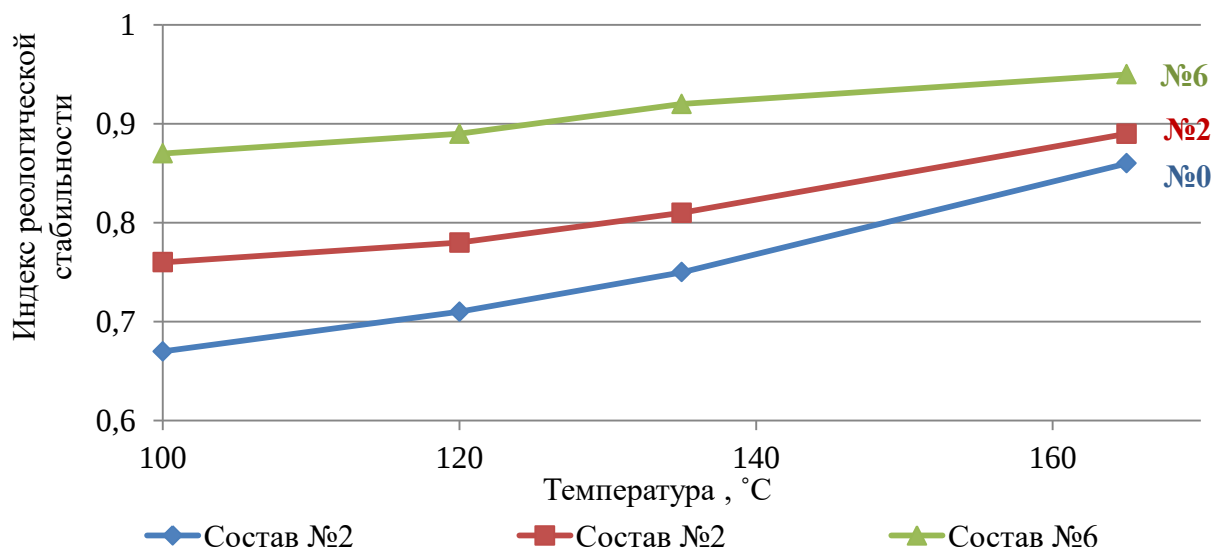


Рисунок 4.6 – Индекс реологической стабильности исследуемых образцов

Представленные результаты являются дополнительным подтверждением замедления деструктивных процессов ПБВ в присутствии тонкодисперсного шунгита.

Таким образом, улучшение исследованных свойств ПБВ в результате его модифицирования шунгитом, позволяет прогнозировать получение асфальтобетонного покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками и долговечностью.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 58406.2-2020, к эксплуатационным характеристикам асфальтобетона относятся водостойкость и устойчивость к колееобразованию.

Были проведены исследования длительной водостойкости (до 90 суток водонасыщения) следующих образцов асфальтобетона: состав №1- битум; состав №2- исходное ПБВ; состав №3 – ПБВ при непосредственном введении шунгита в его состав; состав №4 – ПБВ, полученное путем введения полимерно-шунгитовой композиции в битум. Результаты приведены на рисунке 4.7.

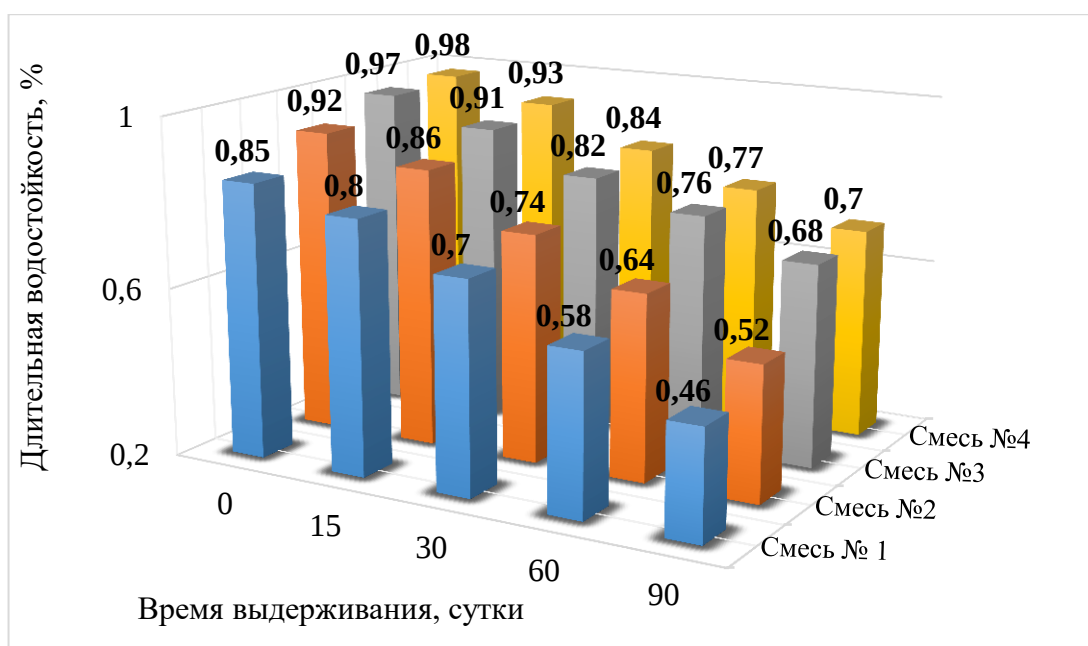


Рисунок 4.7 – Длительная водостойкость исследуемых образцов

Полученные результаты показали, что водостойкость опытных смесей № 3 и 4 (с содержанием шунгита) выше, чем у ПБВ без шунгита (смесь № 2). При сравнении результатов для образцов асфальтобетона из смеси № 3 и 4 видно, что, при использовании в составе ПБВ полимерно-шунгитовой композиции, водостойкость образцов асфальтобетона через 90 суток водонасыщения изменилась на 40%, а при непосредственном введении шунгита – на 42%, тогда как этот показатель для исходного ПБВ понизился на 77%. Следовательно, использование шунгита в составе асфальтобетона приведет к повышению устойчивости к погодно-климатическим факторам.

Для исследования колеестойкости, в секторном уплотнителе изготавливались образцы-плиты асфальтобетона А16 Вн на основе ПБВ, модифицированного шунгитом, и на основе немодифицированного ПБВ 60. В таблице 4.11 и на рисунке 4.8 представлены результаты проведенных испытаний.

Таблица 4.11 – Показатели колеестойкости образцов А 16 Вн

Вид вяжущего	Интенсивность образования колеи, мм/1000циклов	Глубина колеи, мм	Пропорциональная глубина колеи, %
Немодифицированное ПБВ 60	0,06	3,1	5,4
ПБВ+шунгит	0,05	2,7	4,9

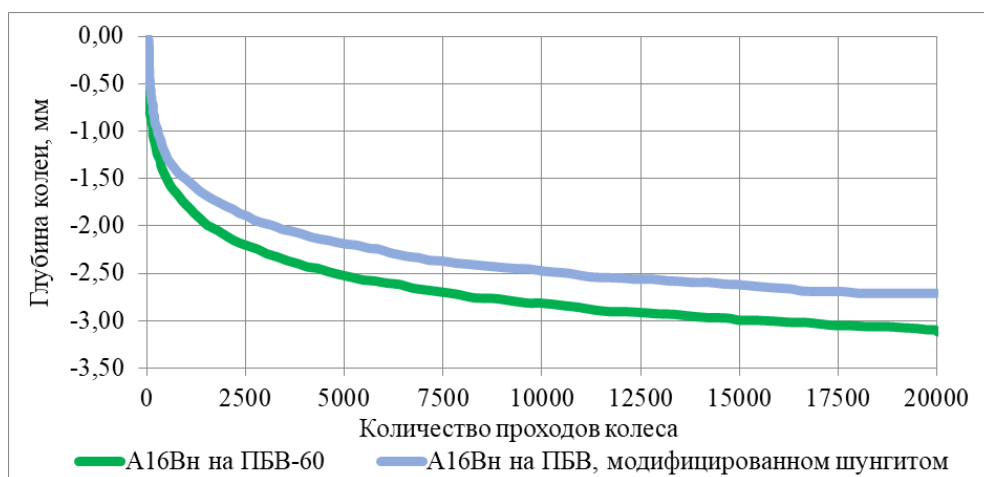


Рисунок 4.8 – График колеестойкости образцов асфальтобетона А 16 Вн на немодифицированном ПБВ 60 и на ПБВ, модифицированном шунгитом

Из графика развития колеи можно сделать вывод, что на кривой наблюдаются две характерных стадии: доуплотнение под колесной нагрузкой (участок от 0 до 2000) и линейное развитие пластических деформаций (участок от 2000 до 20000). Из таблицы 4.11 видно, что интенсивность образования колеи смеси А16 Вн на ПБВ 60 на 20% выше, чем на ПБВ, модифицированном шунгитом. При количестве проходов колеса, равном 20000, глубина колеи на образцах асфальтобетона с ПБВ-60 достигла значения 3,1 мм, в то время как у образца на ПБВ, модифицированном шунгитом, – 2,7 мм, что на 13% меньше и свидетельствует об эффективности влияния шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего на устойчивость асфальтобетона к колееобразованию.

Произведен расчет срока службы покрытия по методике, изложенной в [216]. Он определяется по формуле (4.6).

$$T_{\text{пласт}} = (K_{\text{усл}} \cdot H_{\text{кр}}) / (H_1 \cdot I_{\text{расч}} \cdot T_{50}), \quad (4.6)$$

где $K_{\text{усл}}$ – коэффициент условий движения, для свободных условий движения принимается – 1,3;

$H_{\text{кр}}$ – критическая деформация (допустимая глубина колеи); для расчетов принимают 0,02 м согласно распоряжению Росавтодора № ОС-441-р от 17.05.2002;

H_1 – величина пластической деформации (глубина колеи), м, после одного цикла воздействия колесной нагрузки при температуре 60 °С, определяется в соответствии с результатами испытаний на колесобразование;

$I_{\text{расч}}$ – интенсивность движения по полосе расчетных автомобилей – 200 авт./сут;

T_{50} - количество часов в году с температурой покрытия 60°С и выше, – 190 ч/год;

Пластическую деформацию асфальтобетона после одного цикла нагружения H_1 , м, определяли по формуле (4.7)

$$H_1 = \frac{h_2 - h_1}{N_2 - N_1} 0,001 \quad , \quad (4.7)$$

где N_1 – минимальное количество циклов прохода нагруженного колеса;

N_2 – максимальное количество циклов прохода нагруженного колеса;

h_1 – деформация образца после минимального количества циклов прохода нагруженного колеса, мм;

h_2 – деформация образца после максимального количества циклов прохода нагруженного колеса, мм.

Результаты расчетов срока службы по показателю критической колеи приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Расчет срока службы покрытия

Показатель	Вид применяемого вяжущего	
	ПБВ+шунгит	ПБВ
Деформация при минимальном количестве циклов нагружения, мм	1,8	2,0
Деформация при максимальном количестве циклов нагружения, мм	2,7	3,1
Минимальное количество циклов нагружения	2000	2000
Максимальное количество циклов нагружения	20000	20000
Расчетный срок службы дорожной одежды, лет	13,684	11,248

Результаты расчетов показали, что применение полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, в составе асфальтобетона А 16 Вн позволяет увеличить срок службы на 2,5 года.

4.3 Выводы

1. Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение по получению полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, обеспечивающее производство асфальтобетона с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. За счет модификации полимерно-битумного вяжущего тонкодисперсным шунгитом, введенным непосредственно в ПБВ при его приготовлении, или в битум в составе композиции, включающей полимер стирол-бутадиен-стирол, пластификатор Унипласт и шунгит, обеспечивается воздействие на структуру и физико-химические характеристики вяжущего, что позволяет повысить прочность, водостойкость, сдвигоустойчивость, колееустойчивость асфальтобетона.

2. Использование шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего позволяет увеличить основные прочностные характеристики полимерасфальтобетона: R_{20} на 12,40 и 19,12 %; R_{50} на 23,41 и 35,76 %; сцепление при сдвиге на 19,60 и 32,69 %. Это объясняется повышением вязкости, температуры размягчения и структурированием вяжущего при использовании шунгита.

3. Введение шунгита в вяжущее в составе композиции оказало большее положительное влияние на свойства полимерасфальтобетона, чем непосредственное введение шунгита: R_{20} выше на 7,74%; R_{50} на 14,87%; сцепление при сдвиге на 13,11%. Это связано с формированием более тонкодисперсной структуры ПБВ при использовании указанной технологии.

4. Установлено увеличение коэффициента водостойкости, разрушающей нагрузки по Маршаллу на 17,07% по сравнению с асфальтобетоном, полученным на традиционном полимерно-битумном вяжущем, что положительно отразится на

долговечности асфальтобетонного покрытия. Уменьшение деформации по Маршаллу на 25,81% будет способствовать повышению устойчивости асфальтобетона А16 Вн к остаточным деформациям.

5. Показано, что структура модифицированного шунгитом полимерно-битумного вяжущего сохраняет стабильность в течение длительного времени, в отличие от исходного ПБВ, что положительно отразилось на эксплуатационных характеристиках асфальтобетона.

6. За счет улучшения характеристик ПБВ (расширения температурного интервала пластичности, повышения динамической вязкости, когезионной прочности, адгезии к минеральным материалам) в результате модифицирования его тонкодисперсным шунгитом, происходит повышение эксплуатационных характеристик асфальтобетона: теплостойкости, длительной водостойкости, устойчивости к старению.

7. Установлено, что асфальтобетон типа А16 Вн, полученный на модифицированном шунгитом ПБВ, имеет более высокую длительную водостойкость (до 90 суток).

