

На правах рукописи



ВЫРОДОВА КРИСТИНА СЕРГЕЕВНА

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

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ядыкина Валентина Васильевна

Официальные оппоненты: **Братчун Валерий Иванович,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
заведующий кафедрой «Автомобильные дороги и аэродромы»

Подольский Владислав Петрович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
заведующий кафедрой «Строительство и эксплуатация автомобильных дорог»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Защита состоится «20» декабря 2024 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте https://gos_att.bstu.ru/dis/Vyrodova

Автореферат разослан «23» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Суслов Денис Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, а также 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 мат-

рица 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) → Захогино 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 °С на 12 % (при непосредственном введении) и на 19 % (в составе полимерно-шунгитовой композиции), а также расширив интервал пластичности на 9,2 °С и 13 °С 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 реологиче-

ские 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость, приведена методология исследований, выносимые на защиту основные положения работы, сведения, подтверждающие достоверность полученных результатов, информация об апробации работы, представлены общие данные о структуре и объеме работы.

В первой главе изложены сведения о мировом и отечественном опыте применения ПБВ в составе асфальтобетонной смеси для повышения качества дорожных покрытий. Проведен анализ преимуществ и недостатков ПБВ с наиболее часто используемым сополимером бутадиена и стирола. Изложены сведения об опыте применения наполнителей в составе ПБВ, которые позволяют уменьшить количество дорогостоящего полимера, а также улучшить технологические, физико-механические и другие свойства дорожно-строительных материалов. В связи с этим рассмотрен опыт применения шунгита, как альтернативы углеродных структур, которые часто используются для модифицирования битумов и полимеров.

Сформулирована *рабочая гипотеза*, заключающаяся в реализации положения о возможности повышения физико-химических характеристик ПБВ за счет введения тонкодисперсного шунгита, обеспечивающего эффек-

тивное 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.

Во второй главе представлена характеристика сырьевых материалов и методы исследований. Для разработки составов модифицированного ПБВ использовались полимеры типа «стирол-бутадиен-стирол» марки КТР-401 и СБС Л 30-01А, пластификатор Унипласт, битум БНД 70/100, шунгит следующих месторождений: Максово (№1), Шуньга (№2), Тетюгино (№3), Березовец (№4), Чеболакша (№5), Зажогоино 1 и 2 (№ 6 и 7). В составе асфальтобетонных смесей по ГОСТ 9128-2013: модифицированное шунгитом ПБВ и битум, модифицированный полимерно-шунгитовой композицией, щебень фракций 5–10 и 10–15 мм, отсеv дробления, минеральный порошок; по ГОСТ Р 58406.2-2020: щебень фракций 4–8 и 8–16 мм, отсеv дробления фракции 0–4 мм, минеральный порошок МП-2.

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

Материнские шунгитовые породы и получаемые из них порошки представляют собой, по сути, композицию из смеси шунгитового углерода и минеральной части, включающей преимущественно силикатные и алюмосиликатные фазы. Исследуемые образцы различных месторождений имеют значительные отличия в содержании углерода и составе минеральной части (табл. 1). Наименьшее количество углерода характерно для образца шунгита №4 – 21,5 мас.%, наибольшее – для №2 – 47,4 мас.%.

Таблица 1 – 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

Главной особенностью шунгита является присутствие в составе рентгеноаморфного углерода. 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 (рис. 1), что может быть связано не только с его количеством, но и степенью его упорядоченности.

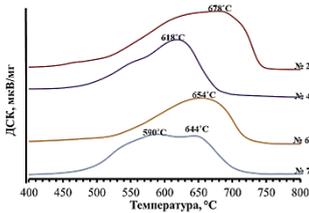


Рисунок 1 – Кривые ДСК образцов шунгита (масштаб по оси ординат одинаковый)

Для количественной характеристики структуры углерода использовали удельный диапазон выгорания. Установлено (табл. 2), что наиболее упорядоченным является образец №4 (Березовец), а наименее упорядоченными – №3 (Тетюгино), №2 (Шуньга) и №6 (Загогино 1).

Таблица 2 – Показатель термического анализа выгорания углерода

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Удельный диапазон выгорания углерода, °C/% углерода	8,8	6,8	6,6	12,1	8,0	7,4	9,3

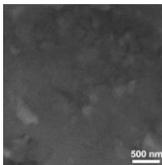
Рамановские спектры рассеяния порошков шунгита имеют характерный для рентгеноаморфных углеродных материалов вид и характеризуются двумя основными полосами: G при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, связанной с колебаниями атомов углерода в графеновых структурах и D при $\sim 1310\text{--}1315 \text{ см}^{-1}$, связанной с дефектностью кристаллической решетки, т.е. разупорядоченностью структуры углерода, в том числе за счет появления различного рода дефектов. Поэтому в качестве основной характеристики для оценки степени упорядоченности структуры углеродных материалов использовали соотношение интенсивностей D- и G-полос. Из полученных результатов (табл. 3) видно, что изученные образцы имеют существенные различия в структуре углерода с точки зрения упорядоченности графеновых слоев и их дефектности.

Таблица 3 – Результаты исследования методом Рамановской спектроскопии

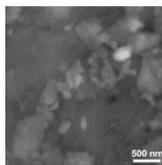
Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Линия D FWHM, см^{-1}	93	97	96	107	88	88	92
Линия G FWHM, см^{-1}	56	59	68	52	51	63	65
$R=ID/IG$	1,49	1,44	1,54	1,19	1,45	1,69	1,62

Так, самый упорядоченный углерод содержится в пробе из месторождения Березовец (№4), самый неупорядоченный

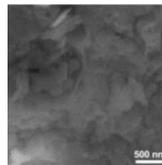
характерен для образцов из Загогино (№ 6 и 7). Этим можно объяснить различную морфологию углеродных фаз на СЭМ-изображениях между менее упорядоченным углеродом в составе проб № 6 и 7 и более упорядоченным в составе образцов № 1 и 2 (рис. 2)



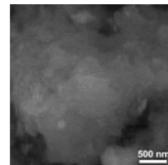
Месторождение
Максово (№1)



Месторождение
Шуньга (№2)



Месторождение
Загогино 1 (№6)



Месторождение