8. Установлено повышение устойчивости к колееобразованию асфальтобетона А16 Вн на модифицированном вяжущем по сравнению с контрольным. При использовании асфальтобетона на основе модифицированного шунгитом вяжущего, срок службы дорожного покрытия увеличится на 2,5 года.

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ ШУНГИТА В СОСТАВ ВЯЖУЩЕГО. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

5.1 Технология приготовления модифицированного шунгитом ПБВ в производственных условиях

На асфальтобетонных заводах, оснащенных оборудованием для производства полимерно-битумного вяжущего (рисунок 5.1), тонкодисперсный шунгит для приготовления ПБВ целесообразно использовать без предварительной подготовки.

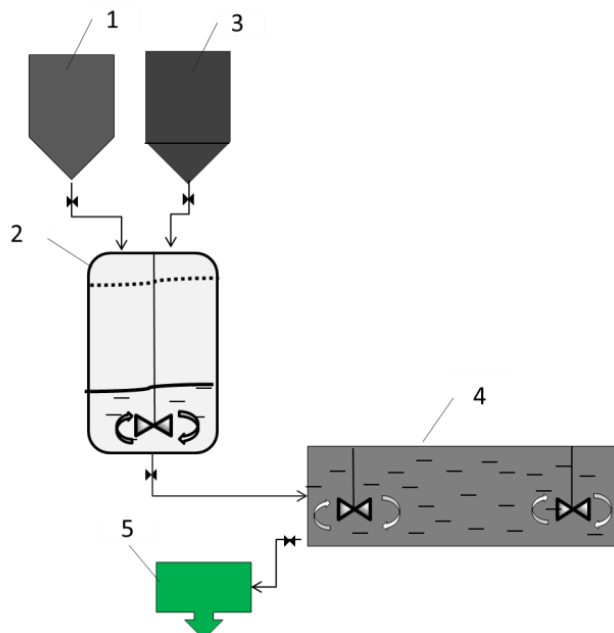


Рисунок 5.1 – Технология введения шунгита в состав полимерно-битумного вяжущего:

- 1 - бункер-дозатор ПБВ; 2 - смеситель для модифицирования ПБВ;
 3 - бункер-дозатор для шунгита; 4 - емкость для созревания ПБВ; 5 - расходная емкость АБЗ

Основные операции по технологии, представленной на рисунке 5.1:

- I. В бункер-дозаторе (1) разогрев ПБВ до температуры 160°С;
- II. Подача 1/3 части разогретого ПБВ в смеситель (2);
- III. Подача шунгита из бункер-дозатора (3) в 1/3 часть ПБВ;

IV. Перемешивание концентрированной смеси при 160°С в течение 5 минут;

V. Введение остальной части полимерно-битумного вяжущего в смеситель (2) до достижения необходимой концентрации шунгита в полимерно-битумном вяжущем и перемешивание до однородного состояния;

VI. Подача модифицированного полимерно-битумного вяжущего на дозревание (4) при $T=120^{\circ}\text{C}$ при постоянном перемешивании;

VII. Перекачивание в расходную емкость АБЗ (5).

Полимерно-шунгитовая композиция для производства ПБВ может быть использована после предварительного ее приготовления и измельчения на специальном предприятии (рисунок 5.2).

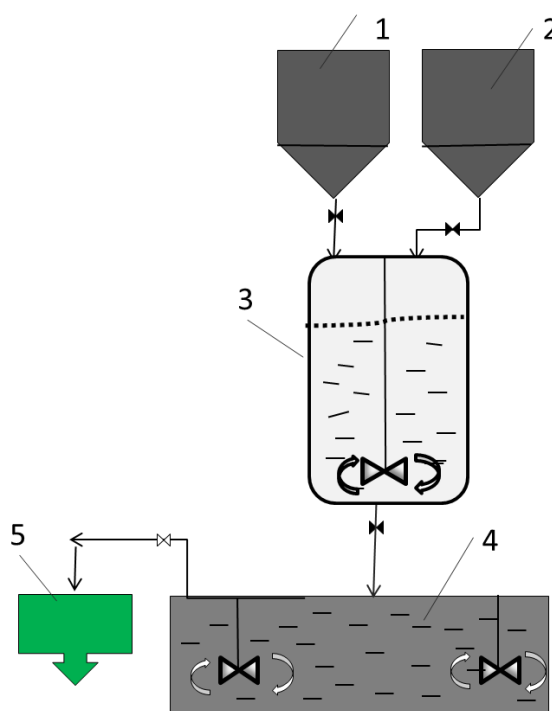


Рисунок 5.2 – Технология введения композиции в состав битума:

- 1 - бункер-дозатор битума; 2 - бункер-дозатор измельченной композиции;
 3 - емкость для приготовления ПБВ; 4 - емкость для созревания ПБВ;
 5 - расходная емкость АБЗ

Основные операции по технологии на рисунке 5.2:

I. Подача из бункер-дозатора (1) обезвоженного и разогретого до температуры 120°С битумного вяжущего в емкость для приготовления ПБВ (3);

II. Подача композиции из бункер-дозатора (2) в емкость для приготовления ПБВ (3), перемешивание вяжущего до однородного состояния при температуре 160°С;

III. Подача модифицированного полимерно-битумного вяжущего на дозревание (4) при $T=120^{\circ}\text{C}$ с постоянным перемешиванием;

IV. Перекачивание в расходную емкость на АБЗ (5).

Следующие схемы применимы при приготовлении модифицированного полимерно-битумного вяжущего. Аналогично для композиции.

На рисунках 5.3 и 5.4 представлены схемы производства ПБВ, модифицированного шунгитом, и приготовление композиции с последующим введением ее в битум.

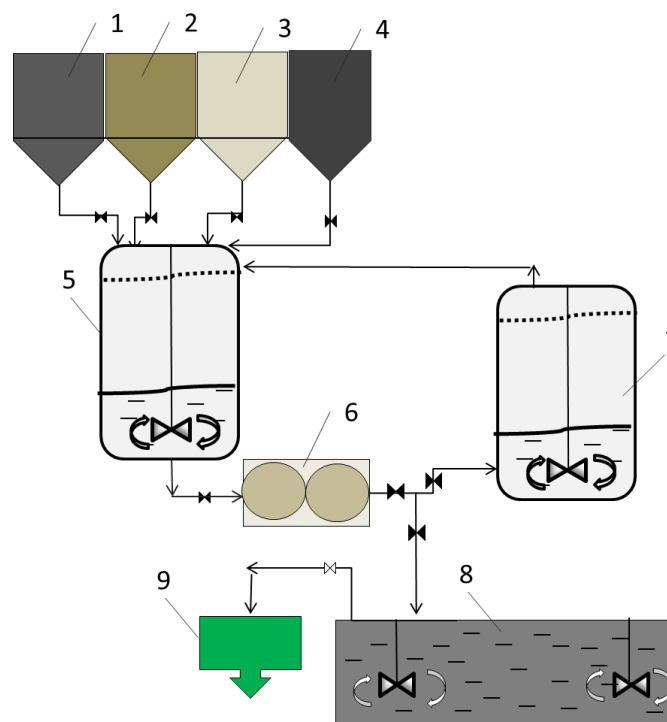


Рисунок 5.3 – Технология приготовления ПБВ, модифицированного шунгитом:

1 - бункер-дозатор для битума; 2 - бункер-дозатор для пластификатора; 3 - бункер-дозатор для полимера; 4 - бункер-дозатор для шунгита; 5 - емкость для приготовления ПБВ; 6 - коллоидная мельница; 7 - вторая емкость для приготовления ПБВ; 8 - емкость для созревания ПБВ; 9 - расходная емкость АБЗ

Основные технологические операции представлены на рисунке 5.3:

- I. Дозирование $\frac{1}{4}$ части битума с пластификатором в емкость для приготовления ПБВ (5), перемешивание в течение 5-10 минут.
- II. Введение полимера и шунгита из емкости (3) и (4) соответственно, в емкость для приготовления ПБВ (5) и добавление остальной части битума;
- III. Диспергирование полимера через коллоидную мельницу (6) во вторую емкость (7), повтор цикла 3-4 раза до однородности;
- IV. Подача модифицированного полимерно-битумного вяжущего на дозревание (8) при $T=120^{\circ}\text{C}$ с постоянным перемешиванием;
- V. Перекачивание в расходную емкость на АБЗ (9).

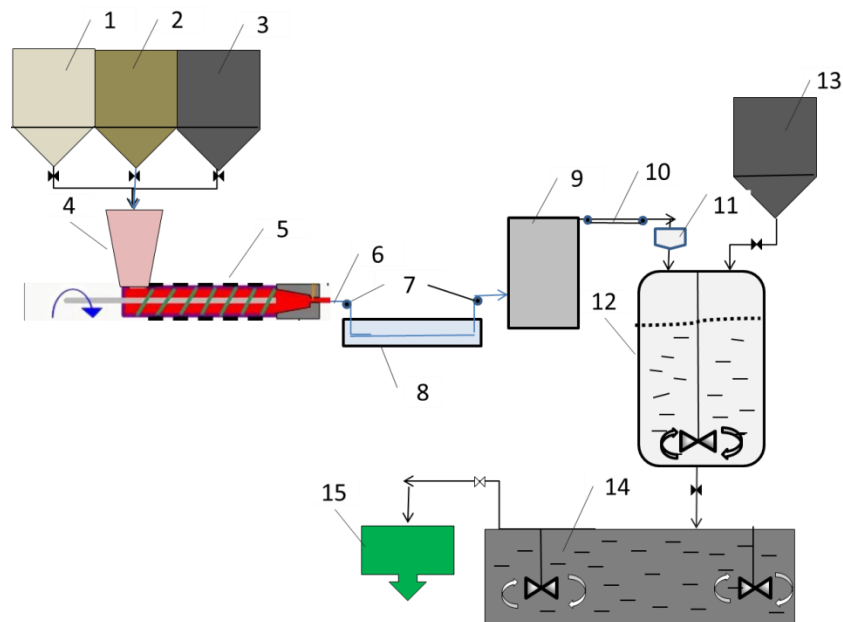


Рисунок 5.4 – Технология приготовления битума, модифицированного полимерно-шунгитовой композицией:

- 1 - бункер-дозатор для полимера; 2 - бункер-дозатор для пластификатора;
- 3 - бункер-дозатор для шунгита; 4 - бункер-дозатор экструдера; 5 - экструдер;
- 6 - полимерно-шунгитовая композиция; 7 - валы для транспортировки;
- 8 - охлаждающая ванна; 9 - измельчитель композиции; 10 - транспортерная лента;
- 11 - дозатор измельченной композиции; 12 - емкость для приготовления ПБВ;
- 13 - бункер-дозатор битума; 14 - емкость для созревания ПБВ;
- 15 - расходная емкость АБЗ

Основные операции по технологии на рисунке 5.4:

- I. Приготовление композиции: загрузка из бункер-дозаторов полимера (1), пластификатора (2) и шунгита (3) через бункер (4) в экструдер (5);
- II. Охлаждение готовой композиции (6) в охлаждающей ванне (8), с последующим измельчением (9) и транспортировкой через ленту (10) в дозатор (11) и в емкость для приготовления ПБВ (12);
- III. Подача разогретого до $T=120^{\circ}\text{C}$ битума из бункер-дозатора (13) в емкость для приготовления ПБВ (12) и перемешивание при $T=160^{\circ}\text{C}$ до однородного состояния;
- IV. Подача модифицированного полимерно-битумного вяжущего на дозревание (14) при $T=120^{\circ}\text{C}$ с постоянным перемешиванием;
- V. Перекачивание в расходную емкость на АБЗ (15).

5.2 Разработка нормативных документов и промышленная апробация результатов исследования

Для внедрения разработанных составов и технологий были разработаны следующие нормативные документы:

- Стандарт организации СТО «Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом. Технические условия»;
- Технологический регламент на производство полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом.

Для выполнения ремонта верхнего слоя покрытия была запроектирована по ГОСТ 58406.1-2020 смесь ЩМА-16 на основе: щебня трех фракций 11,2-16 мм, 8-11,2 мм и 4-8 мм производства ООО «Выбор-С», отсева дробления фракции 0-4 мм производства АО «Павловск Неруд», а также минерального порошка МП-2.

Зерновой состав приведен на рисунке 5.5.

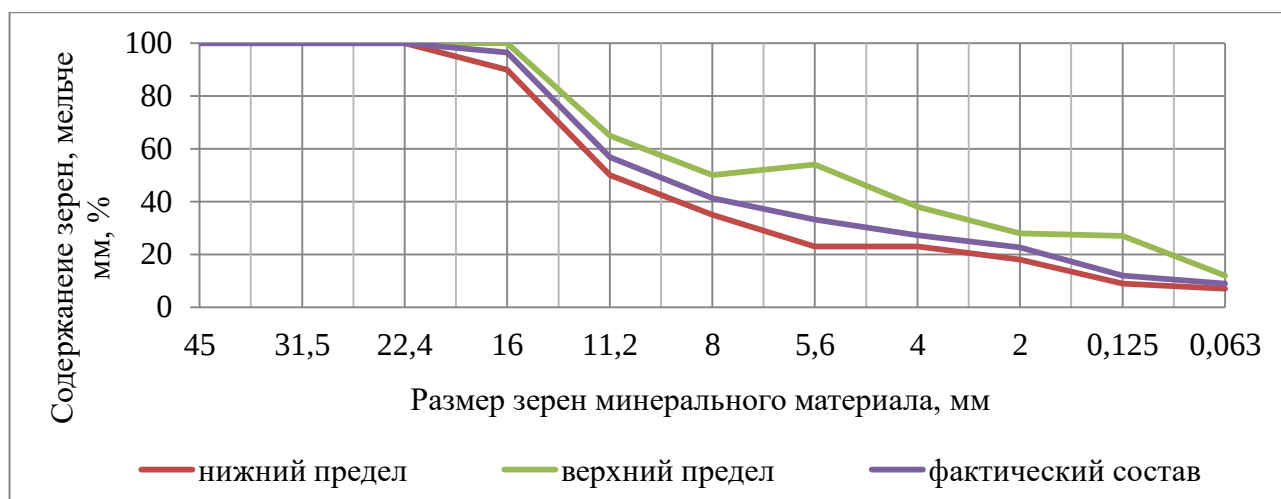


Рисунок 5.5 – График зернового состава ЦМА-16

В составе ПБВ 60, применяемого на контрольном участке, использовалась адгезионная добавка ДАД-К (0,8 % от массы вяжущего). На опытном участке в качестве вяжущего использовалось ПБВ, модифицированное шунгитом, в количестве 5 %. В обоих случаях, использовалась стабилизирующая добавка Нанобит (0,4% сверх минеральной части). На контрольном и опытном участке использовалось одинаковое количество вяжущего – 6,16 % (сверх минеральной части). Составы исследуемых смесей представлены в таблицах 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1 – Состав смеси на основе ПБВ-60 (Смесь №1)

Компоненты смеси	Количество компонентов		Дозировка на замес 1000кг
	вяжущего сверх 100%	вяжущего в 100%	
Щебень фракции 11,2-16	45,45	42,63	426,3
Щебень фракции 8-11,2	13,64	12,80	128,0
Щебень фракции 4-8	13,6	12,80	128,0
Отсев дробления фракции 0-4	16,36	15,35	153,5
Минеральный порошок	10,91	10,24	102,4
Нанобит	0,40	0,38	3,8
ПБВ	6,16	5,80	58,0
в том числе ПАВ 0,8 %	(6,111 + 0,049)	(5,754 + 0,046)	(57,933 + 0,467)

Таблица 5.2 – Состав смеси с применением ПБВ, модифицированного шунгитом (Смесь №2)

Компоненты смеси	Количество компонентов		Дозировка на замес 1000кг
	вяжущего сверх 100%	вяжущего в 100%	
Щебень фракции 11,2-16	45,45	42,63	426,3
Щебень фракции 8-11,2	13,64	12,80	128,0
Щебень фракции 4-8	13,6	12,80	128,0
Отсев дробления фракции 0-4	16,36	15,35	153,5
Минеральный порошок	10,91	10,24	102,4
Нанобит	0,40	0,38	3,8
ПБВ	6,16	5,80	58,0
в том числе шунгит 5 %	(5,852 + 0,308)	(5,510 + 0,290)	(55,1 + 2,9)

Щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь была выпущена на заводе Benninghoven TBA 2000. Результаты испытаний представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты сравнительных испытаний исследуемых составов

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58406.2-2020	Составы	
		№1	№2
Объемная плотность, г/см ³	не норм.	2,422	2,424
Максимальная плотность, г/см ³	не норм.	2,487	2,489
Показатель стекания вяжущего, % по массе	не более 0,20	0,11	0,9
Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	2,6	2,6
Пустоты в минеральном заполнителе (ПМЗ), %	не менее 16,0	16,2	16,1
Коэффициент водостойкости	не менее 0,85	0,91	0,95
Разрушающая нагрузка по Маршаллу, Н	6200	7340	9374
Деформация по Маршаллу, мм	2,0-4,0	2,5	2,1
Средняя глубина колеи, мм	не более 4,0	2,2	1,9

Как следует из таблицы 5.3, обе смеси по всем показателям удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 58406.2-2020. Объемная и максимальная плотности имеют незначительное отклонение друг от друга, что указывает на правильность подбора рецептуры смеси, кроме этого, смеси содержат одинаковое количество воздушных пустот, а, следовательно, и концентрация вяжущего подобрана рационально. Следует отметить, что при использовании модифицированного шунгитом ПБВ, наблюдаются увеличение эксплуатационных показателей покрытия (коэффициента водостойкости и колеестойкости), а также разрушающей нагрузки деформации по Маршаллу.

Асфальтобетонная смесь была уложена на автомобильной дороге «Разумное-Севрюково-Новосадовый» км 9+030 – км 9+230 Белгородского района в Белгородской области.

Через год эксплуатации дороги из покрытия были отобраны керны. Результаты их испытаний приведены в таблице 5.4, а физико-механические характеристики смеси – таблице 5.5.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний вырубок с опытного и контрольного участка

Показатели	Вырубки						Требования ГОСТ Р 58406.1- 2020
	ПБВ 60			ПБВ+шунгит			
	км 9+260, право	км 9+310, право	км 9+360, право	км 9+210, право	км 9+160, право	км 9+110, право	
Объемная плотность, г/см3	2,420	2,427	2,418	2,421	2,426	2,427	не норм.
Содержание воздушных пустот, %	2,7	2,4	2,9	2,6	2,4	2,4	2,0-6,0

Результаты лабораторного контроля показали, что по физико-механическим свойствам вырубки соответствуют требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020.

Таблица 5.5 – Результаты испытания физико-механических характеристик кернов асфальтобетонного покрытия

Наименование показателя	ГОСТ Р 58406.2-2020	Составы	
		№1	№2
Объемная плотность, г/см ³	для смеси ЩМА-16	2,409	2,413
Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	3,1	2,9
Пустоты в минеральном заполнителе (ПМЗ), %	не менее 16,0	16,6	16,5
Коэффициент водостойкости	не менее 0,85	0,86	0,92
Разрушающая нагрузка по Маршаллу, Н	6200	6451	8676
Деформация по Маршаллу, мм	2,0-4,0	2,4	2,0

Приведенные результаты показали, что ЩМА-16 на основе модифицированного шунгитом полимерно-битумного вяжущего, имеет о большую сопротивляемость к воздействию погодно-климатических факторов и транспортной нагрузки по сравнению с контрольным составом.

5.3 Экономическая эффективность применения шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего

Основными составляющими снижения себестоимости при введении шунгита является уменьшение необходимого количества дорогостоящего полимера с сохранением эксплуатационных характеристик полимерно-битумного вяжущего.

Таблица 5.6 – Расчет стоимости 100 тонн немодифицированного полимер-битумного вяжущего

Наименование компонента	Единица измерения	Количество элементов затрат	Цена единицы измерения, рублей	Итоговая стоимость, рублей
БНД 70/100	т	95,0	46000	4370000
Полимер	т	3,5	280000	980000
Пластификатор	т	1,5	70000	105000
Адгезионная добавка ДАД К	т	0,8	288000	230400
Итого:				5685400

В таблице 5.7 приведен расчет стоимости 100 тонн модифицированного шунгитом полимер-битумного вяжущего с уменьшенным содержанием полимера на 10%.

Таблица 5.7 – Расчет стоимости 100 тонн модифицированного шунгитом полимер-битумного вяжущего с уменьшенным на 10% содержание полимера

Наименование компонента	Единица измерения	Количество элементов затрат	Цена единицы измерения, рублей	Итоговая стоимость, рублей
БНД 70/100	т	89,75	46000	4128500
Полимер	т	3,15	280000	882000
Пластификатор	т	1,4	70000	98000
Шунгит	т	5,70	24000	136800
Итого:				5245300

Таким образом, использование шунгита позволяет сократить количество полимера на 10%, что дает экономию 440100 руб. за каждые 100 тонн вяжущего.

Выполнен расчет выпуска 2-х вариантов асфальтобетонных смесей: на ПБВ, модифицированном шунгитом и немодифицированном ПБВ. Результаты представлены в таблицах 5.8 и 5.9.

Таблица 5.8 – Расчет стоимости 100 тонн асфальтобетона на немодифицированном полимерно-битумном вяжущем

Наименование элементов затрат	Количество элементов затрат	Цена единицы измерения, рублей	Итоговая стоимость, рублей
Затраты труда рабочих-строителей, чел.-ч	22,75	39,49	898,40
Затраты труда машинистов	3,3	51,93	171,37
АБЗ с дист. управлен., маш-ч.	56,55	5701,82	282840,48
Автопогрузчики 5т	3,76	200,64	754,4
Щебень, м ³	28,20	430,46	12138,97
Отсев дробления щебня, м ³	31,1	145,92	4538,11
Вяжущее, т	5,48	56854,00	311553,92
Порошок минеральный, т	8,54	1938,00	16550,52
Итого			629446,17

Таблица 5.9 – Расчет стоимости 100 т асфальтобетона на ПБВ, модифицированном шунгитом, с уменьшенным на 10% содержанием полимера

Наименование элементов затрат	Количество элементов затрат	Цена единицы измерения, рублей	Итоговая стоимость, рублей
Затраты труда рабочих-строителей, чел.-ч	22,75	39,49	898,40
Затраты труда машинистов	3,3	51,93	171,37
АБЗ с дист. управлен., маш-ч.	56,55	5701,82	282840,48
Автопогрузчики 5т	3,76	200,64	754,4
Щебень, м ³	28,20	430,46	12138,97
Отсев дробления щебня, м ³	31,1	145,92	4538,11
Вяжущее, т	5,48	52453,00	287442,44
Порошок минеральный, т	8,54	1938,00	16550,52
Итого			605334,69

Стоимость 100 тонн асфальтобетонной смеси на основе немодифицированного ПБВ составила 629446,17 рублей, а стоимость смеси на ПБВ, модифицированном шунгитом, – 605334,69 рублей. Исходя из расчета, на каждые 100 тонн выпущенной смеси экономический эффект составил 24111,48 рублей, что соответствует 3,8%.

На основании приведенных расчетов стоимости асфальтобетонной смеси на контрольном (таблица 5.8) и исследуемом вяжущем (таблица 5.9) рассчитана стоимость устройства 1000 м² покрытия. Результаты расчета представлены в таблице 5.10 и 5.11.

Таблица 5.10 – Расчет стоимости устройства 1000 м² асфальтобетонного покрытия на немодифицированном ПБВ

Шифр ресурса	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во ед. изм.	Цена ед. изм.	Итого, руб.
1	Затраты труда рабочих-строителей	чел.-ч.	38,3+0,54	56,69	2201,84
1.1	Средний разряд работы		4		
2	Затраты труда машинистов	чел.-ч.	19,12	69,06	1320,43
3	МАШИНЫ И МЕХАНИЗМЫ				
120906	Катки дорожные самоходные гладкие 8 т	маш.-ч	3,96	204,51	809,86
120907	Катки дорожные самоходные гладкие 13 т	маш.-ч	11,51	206,91	2381,53
122000	Укладчики асфальтобетона	маш.-ч	3,19	343,82	1096,78
121601	Машины поливомоечные 6000 л	маш.-ч	0,39	348,27	135,82
120500	Гудронаторы ручные	маш.-ч	2,48	47,42	117,60
021141	Краны на автомобильном ходу 10т	маш.-ч	0,03	311,22	9,33
400001	Автомобили бортовые грузоподъемностью до 5 т	маш.-ч	0,04	185,25	7,41
Итого:					8080,6

продолжение таблицы 5.10

4	МАТЕРИАЛЫ				
410-9010	Смесь асфальтобетонная	т	169,20	6294,46	1063330,63
102-0025	Пиломатериалы хвойных пород. Бруски обрезные длиной 4-6,5 м, шириной 75-150 мм, толщиной 40-75 мм, III сорта	м ³	0,15	3260,4	486,06
101-0782	Поковки из квадратных заготовок массой 1,8 кг	т	0,0062	20748	128,64
101-9010	Битум	т	0,0108+ 0,0084	10260	196,99
Итого:					1072222,92

Таблица 5.11 – Расчет стоимости устройства 1000 м² асфальтобетона на ПБВ, модифицированном шунгитом

Шифр ресурса	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во ед. изм.	Цена ед. изм.	Итого, руб.
1	Затраты труда рабочих-строителей	чел.-ч.	38,3+0,54	56,69	2201,84
1.1	Средний разряд работы		4		
2	Затраты труда машинистов	чел.-ч.	19,12	69,06	1320,43
3	МАШИНЫ И МЕХАНИЗМЫ				
120906	Катки дорожные самоходные гладкие 8 т	маш.-ч	3,96	204,51	809,86
120907	Катки дорожные самоходные гладкие 13 т	маш.-ч	11,51	206,91	2381,53
122000	Укладчики асфальтобетона	маш.-ч	3,19	343,82	1096,78
121601	Машины поливомоечные 6000 л	маш.-ч	0,39	348,27	135,82
120500	Гудронаторы ручные	маш.-ч	2,48	47,42	117,60
021141	Краны на автомобильном ходу 10т	маш.-ч	0,03	311,22	9,33
400001	Автомобили бортовые грузоподъемностью до 5 т	маш.-ч	0,04	185,25	7,41
					8080,6

продолжение таблицы 5.11

4	МАТЕРИАЛЫ				
410-9010	Смесь асфальтобетонная	т	169,20	6053,34	1024225,12
102-0025	Пиломатериалы хвойных пород. Бруски обрезные длиной 4-6,5 м, шириной 75-150 мм, толщиной 40-75 мм, III сорта	м ³	0,15	3260,4	486,06
101-0782	Поковки из квадратных заготовок массой 1,8 кг	т	0,0062	20748	128,64
101-9010	Битум	т	0,0108+ 0,0084	10260	196,99
Итого:					1033117,41

Из расчетов стоимости устройства 1000 м² асфальтобетонного покрытия следует, что экономия за счет применения шунгита в составе полимерно-битумного вяжущего составила 39105,51, т.е. 3,64%.

5.4 Выводы

1. Разработаны технологические схемы производства полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, и технологические схемы введения композиции в битум.

2. Для внедрения разработанных составов ПБВ, модифицированных шунгитом, разработаны нормативные документы: стандарт организации СТО «Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом. Технические условия»; Технологический регламент на производство полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом. Проведена промышленная апробация результатов исследования на автомобильной дороге «Разумное-Севрюково-Новосадовый» км 9+030 – км 9+230 Белгородского района в Белгородской области.

3. Мониторинг свойств покрытия через год эксплуатации показал, что ЩМА-16 на основе модифицированного шунгитом ПБВ имеет большую сопротивляемость к воздействию погодно-климатических факторов и транспортной нагрузки по сравнению с контрольным составом.

4. За счет замены 10% полимера на шунгит экономия при производстве 100 тонн модифицированного полимерно-битумного вяжущего составила 440100 рублей.

5. При использовании полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, на каждые 100 тонн выпущенной смеси экономия составила 24111,48 руб., т.е. 3,8%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования модифицированного шунгитом вяжущего и асфальтобетона на его основе, позволившие обосновать повышение физико-химических характеристик ПБВ.

Обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение по получению ПБВ, модифицированного шунгитом, обеспечивающее производство асфальтобетона с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Применение модифицированного ПБВ либо полимерно-шунгитовой композиции в составе вяжущего обеспечивает повышение прочности, водостойкости, сдвигоустойчивости и устойчивости к колееобразованию асфальтобетона.

Предложен механизм влияния тонкодисперсного шунгита, объясняющий улучшение свойств ПБВ и асфальтобетона на его основе. При гомогенизации шунгита со стирол-бутадиен-стиролом происходит деструкция макромолекул полимера за счет механического воздействия наполнителя и формирование более однородной тонкодисперсной пространственной структурной сетки полимера в битуме. Одновременно шунгит взаимодействует с битумом по донорно-акцепторному механизму и структурирует его. За счет этих процессов формируется стабильная связнодисперсная матрица ПБВ, которая обеспечивает повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона.

Установлены закономерности влияния состава, структуры шунгитового углерода и состояния поверхности образцов шунгита разных месторождений на физико-химические характеристики ПБВ. Показано, что пенетрация, температура размягчения, динамическая вязкость, когезионная прочность вяжущего, его сцепление с минеральными материалами, интенсивность старения взаимосвязаны линейной зависимостью с концентрацией активных адсорбционных центров на поверхности шунгитового наполнителя. Установлено, что степень

положительного воздействия шунгита на свойства полимерно-битумного вяжущего возрастает с увеличением количества углерода в его составе и степени его разупорядоченности. Это позволило проранжировать шунгит различных месторождений по повышению эффективности его использования в составе ПБВ.

Разработаны рациональные составы и технологии получения полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, при непосредственном его введении в ПБВ и в составе полимерно-шунгитовой композиции, вводимой в битум. Использование шунгита позволило получить более структурированное вяжущее, повысив условную вязкость при 25°C на 12% (при непосредственном введении) и на 19% (при введении в составе полимерно-шунгитовой композиции), а также расширив интервал пластичности на 9,2°C и 13°C соответственно.

Разработаны составы асфальтобетонной смеси по ГОСТ 9128-2003, имеющие следующие прочностные характеристики: R_{20} – 6,1 и 6,5 МПа, R_{50} – 1,95 и 2,2 МПа, R_0 – 8 МПа, трещиностойкость по пределу прочности на растяжение при расколе при 0°C – 4,2 МПа, водостойкость 0,97–0,98 и длительную водостойкость 0,91–0,93.

Разработаны составы асфальтобетонной смеси А 16 Вн по ГОСТ Р 58406.2-2020 с коэффициентом водостойкости 0,96, увеличенной сдвигоустойчивостью по разрушающей нагрузке, равной 14095 Н, и высокой устойчивостью к остаточным деформациям.

Для обеспечения внедрения результатов исследований разработаны нормативные документы. Проведена промышленная апробация результатов.

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть **рекомендованы** для внедрения при производстве асфальтобетонных смесей для нижних и верхних слоев покрытия, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейших исследований включают в себя расширение применения полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, например, в составе теплого и литого асфальтобетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Министра транспорта Российской Федерации В.Г. Савельева на итоговом заседании коллегии Минтранса России «О результатах деятельности Министерства транспорта Российской Федерации за 2022 год, целях и задачах на 2023 год, плановый период до 2025года. 31 марта 2023 года. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mintrans.gov.ru/documents/11/12378?type=11&ysclid=m1yn2jrj21388635603>.
2. Гильманов, В.С. Виды дорожного покрытия автомобильных дорог / В.С. Гильманов // Экономика и социум. – 2020. – №11 (78). – С. 578–584.
3. Акимова, Т.Н. Асфальтобетон / Т.Н. Акимова // – Москва: Российский университет транспорта (МИИТ), 2020. – 160 с.
4. Гохман, Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон / Л. М. Гохман // – Москва: ЗАО «ЭКОН–ИНФОРМ, 2008. – 81 с.
5. Золотарев, В.А. Долговечность дорожных асфальтобетонов / В.А. Золотарев // – Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьковском ун-те, 1977. – 114 с.
6. Васильченко, Е.А. Общие сведения об асфальтобетонной смеси / Е.А. Васильченко, И.С. Рязанова, А.Р. Сысоев, А.А. Солдатов, С.О. Яшин // Вестник науки и образования. – 2022. – №5–1 (125). – С. 66–69.
7. Гохман, Л.М. Повышение межремонтных сроков / Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2015. – № 5, – С. 46–50.
8. Синюгина, Ю.В. Моделирование климатических факторов и усталостного разрушения асфальтобетона / Ю. В. Синюгина, В.Н. Лакей, А.И. Медведев, А.А. Артемов // Матрица научного познания. – 2021. – №2–1. – С. 70–73.
9. Ашууров, Э.Т. Повышение коррозионной устойчивости асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог / Э.Т. Ашууров // Экономика и социум. – 2021. – № 10 (89). – С. 513–517.

10. Полякова, С.В. Подход к прогнозированию эксплуатационных характеристик асфальтобетона на основе зарубежного опыта / С.В. Полякова, Н.Н. Рубинская // Дороги и мосты. – 2019. – № 1. – С. 218–233.
11. Корочкин, А.В. Прогнозирование сроков службы жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием / А. В. Корочкин // Мир дорог. – 2019. – № 123. – С. 48–51.
12. Гохман, Л.М. Влияние качества органических вяжущих материалов на срок службы покрытий автомобильных дорог в России / Л.М. Гохман // Дороги России. – 2014. – № 2. – С. 24–36.
13. Печеный, Б.Г. Влияние качества битумов на деформативные и прочностные свойства асфальтобетонов различного состава при динамическом изгибе / Б.Г. Печеный, Е.П. Железко // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1975. – №12. – С. 145–149.
14. Полякова, С.В. Важная роль вяжущих материалов / С.В. Полякова // Автомобильные дороги. – 2012. – №1. – С. 56–59.
15. Вольфсон, С.И. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств / С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова, А.Д. Хусаинов, И.С. Вольфсон [и др.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №. 17. – С. 29–33.
16. Евдокимова, Н.Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... док. техн. наук: 05.17.07 / Евдокимова Наталья Георгиевна. – Москва, 2015. – 417 с.
17. Горелышев, Н.В. Принципы образования асфальтобетона / Н.В. Горелышев // – М.: Тр. СоюздорНИИ, 1966. – 117 с.
18. Руденская, И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский // Вестник ХНАДУ. – 2017. – №79. – С. 17–21.
19. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение : учебное пособие / И.А. Рыбьев // – М.: Высш. Шк., 2004. – 701 с.

20. Колбановская, А.С. Структурообразование дорожных битумов // Физико-химическая механика дисперсных структур / А.С. Колбановская // – М.: Наука, 1966. – С.103–133.
21. Усов, Б.А. Свойства и модификация битумных вяжущих / Б.А. Усов, Т.Н. Горбунова // Системные технологии. – 2017. – №22. – С. 72–88.
22. Орлов, Д. Потенциал производства битума в России превышает 14 миллионов тонн в год / Д. Орлов // Российская газета – Спецвыпуск: Транспорт и логистика. – 2023. – №82 (9027). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: c17f3b67edfe81e57c8141f30df22339.pdf - Яндекс Документы (yandex.ru).
23. Колесникова, Л.Г. Органические вяжущие вещества и материалы на основе битумов / Л.Г. Колесникова, М.В. Мокрова, Т.А. Иванова // – Казань: Бук, 2022. – 78 с.
24. Guvalov, A. A. Effect of modifiers on the properties of bitumen and asphalt concrete / A.A. Guvalov, A.D. Mamedov, N.T. Kakhramanov // ChemChemTech. – 2021. – Vol. 64. – No. 10. – P. 98–104. – DOI 10.6060/ivkkt.20216410.6383. – EDN VXRRGV.
25. Тошов, Д.З. Модифицирование асфальтобетона полимерными добавками / Д.З. Тошов, А. Шарифов, Ф.Б. Шарипов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2021. – № 4. – С. 275–286.
26. Котенко, Н.П. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона / Н.П. Котенко, Ю.С. Щерба, А.С. Евфорицкий // Пластические массы. – 2019. – №11–12. – С.47–49.
27. Загородняя, А.В. О целесообразности модифицирования нефтяных битумов дорожных асфальтобетонов / А.В. Загородняя, А.Н. Волчков, О.А. Пшеничных // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2018. – № 1(129). – С. 66–70.
28. Газизов, К.И. Полимерасфальтобетоны с применением нефтяных дорожных битумов, модифицированных смесевыми термоэластопластами / К.И. Газизов, Д.Б. Макаров // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал. – 2017. – № 1(5). – С. 18–25.

29. *Калгин, Ю.И.* Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов : монография / Ю.И. Калгин // – Воронеж: Изд-во Воронеж ун-та, 2006. – 271 с.

30. *Калгин, Ю.И.* Научные основы получения и применения дорожных материалов с использованием модифицированных битумов : дис. ... док. техн. Наук / Ю. И. Калгин. – Саранск, 2007. – 454 с.

31. *Новиковский, А.* Битумные вяжущие и модификаторы для увеличения срока службы дорог / А. Новиковский // Дороги. Инновации в строительстве. – 2019. – № 81. – С. 118–129.

32. *Орлов, Д.В.* PRO битум и ПБВ - сделано в России / Д.В. Орлов // Межотраслевая конференция «PRO Битум и ПБВ» - итоги и перспективы. Санкт-Петербург. Март 2023. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: PRO Битум и ПБВ (probitum.pro)

33. *Changjiang, Kou.* Protocol for the morphology analysis of SBS polymer modified bitumen images obtained by using fluorescent microscopy / Kou Changjiang, Baaj Hassan, P. Mikhailenko, Wu Zhengguang // International journal of pavement engineering. – 2017. – Pp. 1–7. DOI: 10.1080/10298436.2017.1316647.

34. *Gabriela, C.C.* Evaluation of Rheological behavior, resistance to permanent deformation and resistance to fatigue of asphalt mixtures modified with nanoclay and SBS polymer / C.C. Gabriela, T. Glicerio, V.S.M. Joao, F.M. Matheus, P.T. Liseane, C.L. Lidia // Applied sciences. – 2019. – No 9. – Pp. 1–16. DOI: 10.3390/app9132697.

35. *Hussein, H.K.* Effect of modified asphalt with SBS polymer on mechanical properties of recycled pavement mixture / H.K. Hussein // Global Journal of Engineering Science and Research Management. – 2018. – 5 (7). – Pp. 39–48. DOI: 10.5281/zenodo.1326413/.

36. *Khamad, R.* Estimation of fuel resistance of asphalt concrete and polymer modified asphalt concrete / R. Khamad // East European Journal of Advanced Technology. – 2015. – 11 (75). – Pp. 35–38. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43713.

37. *Suleiman, A.Y.* The effect of aging on bitumen properties modified with Styrene-Butadiene- Styrene (SBS) polymer / *A.Y. Suleiman* // *Journal of Science and Technology*. – 2012. – No 7. – Pp. 593–596.

38. *Zhuangzhuang, Liu* Determination of morphology characteristics of polymer-modified asphalt by a quantification parameters approach / *Liu Zhuangzhuang, Niu Dongyu* // *Road Materials and Pavement Design*. – 2019. – No 20 (6). – Pp.1306–1321. DOI: 10.1080/14680629.2018.144383.

39. *Амирбаев, Е.Д.* Модифицированный битум в Казахстане / *Е.Д. Амирбаев, С.Т. Бегалиева* // *Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева*. – 2018. – № 2 (105). – С. 259–266.

40. *Золотарев, В.А.* Битумы, модифицированные полимерами, и асфальтополимербетоны / *В.А. Золотарев* // *Дорожная техника*. – 2009. – № 1. – С. 16–23.

41. *Андреев, А.А.* Битумная основа для ПБВ, получаемая с использованием СБС-модификатора: оценка группового химического состава / *А.А. Андреев, О.В. Гавриленко, П.М. Тюкилина* // *Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии ассоциации исследователей асфальтобетона*. Москва. – 2019. – С. 47–54.

42. *Галдина, В.Д.* Модифицированные битумы: учебное пособие / *В.Д. Галдина* // – Издательство: СибАДИ, Омск, 2009. – 228 с.

43. *Гарипов, Р.Р.* Анализ технических решений на состав полимерно-битумного вяжущего строительного назначения на основе стирол-бутилен-стирольных каучуков / *Р.Р. Гарипов, Ю.Н. Хакимуллин, Р.Ю. Галимзянова* // *Строительные материалы. Научно-практический электронный журнал Аллея науки*. – 2018. – №10 (26). – С. 211–215.

44. *Братчун, В.И.* О целесообразности модификации нефтяных дорожных битумов бутадиенметилстирольным каучуком / *В.И. Братчун, К.Р. Губа, Н.С. Леонов* // *Материалы VII международной научно-практической конференции, в рамках 7-го Международного научного форума Донецкой Народной Республики «Инновационные перспективы Донбасса: Инфраструктурное и социально-экономическое развитие»*. Горловка. – 2021. – С. 100–104.

45. Полякова, С. В. Исследование возможности применения пластиковых отходов в дорожном хозяйстве с учетом зарубежного опыта / С. В. Полякова, Ю. Э. Васильев // Дороги и мосты. – 2024. – №1 (51). – С. 241–267. – EDN FNUQQP.

46. Лазарева, Т.Л. Расширение температурного интервала работоспособности вяжущего для асфальтобетонных дорожных покрытий Дальнего Востока / Т.Л. Лазарева, Л.С. Цупикова // Международный сборник научных трудов: Автомобильные дороги и безопасность движения. Хабаровск. – 2017. – С. 335–344.

47. Русаков, М.Н. Стирол-бутадиен-стирольные полимеры для автодорожного строительства в Российской Федерации / М.Н. Русаков, А.М. Исмаилов // Строительство уникальных зданий и сооружений. – 2020. – № 87. – С. 23–40. DOI: 10.18720/CUBS.87.3.

48. Тельтаев, Б.Б. Оценка высокотемпературной устойчивости битумных вяжущих с учетом их физического старения при постоянных и переменных воздействиях температур разной величины / Б.Б. Тельтаев, Е.Д. Амирбаев, Д. Байбулатова // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. – 2018. – № 2 (105). – С. 45–51.

49. Ядыкина, В.В. Исследование влияния различных полимеров и пластификаторов на свойства битума БНД 60/90 и асфальтобетона на его основе // В.В. Ядыкина, А.М. Гридчин, А.И. Траутвайн, В.И. Вербкин // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2015. – №6. – С. 40–45.

50. Патент № 2496812 С1 Российская Федерация, МПК С08L 95/00, С08L 9/06, С08К 3/04. Полимерно-битумное вяжущее и способ его получения : № 2012133131/05 : заявл. 01.08.2012 : опубл. 27.10.2013 / М. А. Высоцкая, С. Ю. Русина, Д. А. Кузнецов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова". – EDN ZGVBBR.

51. *Соломенцев, А.Б.* Функциональные значения полимерных добавок / А.Б. Соломенцев, А.В. Куликова // Журнал Автомобильные дороги. Январь. – 2015. – № 1 (998). – С. 64 – 69. URL: <https://www.old.avtodorogi-magazine.ru/item/19-funktsionalnye-znacheniya-polimernykh-dobavok.html>.
52. *Котенко, Н.П.* Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона / Н.П. Котенко, Ю.С. Щерба, А.С. Евфорицкий // Пластические массы. – 2019. – № 11–12. – С. 47–49. URL: <https://ok.me/2INd> 3.
53. *Мусостов, Ш. И.* Модификация битумов полимерами / Ш. И. Мусостов, Э. Н. Сангариева, М. Х. Апаева // Вестник магистратуры. – 2021. – С. 29–34. URL: <https://ok.me/3INd>.
54. *Porto, M.* Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances / M. Porto, P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C. Oliviero Rossi // Applied Sciences. – 2019. – № 9 (4). – Pp. 742–776. URL: <https://ok.me/4INd>.
55. *Худякова, Т.С.* Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.Н. Калинин // Дорожная техника и технологии. – 2003. – № 4. – С. 174–181.
56. *Каганович, Е.В.* Полимерные модификаторы битума и асфальтобетона / Е.В. Каганович, И.И. Карцева, Г.Г. Измаилова // Вестник КаздорНИИ. – 2004. – № 1. – С. 44–47.
57. *Золотарев, В.А.* Влияние добавок термопласта элвалой на свойства битума и асфальтобетона / В.А. Золотарев, С.В. Ефремов, Я.И. Пыриг, С.А. Чугуенко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2004. – № 1. – С. 41–44.
58. *Братчун, В.И.* Битумополимерные вяжущие и асфальтополимербетоны, модифицированные элвалоем в комбинации с полифосфорной кислотой / В.И. Братчун, В.Л. Беспалов, М.К. Пактер, Е.Э. Самойлова // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2007. – Т. 3. – № 1. – С. 17–27.
59. *Yadykina, V. V.* The Dependence of the Modified Bitumen Properties on the Amount of Vinyl Acetate in the Sevilen Composition / V.V. Yadykina,

S.N. Navolokina, A.M. Gridchin // Material Science Forum. – 2019. – Vol 974. – Pp. 175–180.

60. *Марков, Р.С.* Использование полиэтилена в составе асфальтобетонной смеси / Р.С. Марков, С.П. Захарычев // В сборнике: Материалы секционных заседаний 58-й студенческой научно-практической конференции ТОГУ. – 2018. – С. 163–167.

61. *Люсова, Л. Р.* Модификация битума бутадиен-стирольными ТЭП и их смесями / Л.Р. Люсова, В.А. Евтушенко, Т.В. Дорохова, Д.Ю. Небрятенко // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 1. – С. 11–14 .

62. *Мавлиев, Л.Ф.* Влияние отходов производств резино-технических изделий на физико-механические свойства битумных вяжущих / Л.Ф. Мавлиев, А.Ш. Хасанов, К.Р. Хузиахметова // Автомобильные дороги и транспортная инфраструктура. – 2023. – № 4 (4). – С. 23–28.

63. *Шевченко, В.А.* Исследование свойств битумного вяжущего с добавками низкомолекулярных каучуков / В.А. Шевченко, В.П. Киселев, В.В. Серватинский [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 5. – С. 173–177.

64. Патент № 2701026 С1 Российская Федерация, МПК C08L 17/00, C08L 95/00, C04B 26/26. Эластомерный модификатор нефтяных битумов и эластомерно-битумное вяжущее на его основе : № 2019106176 : заявл. 04.03.2019 : опубл. 24.09.2019 / С. Е. Шаховец. – EDN MNEOMQ.

65. *Галдина, В.Д.* Полимерно-битумное вяжущее с добавкой термоэластопласта / В. Д. Галдина, В. С. Новиков // Архитектурно-строительный и дорожно-транспортный комплексы: проблемы, перспективы, инновации: Сборник материалов VI Международной научно-практической конференции, Омск (25–26 ноября 2021 года). – 2021. – С. 390–394.

66. *Пузакова, Е.В.* Влияние состава термоэластопластов на свойства модифицированных битумов / Е. В. Пузакова, Л. Ю. Закирова, И. С. Вольфсон [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 120–121.

67. *Небрятенко, Д.Ю.* Полимерные модификаторы битума: бутадиен-стирольный термоэластопласт и синдиотактический полибутадиен / Д.Ю. Невратенко, Н.А. Лушников // Вестник ВСГУТУ. – 2022. – № 2 (85). – С. 78–86. DOI 10.53980/24131997_2022_2_78.

68. *Брызгалов, Н.И.* Влияние бутадиен-стирольного термоэластопласта на физико-химические показатели полимер-битумных вяжущих / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 9. – С. 76–84. DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_9_76.

69. *Губа, К.Р.* Полимерная добавка для модификации битума / К. Р. Губа, Д.В. Гуляк, А.А. Стукалов [и др.] // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2023. – № 1(159). – С. 60–66.

70. *Nikolaevsky, V.E.* Evaluation of low-temperature properties of mixtures of bitumen and SBS polymers of various topologies by the ABCD method / V.E. Nikolaevsky, P.A. Duzhiy, D.Yu. Nebratenko // Military Technical Courier. – 2023. – Vol. 71. – No. 3. – P. 711–721. DOI 10.5937/vojtechg71-44548.

71. *Соломенцев, А. Б.* Влияние термоэластопластов типа SBS на вязкость полимерно-битумного вяжущего и технологические температуры асфальтобетонной смеси / А.Б. Соломенцев, В.В. Корогодина // Жилищное хозяйство и коммунальная инфраструктура. – 2020. – № 2 (13). – С. 25–35.

72. *Yvonne, B.* Polymer modified asphalt / Becker Yvonne, P. Maryro Méndez , Rodriguez Yajaira // Vision tecnologica. – 2001. – Vol. 9. – No 1. – Pp. 39–50.

73. *Giavarini, C.* Polymer-Modified Bitumen / C. Giavarini // Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science. – 1994. – Vol. 40. – Pp. 381–400.

74. *Heshmat, A.* Polymer Modifiers for Improved Performance of Asphalt Mixtures / A. Heshmat, L. Lewandowski, D. Little // Seminar organized by the Journal of Elastomers and Plastics and sponsored by the Programme Division Technomic Publishing AG., Basel, Switzerland, 1995.

75. *Isacsson, U.* Testing and Appraisal of Polymer Modified Road Bitumens - State of the Art / U. Isacsson, X. Lu // Materials and Structures. – 1995. – № 28(3). – Pp. 139–159.

76. ПНСТ «Классификация, выбор и применение поверхностно-активных и модифицирующих добавок в битум и асфальтобетон» – 2019. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: docs.cntd.ru.

77. *Евтушенко, В.* Сибур - от полимера к решениям // Материалы V межотраслевая конференция «Битум и ПБВ: Актуальные вопросы 2016» г. Санкт-Петербург, 07 апреля 2016 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: 36213484aead211929ccfe55485aa106.pdf - Яндекс Документы (yandex.ru)

78. *Андреев, А.А.* Прогнозирование свойств СБС-модифицированных битумных вяжущих в зависимости от качества битумной основы, полученной на различных НПЗ : дис. ... канд. техн. наук : 2.6.12. / А.А. Андреев. – Самара, 2022. – 149 с.

79. *Золотарев, В.А.* Битумы модифицированные полимерами и асфальтобетоны / В. А. Золотарев // Дорожная техника. – 2009. – № 1 – С. 16–23.

80. *Вернигорова, В.Н.* Материаловедение полимеров и композиционных материалов на их основе: монография / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко // – Пенза: ПГУАС, 2013. – 420 с.

81. *Диего Массенца* Полимерно-модифицированный битум. Технические аспекты, производство и материальное обеспечение / Корпус- Тех, Инк. Москва. – 59 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: MASSENZA_pmb.pdf - Яндекс Документы (yandex.ru).

82. *McNally, T.* Introduction to polymer modified bitumen (PmB) / T. McNally // Polymer Modified Bitumen. – 2011. – Pp. 1–21.

83. *Bahl, J.S.* Bitumen properties modification using organic polymers / J. S. Bahl, N. Atheya and H. Singh // Erdöl Kohle. Erdgas. Petrochem. –1993. – № 46. – Pp. 22–25.

84. *Masson, J.F.* Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends / J.F. Masson, P. Collins, G. Robertson, J.R. Woods, J. Margeson // Energy Fuels. – 2003. – № 17. – Pp. 714–724.

85. *Valkering, C.P.* Improved asphalt properties using SBS modified bitumen / C.P. Valkering, W.C. Vonk, C.D. Whiteoak // *Shell Bitumen Rev.* – 1992. – № 66. – P. 9–11.

86. *Аюпов, Д.А.* Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов, Л.И. Потапова, А.В. Мурафа и др. // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета.* – 2011. – №1 (15). – С. 140–146.

87. *Котов, С.Д.* Дорожные битумы с модифицирующими добавками / С.Д. Котов, Г.В. Тимофеева, С. В. Ливанова и др. // *Химия и технология топлив и масел.* – 2003. – №3. – С. 52–53.

88. *Золотарев, В.А.* Реологические свойства асфальтобетонов на основе битумов с большим содержанием полимера / В.А. Золотарев, А.С. Лапченко // *Наука и техника дорожной отрасли.* – 2009. – №3. – С. 23–27.

89. *Sengoz, B.* Morphology and image analysis of polymer modified bitumens / B. Sengoz, A. Topal, G. Isikyakar // *Constr Build Mater.* – 2009. – №23 (5). – Pp. 1986–1992.

90. *Хафизов, Э.Р.* Применение модифицированных битумов для дорожного строительства Республики Татарстан / Э.Р. Хафизов, А.Ю. Фомин // *Строительные материалы и изделия, Известия КГАСУ,* 2014. – № 4 (30). – С. 303–307.

91. *Лазарева, Т.Л.* Расширение температурного интервала работоспособности вяжущего для асфальтобетонных покрытий дальнего востока / Т.Л. Лазарева, Л.С. Цупикова // *Международный сборник научных трудов: Дальний Восток, Автомобильные дороги и безопасность движения, Хабаровск.* – 2017. – Том 17. – С. 335–344.

92. *Puzakova, E. V.* Influence of the composition of thermoplastics on the properties of modified bitumen / E. V. Puzakova, L. Yu. Zakirova, I. S. Wolfson, Yu. N. Khakimullin, D. A. Ayupov, A.V. Murafa, V. G. Khozin // *Bulletin of the Kazan Technological University.* – 2013. – No.1. – Pp. 120–121.

93. *Газизов, К.И.* Полимерасфальтобетоны с применением нефтяных дорожных битумов, модифицированных смесевыми термоэластопластами / К.И. Газизов, Д.Б. Макаров // Казанский государственный архитектурно-строительный университет. – 2017. – №1 (5). – С. 18–25.

94. *Брызгалов, Н.И.* Влияние бутадиен-стирольного термоэластопласта на физико-химические показатели полимер-битумных вяжущих / Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25, – №9. – С. 76–84.

95. *Гохман, Л.М.* Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС / Л.М. Гохман // М.: ЗАО «Экон-Иноформ», 2004. – 585 с.

96. *Высоцкая, М.А.,* Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость / М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецов, Д.П. Литовченко, Д.В. Барковский, А.О. Ширяев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 5. – С. 16–22.

97. *Колосова, А.С.,* Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10-3. – С. 459–465.

98. *Ершова, О.В.* Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О.В. Ершова, С.К. Ивановский, Л.В. Чупрова, А.Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.

99. *Шибряева, Л.С.* Особенности термодеструкции наполненных композиций на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта / Л.С. Шибряева, Н.Д. Блинов, Л.Р. Люсова, Ю.А. Наумова // Высокомолекулярные соединения. – 2022. – Т. 64. – № 1. – С. 29–42. – DOI 10.31857/S2308113922020048.

100. *Гришаева, Н.Ю.* Модификация теплофизических характеристик полимеров введением микронаполнителей / Н.Ю. Гришаева, П.А. Люкшин, Б.А.

Люкшин [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2016. – Т. 22. – № 3. – С. 342–361.

101. *Тихомирова, В.В.* Полимерные композиционные материалы с древесными наполнителями и перспективы использования отходов при их производстве / В. В. Тихомирова, П. С. Смирнова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2022. – № 12. – С. 98–102. – DOI 10.17513/mjpf.13491.

102. *Мазитова, А.К.* Наполнители для полимерных композиционных материалов / А.К. Мазитова, И.И. Зарипов, Г.К. Аминова [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2022. – Т. 14. – № 4. – С. 294–299. – DOI 10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299.

103. *Тугов, И.И.* Химия и физика полимеров [Текст]: учебное пособие для вузов / И.И. Тугов, Г.И. Кострыгина // – М.: Химия, 1989. – 432 с.

104. *Мельниченко, М.А.* Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова // Молодой ученый. – 2015. – № 16 (96). – С. 199–202. URL: <https://moluch.ru/archive/96/21554/>.

105. *Baudouin, A-Ch.* Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers / A-Ch. Baudouin, Ch. Bailly, J. Devaux // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – № 95. – P. 389–398.

106. *Гайдадин, А.Н.* Влияние углеродных наполнителей на реологические и деформационные свойства динамических термоэластопластов / А.Н. Гайдадин, Я.В. Зарудный, В.А. Навроцкий // Известия Волгоградского Государственного Технического Университета. – 2014. – № 7 (134). – С. 97–101.

107. *Бакланова, О.Н.* Дисперсные углеродные материалы – электропроводящие наполнители полимеров / О.Н. Бакланова, О.А. Княжева, А.В. Лавренов, О.В. Горбунова, А.В. Василевич // В сборнике: Труды VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. – 2018. – С. 87–95.

108. *Заикин, А.Е.* Изучение условий перераспределения частиц технического углерода из объема на межфазную поверхность в гетерогенных смесях полимеров / А. Е. Заикин, Р. Р. Каримов, В. П. Архиреев // Коллоидный журнал. – 2001. – Т. 63. – № 1. – С. 57–63.

109. *Охлопкова, А.А.* Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.Г. Алексеев, А.П. Васильев // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – № 4 (48). – С. 51–63.

110. *Шадрин, В.В.* Изменение свойств резины в результате модификации поверхности частиц углеродного наполнителя // В.В. Шадрин, Ю.Г. Корнев, Ю.А. Гамлицкий // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – №3. – С. 401–410.

111. *Букалов, С.С.* Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус [и др.] // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 1. – С. 83–91.

112. *Ивановский, А. Л.* Графеновые и графеноподобные материалы / А. Л. Ивановский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 7. – С. 571–605.

113. *Липатов, Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов // М.: Химия, 1977. – 303 с.

114. *Хачатуров, А.А.* Функциональные эластомерные композиционные материалы на основе бутадиен-стирольного каучука и магнетита / А.А. Хачатуров, А.С. Фионов, В.В. Колесов, Е.Э. Потапов, Е.М. Ильин // РЭНСИТ. – 2019. – №2. – С. 189–198.

115. *Ядыкина, В.В.* Физико-химические свойства полимерно-битумных вяжущих, модифицированных шунгитом различных месторождений Карелии / В.В. Ядыкина, М.С. Лебедев, К.С. Выродова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 8. – С. 8–19. – DOI 10.34031/2071-7318-2024-9-8-8-19. – EDN BVBLMH

116. *Лебедев, М.С.* Влияние особенностей состава шунгита различных месторождений на структурообразование полимерно-битумного вяжущего / М.С. Лебедев, В.В. Ядыкина, К.С. Выродова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 9. – С. 8–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-9-8-25.

117. *Ключникова, Н.В.* Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала / Н.В. Ключникова, А.О. Пискарева, К.А. Урванов, С.А. Гордеев, И. Генов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 2. – С. 96–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105.

118. *Бабаев, А.А.* Полимерные композиты на основе шунгита и углеродного наноматериала Таунит-м для радиозащитных покрытий / А.А. Бабаев, А.О. Саадуева, Е.И. Теруков, А.Г. Ткачев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 262–276. DOI: 10.31857/S0044185621030074.

119. *Barashkova, I.I.* EPR spin probe study of local mobility at the shungite / I.I. Barashkova, M.V. Motyakin, N.N. Komova, L.L. Yasina, E.E. Potapov, A.M. Wasserman // Elastomer interface, Appl Magn Reson. – 2015. – Vol.46. – No 7. – Pp. 1421–1427. DOI: 10.1007/s00723-015-0709-9.

120. *Потапов, Е.Э.* Изучение возможности использования шунгита как носителя традиционных ингредиентов резиновых смесей / Е.Э. Потапов, А.П. Бобров, С.В. Емельянов, Т.У. Юлдашев, С.М. Дудник, Е.Г. Салыч, С.В. Алимпиев // Конференция с международным участием «Шунгит 2020-2021». – 2021. – С. 77–78.

121. *Тимофеева, В.А.* Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена / В.А. Тимофеева., А.Б. Соловьева, Н.А. Ерина, С.С. Рожков, Н.Ф. Кедрина, Т.С. Зархина, Л.В. Нещади́на, Н.Н. Рожкова // Геология и полезные ископаемые Карелии Петрозаводск. – 2006. – № 9. – С. 145–155.

122. *Голубев, Е.А.* Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.А. Голубев // Физика твердого тела. – 2013. – Том 55. – № 5. – С. 995–1002.

123. *Хромушин, В.А.* Шунгиты, как природная нанотехнология (обзор литературы) / В.А. Хромушин, Т.В. Честнова, В.В. Платонов, А.А. Хадарцев, С.С. Киреев // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. – 2014. – №1. – С. 3–14.

124. *Мосин, О.В.* Состав и структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгит / О.В. Мосин, И. И. Игнатов // Биотехносфера. – 2013. – № 1 (25). – С. 29–33.

125. *Подольский, В.П.* Обоснование возможности применения шунгита в качестве эффективного радиопоглощающего материала / В. П. Подольский, В. В. Волков, О. Б. Кукина, А. В. Андреев // Научный журнал строительства и архитектуры. – 2022. – № 1(65). – С. 69–75. – DOI 10.36622/VSTU.2022.65.1.006. – EDN JNABDD

126. Минерально-сырьевая база Республики Карелия / под ред. В. П. Михайлова, В. Н. Аминова. – Петрозаводск : Карелия, 2006. Кн. 2. Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. – 356 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: Минерально-сырьевая база Республики Карелия - Search RSL.

127. *Шишков, А.Ю.* Новые перспективы применения отходов горнодобывающих производств Карело-Кольского региона / А.Ю. Шишков // Труды КарНЦ РАН. – 2020. – №2. – С. 90–97.

128. Исследование геологического строения островов и материкового побережья / Бюллетень экологических исследований на территории музея-заповедника «Кижы». М., Петрозаводск Издательский центр музея-заповедника «Кижы». – 2019. – С. 24–33.

129. *Дейнес, Ю.Е.* Шунгитовые породы карелии: от геологических исследований к перспективам использования в инновационных технологиях / Ю.Е. Дейнес, В.В. Ковалевский, А.В. Первунина, А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик, Е.П. Иешко // Труды КарНЦ РАН. – 2021. – №7. – С. 72–88.

130. *Ковалевский, В.В.* Структура шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // Журнал неорганической химии. – 1994. – № 39. – С. 28–32.

131. *Филиппов, М.М.* Шунгитовые породы Онежской структуры. / М.М. Филиппов // – Петрозаводск, – 2002. – 280 с.
132. *Березкин, В.И.* Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы /В.И. Березкин // – СПб.: АтрЭрго, 2013. – 450 с.
133. *Калинин, Ю.К.* Шунгиты - новое углеродистое сырье [Текст] / Ю. К. Калинин и др.; Редкол.: В. А. Соколов и др. // Карельский фил. АН СССР, Ин-т геологии. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 182 с.
134. *Пономарев, А.П.* Горная порода шунгит – физико-химические и биологические свойства : монография / А. П. Пономарев ; Владим. гос.ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2020. – 179 с.
135. *Игнатов, И.И.* Состав и структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгита. Математическая модель взаимодействия шунгита с молекулами воды [Электронный ресурс] / И. Игнатов, О.В. Мосин // Интернет-журнал «Науковедение». – 2014. – №2 (март-апрель). – С. 1–15. – точка доступа: <http://naukovedenie.ru> (идентификационный номер статьи в журнале 12TVN214).;
136. *Ульянов, А.В.* Адсорбционные свойства тиосодержащего шунгита / А.В. Ульянов, И.А. Полунина, К.Е. Полунин, А.К. Буряк // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 5. – С. 591–600. DOI: 10.1134/S0023291218050178.
137. *Голубев, Е.А.* Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов: монография / Е.А. Голубев, И.В. Антонец, В.И. Щеглов // Сыктывкар: Изд-во СГУ им. Питирима Сорокина, 2017. – 148 с.
138. *Ковалевский, В.В.* Шунгит или высший антраксолит? // Записки Российского минералогического общества. – 2009. – № 5 (138). – С. 97–105.
139. *Резников, В.А.* Концентрация и распределение фуллеренов в онежских шунгитах / В.А. Резников, Ю.С. Полеховский, В.Е. Холмогоров // Тез. междун. симп. «Углеродсодержащие формации в геологической истории», Петрозаводск. – 1998. – С. 71.

140. *Rozhkova, N.N.* Fullerenes in shungite carbon / N.N. Rozhkova, G.V. Andrievskiy // Collection of Scientific Articles of the International Symposium on Fullerenes and Fullerenelike Structures. Minsk. – 2000. – Pp. 63–69.

141. *Гречкин, П.В.* Фуллерены в шунгитовых материалах: история и перспективы применения в наноиндустрии / П.В. Гречкин // Сборник научных трудов 8-й Международной молодежной научной конференции. – 2021. – С. 251–255.

142. *Голубев, Е.А.* Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода / Е.А. Голубев // Труды междун. симп. "Углеродсодержащие формации в геологической истории". Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2000. – С. 106–110.

143. *Балуева, К.Н.* Фуллерены и нанотрубки / К. Н. Балуева, О. А. Петухова // Юный ученый. – 2017. – № 4 (13). – С. 44–46. URL: <https://moluch.ru/young/archive/13/987/>.

144. *Елецкий, А.В.* Фуллерены и структуры углерода [Текст] / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165.– № 9. – С. 977–1009.

145. Юсфин – новое перспективное металлургическое сырье. Металлург, 1999. – № 3. – С. 33–37.

146. *Калинин, Ю.К.* Шунгит – уникальный природный материал Карелии многоцелевого применения / Ю. К. Калинин // Горный журнал. – 2012. – № 5. – С. 58–61.

147. *Мосин, О.В.* Применение природного фуллеренсодержащего минерала шунгита в строительстве и строительных технологиях / О.В. Мосин, И. Игнатов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «Нано-Строительство». – 2012. – Том 4. – № 6. – С. 22–34.

148. *Рубаник, В. В.* Влияние добавок шунгита на свойства мелкозернистых пластифицированных портландцементных бетонов / В. В. Рубаник, А. Д. Шилин, Н. Х. Белоус [и др.] // Перспективные материалы и технологии: Материалы международного симпозиума. В 2-х частях, Витебск, Беларусь (22–26 мая 2017 года). – 2017. – С. 301–303.

149. *Пыкин, А.А.* К вопросу о повышении свойств мелкозернистого бетона микро- и нанодисперсными добавками на основе шунгита / А.А. Пыкин, Н.П. Лукутцова, Г.В. Костюченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова . – 2011. – №2. – С. 16–20.

150. *Шаблинский, Г.Э.* Влияние микро и нанодисперсного шунгита на свойства бетонов / Г. Э. Шаблинский, Н. П. Лукутцова, А. А. Пыкин, Г. В. Костюченко // Вестник МГСУ. – 2010. – № 4–2. – С. 421–426.

151. *Шилин, А.Д.* Исследование мелкозернистых бетонов, полученных с использованием механоактивированного шунгита / А. Д. Шилин, М. В. Шилина, О. Е. Рубаник [и др.] // Материалы докладов 52-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов : В 2-х томах, Витебск (24 апреля 2019 года). – 2019. – С. 326–328.

152. *Лукутцова, Н.П.* Влияние микро и нанодисперсного шунгита на свойства бетонов / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Г.В. Костюченко // Вестник МГСУ. – 2011. – №2 (2). – С. 282–287.

153. *Мосин, О.В.* Природный фуллеренсодержащий минерал шунгит в производстве строительных материалов / О.В. Мосин, И.И. Игнатов // Технологии бетонов. – 2015. – № 5–6 (106–107). – С. 20–23.

154. *Леденев, А.А.* Разработка составов термостойких бетонов для получения огнезащитных покрытий строительных конструкций / А.А. Леденев, Т.В. Загоруйко, В.Т. Перцев, А.А. Бондарь // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2012. – № 1 (1). – С. 42–44.

155. *Петрова, Е.П.* Разработка и создание рецептуры резинотехнических изделий с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками с использованием шунгита [Электронный ресурс] / Е.П. Петрова, Н.А. Рахимова // Современные научные исследования и инновации. – 2016. – № 2. – С. 36–38. – точка доступа: URL: <http://web.snauka.ru/issues/2016>.

156. *Гришин, Б.С.* Тонкодисперсные шунгитовые порошки – перспективный наполнитель полифункционального действия для эластомерных композитов / Б.С. Гришин, Ю.К. Калинин // – ИШП М.: Петрозаводск, 2005. – 19 с.

157. *Нурмухаметова, А.Н.* Резины на основе этиленпропилендиенового каучука, наполненные минеральными наполнителями на основе шунгита: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / А.Н. Нурмухаметова. – Издательство: Казан. нац. иссл. технол. ун-т, Казань. – 2012. – 20 с.

158. *Потапов, Е.Э.* Применение природных углеродсодержащих минеральных соединений в качестве ингредиентов полимерных композиционных материалах / Потапов Е.Э. // – М.: НИИ эластомерных материалов и изделий, 2011. – С. 289–295.

159. *Чиркунова, С.В.* Нанодисперсный минерал шунгит как новый эффективный наполнитель для эластомерных материалов на основе каучуков специального назначения / С.В. Чиркунова, Ю.Г. Яновский, Ю.В. Корнев, О.В. Бойко // В сборнике: XXVI Международная Инновационно-ориентированная конференция молодых учёных и студентов МИКМУС.– 2015. – С. 66–70.

160. *Дубникова, И.Л.* Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена / И.Л. Дубникова, Н.Ф. Кедрина, А.Б. Соловьева, В.А. Тимофеева, Н.Н. Рожкова, Н.А. Ерина, Т.С. Зархина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. – №3. – С. 468–475.

161. *Рожкова, Н.Н.* Наноуглерод шунгитов / Н.Н. Рожкова // – М.: Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. – 100 с.

162. *Раздьяконова, Г.И.* Инновационный дисперсный углерод. От идеи до технологии: монография / Г.И. Раздьяконова, В.А. Лихолобов, Г.В. Моисеевская, А.А. Петин [и др.] // – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. – 312 с.

163. *Luo, L.* Mechanisms of interfacial load transfer in the fracture process of carbon nanotube-reinforced bitumen composites / L. Luo, A.M. Awed, M. Oeser, P. Liu // Engineering Fracture Mechanics. – 2023. – №290. – Pp. 109521. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech>.

164. *Li, Z.* Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders / *Z. Li, X. Yu, Y. Liang, S. Wu* // *Materials*. – 2021. – №14 (10). – Pp. 2585. <https://doi.org/10.3390/ma14102585>.

165. *Беляев, К.В.* Модификация битума техническим углеродом / *К.В. Беляев, И.Л. Чулкова* // *Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета*. – 2019. – №4 (16). – С. 472–485.

166. *Zhao, S.* Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product / *S. Zhao, B. Huang, X.P. Ye, X. Shu, X. Jia* // *Fuel*. – 2014. – № 133. – Pp. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.002>.

167. *Moretti, L.* Mechanical characteristics of graphene nanoplatelets-modified asphalt mixes: A comparison with polymer-and not-modified asphalt mixes / *L. Moretti* // *Materials*. – 2021. – №14 (9). – Pp. 2434. <https://doi.org/10.3390/ma14092434>.

168. *Amirbayev Y.* Characterization of asphalt bitumens and asphalt concretes modified with carbon powder / *Y. Amirbayev, A. Yelshibayev, A. Nugmanova* // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – №17. – e01554. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01554>.

169. *Воробьева, А.А.* Исследование возможности использования технического углерода в качестве модификатора нефтяного битума / *А.А. Воробьева, Е.А. Емельянычева, А.И. Абдуллин* // *Вестник технологического университета*. – 2018. – №10 (21). – С. 67–70.

170. *Feng, Z.G.* Performance evaluation of bitumen modified with pyrolysis carbon black made from waste tyres / *Z.G. Feng, W.Y. Rao, C. Chen, B. Tian, X.J. Li, P.L. Li, Q.L. Guo* // *Construction and Building Materials*. – 2016. – №111. – Pp. 495–501. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.143>.

171. *Gargiulo, V.* How char from waste pyrolysis can improve bitumen characteristics and induce anti-aging effects / *V. Gargiulo, M. Alfe, G. Ruoppolo, F. Cammarota, C.O. Rossi, V. Loise, M. Porto, P. Calandra, M. Pochylski, J. Gapinski, P. Caputo* // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – №676. – Pp. 132199. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132199>.

172. *Подольский, В.П.* Исследование свойств битумо-шунгитового вяжущего на сканирующем микроскопе // В.П. Подольский, Д.И. Черноусов, С.М. Усачев. Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – 2010. – №4 (20). – С. 93–99.

173. *Высоцкая, М.А.* Шунгит – как компонент битумоминеральной композиции для дорожной отрасли / М.А. Высоцкая, С.Ю. Русина, Д. Беляев, О. Киселев // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. – Москва. – 2015. – С. 18–26.

174. *Высоцкая, М.А.* Модифицированная битумно-полимерная мастика. Структурные особенности / М.А. Высоцкая, С. Ю. Шеховцова // Технические науки. Научный вестник. – 2017 – №1 (11). – С. 74–83.

175. *Подольский, В.П.* Научно-практические результаты использования асфальтового шунгито-битумного вяжущего в дорожном строительстве / В.П. Подольский, А.Г. Лукашук, Д.И. Черноусов // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. – 2014. – № 4–3(17). – С. 86–95.

176. *Подольский, В.П.* Формирование асфальтовяжущего вещества при взаимодействии шунгитового минерального порошка с битумом / В.П. Подольский, М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецов, Д.И. Черноусов // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. – 2013. – №1 (29). – С. 75–81.

177. *Черноусов, Д.И.* Применение асфальтового вяжущего вещества с шунгитом при устройстве дорожных покрытий: Автореферат дис. канд. тех. наук. / Д.И. Черноусов. – Воронеж, 2011. – 19 с.

178. *Сорокина, О.В.* Исследование свойств высоконаполненных композитов на основе битума и шунгита (Карелита) / О.В. Сорокина, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко, А.П. Бобров, В.А. Смаль, В.В. Ядыкина, И.В. Тикунова // Каучук и резина. – 2018. – Т.77. – №2. – С. 92–94.

179. *Yadykina, V.V.* Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder / V.V. Yadykina, K.S. Vyrodova, E.E. Potapov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Buildintech bit 2020. Innovations and technologies in construction. – 2020. – №945. – P. 012025.

180. *Шевердяев, О.Н.* Новые высокодисперсные минеральные наполнители для битумно-полимерных композиционных материалов / О.Н. Шевердяев, В.Н. Крынкина // Энергосбережение и водоподготовка. Москва. – 2007. – С. 74–75.

181. *Выродова, К.С.* Использование полимеров и шунгитового наполнителя для модифицирования органических вяжущих / К. С. Выродова, В.В. Ядыкина // Сборник докладов национальной конференции с международным участием "Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им В. Г. Шухова". Белгород. – 2019. – С. 814–821.

182. *Дейнес, Ю.Е.* Литохимическая характеристика шунгитов месторождения Шуньга / Ю.Е. Дейнес // «Науки о Земле: задачи молодых: материалы 71-й Всероссийской научной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Карельский научный центр РАН, Петрозаводск (16-17 апреля 2019 г.). – 2019. – С. 8–12.

183. *Zaidenberg, A.Z.* Shungite carbon and fullerenes / Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. // Fullerene Science and Technology. – 1998. – №3 (6). – Pp. 511–517.

184. *Садовничий, Р.В.* Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий, А.А. Михайлина, Н.Н. Рожкова, И.С. Инина // Труды Карельского научного центра РАН. – 2016. – №2. – С. 73–88.

185. *Хабибуллина, И.А.* Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода / И.А. Хабибуллина, Н.Н. Ситников, В.А. Казаков, С.К. Сигалаев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – №8 (59). – С. 34–39.

186. *Савельева, В.Б.* Изотопный состав углерода графита в глубоко-метаморфизованных комплексах Шарыжалгайского краевого выступа Сибирской платформы в районе Байкальского и Китойского месторождений / В.Б. Савельева, В.А. Пономарчук, Е.П. Базарова // Известия Сибирского отд. РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. – 2011. – №2 (39). – С. 98–110.

187. Голубев, Е.А. Особенности молекулярного характера колебательных спектров аморфного sp^2 углерода: ИК поглощение и комбинационное рассеяние / Е.А. Голубев, Е.Ф. Шека // 14 Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 7–9 июня 2022 г): сборник научных трудов. – 2022. – С. 59–60.

188. Силаев, В.И. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии / В.И. Силаев, В.П. Лютоев, В.А. Петровский, А.Ф. Хазов // Мінералогічний журнал. – 2013. – №3 (35). – С. 33–47.

189. López-Díaz, D. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide / López-Díaz D., López Holgado M., García-Fierro J.L., Velázquez M.M. // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – №121. – Pp. 20489–20497.

190. Букалов, С.С. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методом микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков // Российский химический журнал. – 2006. – №1 (50). – С. 83–91.

191. Бухаркина, Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учебное пособие. / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 1999. – 195 с.

192. Лопанов, А.Н. Дифференциально-сканирующая калориметрия графита и активированного угля в аргоне / А.Н. Лопанов, Е.А. Фанина, Н.В. Нестерова // Химия твердого топлива. – 2021. – №2. – С. 42–46.

193. Sheka, E.F. Heteroatom necklaces of sp^2 amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy / E.F. Sheka, I. Natkaniec, E.U. Ipatova, Y.A. Golubev, E.N. Kabachkov, V.A. Popova // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – №12 (28). – Pp. 1010–1029.

194. Liu, Y. Efficient adsorption of sulfa-methazine onto modified activated carbon: A plausible adsorption mechanism / Y. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang // Scientific Re-ports. – 2017. – №7 (1). – Pp. 1–12.

195. *Jansson, H.* A sustainable functionalization strategy to improving the material properties of bitumen by incorporating grapheme / H. Jansson, P. Lam, J. Swenson // Next Materials. – 2024. – №4. – Pp. 100205.
196. *Айлер, Р.* Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: в 2 частях / Р. Айлер; пер. с англ. Л. Т. Журавлева, под ред. В. П. Прянишникова // – Москва: Мир, 1982. – 416 с.
197. *Танабе, К.* Твердые кислоты и основания / К.Танабе // – М.: Мир, 1973. – 183 с.
198. *Сычев, М.М.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М.М. Сычев, Т.С. Минакова, Ю.Г. Слизов, О.А. Шилова // – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.
199. *Нечипоренко, А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: учебное пособие / А.П. Нечипоренко // – Санкт-Петербург: Лань, 2022. – 284 с
200. *Ядыкина, В.В.* Повышение качества асфальто- и цементобетона из техногенного сырья с учетом состояния его поверхности: дис. ... док. техн. наук / Валентина Васильевна Ядыкина . – Белгород, 2004. – 455 с.
201. *Пат. 2754709 РФ.* Полимерно-битумное вяжущее и способ его приготовления // В.В. Ядыкина, Е.Э. Потапов, А.И. Траутвайн, К.С. Выродова, А.В. Засорин, Д.Г. Зубков, С.В. Алимпиев. Заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Карельская инвестиционная компания «РБК». – № 2020106820; заявл. 13.02.2020; опубл. 06.09.2021.
202. *Рожкова, Н. Н.* Нанюуглерод шунгитов / Н.Н. Рожкова // – М., Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. – 100 с.
203. *Шабиев, Ф.К.* Снижение вязкости нефти с добавлением графеновых нанопластинок / Ф.К. Шабиев, Ю.В. Пахаруков, Р.Ф. Сафаргалиев, Б.С. Ездин, С.А. Васильев // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2022. – №3 (8). – С. 106–125. DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-106-125.

204. *Золотарев, В.А.* Сравнительное исследование свойств окисленных и остаточных битумов / В.А. Золотарев, Я.И. Пыриг, А.В. Галкин, С.В. Кудрявцева-Вальдес // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2011. – №3 (58). – С. 24а–29.

205. *Полякова, В.И.* Особенности получения и применения полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / В.И. Полякова, С.В. Полякова // Дороги и мосты. – 2013. – №1 (29). – С. 277–298.

206. *Королев, И.В.* Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальтобетоне / И.В. Королев // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1981. – № 8. – С. 63–67.

207. *Шур, А.М.* Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур // – М.: Высшая школа, 1974. – 519 с.

208. *Иливанов, В.Ю.* Исследование долговечности модифицированного щебеночно-мастичного асфальтобетона при действии агрессивной среды / В.Ю. Иливанов, М.Г. Салихов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – 2013. – № 2 (18). – С. 38–45.

209. *Tiraturyan, A.N.* Model for determining the elastic moduli of road pavement layers / A. N. Tiraturyan, E. V. Uglova, D. A. Nikolenko [et al.] // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – №3 (103). – Pp. 10308.

210. *Выродова, К. С.* Эффективность модифицирования органического вяжущего наполнителем природного происхождения - шунгитом / К. С. Выродова, В. В. Ядыкина // Актуальные вопросы строительного материаловедения: МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ, Улан-Удэ, 21–24 июля 2021 года. – Улан-Удэ: Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, 2021. – С. 133-136. – DOI 10.18101/978-5-9793-1632-1-133-136. – EDN CQOQEK.

211. *Ядыкина, В.В.* Научные предпосылки и опыт применения шунгита в составе дорожно-строительных материалов / В.В. Ядыкина, К.С. Выродова // Конференция с международным участием «Шунгит 2020-2021». – Петрозаводск, 2021. – С. 85–89.

212. *Yadykina, V.V.* Study of the Impact of the Composite “Rubber:Shungite” on the Properties of Bituminous Rubber Binder / V. V. Yadykina, K. S. Vyrodova, E. E. Potapov // *Lecture Notes in Civil Engineering*. – 2021. – Vol. 151. – Pp. 302–308. – DOI 10.1007/978-3-030-72910-3_44. – EDN IULWGW.

213. *Выродова, К.С.* Использование шунгита для повышения качества полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона / К.С. Выродова, В.В. Ядыкина // *Региональная архитектура и строительство*. – 2024. – № 2 (59). – С. 89–99. – DOI 10.54734/20722958_2024_2_89. – EDN TKUYCB.

214. *Выродова, К. С.* Влияние полимеров на свойства битумного вяжущего и долговечность асфальтобетона / К. С. Выродова // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых, Белгород, 25–27 мая 2020 года*. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. – С. 2709–2714. – EDN KDNTBM.

215. *Ядыкина, В.В.* Старение полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом / В.В. Ядыкина, К.С. Выродова, А.Е. Акимов, М.С. Лебедев // *Транспортное строительство*. – 2024. – № 2. – С. 30-34.

216. ДМД 02191.2.051–2012. Рекомендации по подбору составов асфальтобетонных смесей по асфальтовяжущему. Дорожный методический документ. – Введ. 01.03.2012. Минск: Государственное предприятие «БелдорНИИ», 2012. –23 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Патент на изобретение

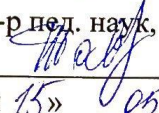


Титульный лист стандарта организации на полимерно-битумное вяжущее,
модифицированное шунгитом

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

СОГЛАСОВАНО:

Проректор по научной и
инновационной деятельности
д-р тех. наук, профессор
 Т.М. Давыденко
«15» 05 2023 г.



УТВЕРЖДАЮ:

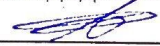
Ректор БГТУ им. В.Г. Шухова,
д-р экон. наук, профессор
С.Н. Глаголев
«05» 05 2023 г.

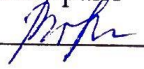
**ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОЕ ВЯЖУЩЕЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЕ
ШУНГИТОМ**

Технические условия
СТО 02066339-059-2023

РАЗРАБОТАН:

Научный руководитель:
профессор кафедры АЖД
им. А.М. Гридчина
доктор технических наук
 В.В. Ядыкина
«12» 05 2023 г.

ведущий инженер кафедры АЖД
им. А.М. Гридчина
кандидат технических наук
 А.Е. Акимов

аспирант
 К.С. Выродова

Белгород 2023 г.

Титульный лист технологического регламента на производство полимерно-
битумного вяжущего, модифицированного шунгитом

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
и инновационной деятельности,
Т.М. Давыденко Т.М. Давыденко
«16» *05* 2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

на производство полимерно-битумного вяжущего, модифицированного
шунгитом

СОГЛАСОВАНО

Директор
ООО «Автодорстрой-Подрядчик»
В.Ф. Ефимов В.Ф. Ефимов
«15» *05* 2023 г.



РАЗРАБОТАН:

Научный руководитель:
профессор кафедры АЖД
им. А.М. Гридчина
доктор технических наук
В.В. Ядыкина В.В. Ядыкина
«15» *05* 2023 г.

ведущий инженер кафедры АЖД
им. А.М. Гридчина
кандидат технических наук
А.Е. Акимов А.Е. Акимов

аспирант
К.С. Выродова К.С. Выродова

Белгород 2023 г.

Акт апробации результатов работы

УТВЕРЖДАЮ
 Директор
 ООО «Автодорстрой-Подрядчик»
 Ефимов В.Ф.
 «17» 2023 г.



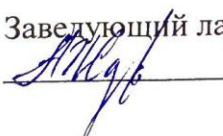
Акт

об апробации результатов диссертационной работы Выровой Кристины Сергеевны на тему: «Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом, и асфальтобетон на его основе»

Мы, нижеподписавшиеся: директор ООО «Автодорстрой-Подрядчик» Ефимов В.Ф., заведующий лабораторией Жданов А.В., с одной стороны, и представители БГТУ им. В.Г. Шухова: д-р технических наук, профессор Ядыкина В.В., ведущий инженер кафедры АЖД имени А.М. Гридчина Акимов А.Е., аспирант кафедры АЖД имени А.М. Гридчина Вырова К.С., с другой стороны, составили акт о том, что результаты научно-исследовательской работы Выровой К.С. апробированы в ООО «Автодорстрой-Подрядчик».

Опытная партия асфальтобетонной смеси ЦМА-16 на основе полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, была выпущена в июле 2023 года. Асфальтобетонная смесь была уложена в верхний слой покрытия экспериментального участка автомобильной дороги Разумное-Севрюково-Новосадовый с км 9+030 по км 9+230. За опытным участком установлено наблюдение.

От ООО «Автодорстрой-Подрядчик»:

Заведующий лабораторией
 А.В. Жданов

От БГТУ им. В.Г. Шухова:

профессор кафедры АЖД
 им. А.М. Гридчина
 доктор технических наук
 В.В. Ядыкина

ведущий инженер кафедры АЖД
 им. А.М. Гридчина
 кандидат технических наук
 А.Е. Акимов

Аспирант
 К.С. Вырова

Результаты испытаний асфальтобетонной смеси

Результаты испытаний асфальтобетонной смеси ЩМА-16

Дата производства асфальтобетонной смеси: 17.07.2023 г.

1) Состав ЩМА-16:

Состав №1:

– щебень фр. 11,2-16 мм ООО «Выбор-С»	45,45%
– щебень фр. 8-11,2 мм ООО «Выбор-С»	13,64%
– щебень фр. 4-8 мм ООО «Выбор-С»	13,60%
– отсев дробления фр. 0-4 мм АО «Павловск Неруд»	16,36%
– минеральный порошок МП-2	10,91%
– стабилизирующая добавка Нанобит	0,40%
– ПБВ 60, в т.ч. ПАВ ДАД-К 0,8%	6,16%

Состав №2:

– щебень фр. 11,2-16 мм ООО «Выбор-С»	45,45%
– щебень фр. 8-11,2 мм ООО «Выбор-С»	13,64%
– щебень фр. 4-8 мм ООО «Выбор-С»	13,60%
– отсев дробления фр. 0-4 мм АО «Павловск Неруд»	16,36%
– минеральный порошок МП-2	10,91%
– стабилизирующая добавка Нанобит	0,40%
– ПБВ, в т.ч. шунгит 5%	6,16%

2) Показатели физико-механических свойств

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 58406.2-2020	Состав № 1	Состав №2
Объемная плотность, г/см ³	не норм.	2,422	2,424
Максимальная плотность, г/см ³	не норм.	2,487	2,489
Показатель стекания вяжущего, % по массе	не более 0,20	0,11	0,9
Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	2,6	2,6
Пустоты в минеральном заполнителе (ПМЗ), %	не менее 16,0	16,2	16,1
Коэффициент водостойкости	не менее 0,85	0,91	0,95
Разрушающая нагрузка по Маршаллу, Н	6200	7340	9374
Деформация по Маршаллу, мм	2,0-4,0	2,5	2,1
Средняя глубина колеи, мм	не более 4,0	2,2	1,9

Заведующий кафедрой
АЖД им. А.М. Гридчина



Е.А. Яковлев

Ведущий инженер кафедры
АЖД им. А.М. Гридчина



А.Е. Акимов

Результаты контроля ОГКУ «УпрДорТранс»

ОГКУ «Управление дорожного хозяйства и транспорта
Белгородской области»

Отдел лабораторного контроля
Аттестат подтверждения компетентности
Испытательной лаборатории
№РОСДОП RU.0202 ПК 00384
Зарегистрирован в реестре 01.12.2016 г.
Действителен до 01.04.2026 г.

ПРОТОКОЛ
лабораторных испытаний вырубки из асфальтобетонного покрытия

Место отбора пробы – вырубка из асфальтобетонного покрытия а/д
Разумное-Севрюково-Новосадовый на участке
км 9+030 – км 9+230

Дата отбора вырубок: 28.07.2023 г.

Производитель работ: ООО «Автодорстрой-Подрядчик»

Показатели	Вырубки						Требования ГОСТ Р 58406.1- 2020
	ПБВ 60			ПБВ+шунгит			
	км 9+260, право	км 9+310, право	км 9+360, право	км 9+210, право	км 9+160, право	км 9+110, право	
Объемная плотность, г/см3	2,417	2,425	2,413	2,420	2,424	2,425	не норм.
Содержание воздушных пустот,%	2,8	2,5	3,0	2,7	2,5	2,5	2,0-6,0

Заключение: По физико-механическим свойствам вырубки соответствуют
требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020

Начальник отдела лабораторного контроля
ОГКУ «УпрДорТранс Белгородской области»



Н.П. Куцына

Продолжение приложения Е

**ОГКУ «Управление дорожного хозяйства и транспорта
Белгородской области»**

Отдел лабораторного контроля
 Аттестат подтверждения компетентности
 Испытательной лаборатории
 №РОСДОР RU.0202 ПК 00384
 Зарегистрирован в реестре 01.12.2016 г.
 Действителен до 01.04.2026 г.

ПРОТОКОЛ
 лабораторных испытаний вырубки из асфальтобетонного покрытия

Место отбора пробы – вырубка из асфальтобетонного покрытия а/д
 Разумное-Севрюково-Новосадовый
 км 9+030 – км 9+230

Дата отбора вырубок: 30.07.2024 г.

Производитель работ: ООО «Автодорстрой-Подрядчик»

Показатели	Вырубки						Требования ГОСТ Р 58406.1- 2020
	ПБВ 60			ПБВ+шунгит			
	км 9+260, право	км 9+310, право	км 9+360, право	км 9+210, право	км 9+160, право	км 9+110, право	
Объемная плотность, г/см3	2,420	2,427	2,418	2,421	2,426	2,427	не норм.
Содержание воздушных пустот,%	2,7	2,4	2,9	2,6	2,4	2,4	2,0-6,0

Заключение: По физико-механическим свойствам вырубки соответствуют требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020

Начальник отдела лабораторного контроля
 ОГКУ «УпрДорТранс Белгородской области»



 Н.П. Куцына

Результаты испытаний асфальтобетона из покрытия через год эксплуатации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»

Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной
деятельности БГТУ им. В.Г. Шухова

Т. М. Давыденко

28/08/2024 г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 12/08

28 августа 2024 года

Наименование и юридический адрес заказчика: ООО «Автодорстрой-Подрядчик»,
308009, Белгородская область, г. Белгород, ул. Михайловское шоссе, д. 2.

Наименование продукции: асфальтобетонное покрытие.

Дата отбора проб: 06.08.2024

Место отбора проб: автомобильная дорога Разумное-Севрюково-Новосадовый км 9+030
– км 9+230

Сведения об образцах, их идентификация: керны из верхнего слоя асфальтобетонного
покрытия ЦМА-16 точка отбора №1 с применением ПБВ 60, точка отбора №2 – с
применением ПБВ, модифицированного шунгитом.

*Нормативные документы, в которых установлены требования к испытываемой
продукции:* ГОСТ 58406.1-2020 Дороги автомобильные общего пользования. Смеси
щебеночно-мастичные асфальтобетонные и асфальтобетон. Технические условия

Методика испытаний: ГОСТ Р 58401.10, ГОСТ Р 58401.8, ГОСТ Р 58401.18, ГОСТ Р
58406.8.

Результаты испытаний приведены в приложении на одном листе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Все определенные физико-механические показатели кернов
покрытия соответствуют техническим требованиям ГОСТ Р 58406.1-2020

Заведующий кафедрой
АЖД им. А.М. Гридчина

Ведущий инженер кафедры
АЖД им. А.М. Гридчина



Е.А. Яковлев



А.Е. Акимов

Продолжение приложения Ж

Приложение №1
к протоколу испытаний 12/08 от 12 августа 2024 года

Таблица. Физико-механические характеристики кернов асфальтобетонного покрытия

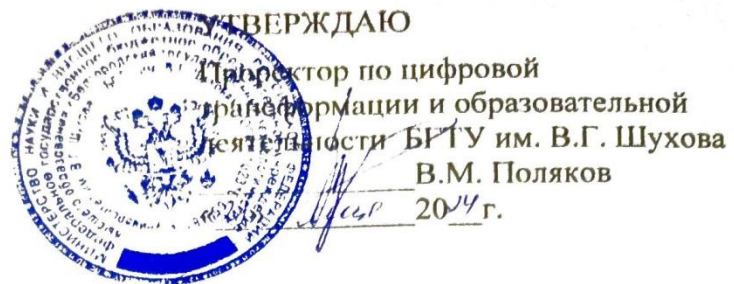
Наименование показателя	ГОСТ Р 58406.1-2020	Точка отбора	
		№1	№2
Объемная плотность, г/см ³	для смеси ШМА-16	2,409	2,413
Содержание воздушных пустот, %	2,0-4,0	3,1	2,9
Пустоты в минеральном заполнителе (ПМЗ), %	не менее 16,0	16,6	16,5
Коэффициент водостойкости	не менее 0,85	0,86	0,92
Разрушающая нагрузка по Маршаллу, Н	6200	6451	8676
Деформация по Маршаллу, мм	2,0-4,0	2,4	2,0

Ведущий инженер кафедры
АЖД им. А.М. Гридчина



А.Е. Акимов

Справка о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс



СПРАВКА

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы К.С. Выродовой «Полимерно-битумное вяжущее, модифицированное шунгитом, и асфальтобетон на его основе» используется в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 – «Строительство» образовательной программы «Автомобильные дороги и аэродромы» при изучении дисциплин «Строительные материалы», «Дорожное материаловедение и технология дорожно-строительных материалов», а также магистров по направлению 08.04.01 – «Строительство» образовательной программы «Дорожно-строительные материалы и технологии», что отражено в рабочих программах дисциплин: «Физико-химические основы процессов получения эффективных дорожно-строительных материалов», специалистов по направлению 08.05.02 – «Строительство, эксплуатация, восстановление и техническое прикрытие автомобильных дорог, мостов и тоннелей» профиль «Строительство (реконструкция), эксплуатация и техническое прикрытие автомобильных дорог», что отражено в рабочих программах дисциплин «Строительные материалы для транспортного строительства» и «Физико-химическая механика дорожно-строительных материалов».

Заведующий кафедрой
 АЖД им. А.М. Гридчина
 к.т.н., доцент

Е.А. Яковлев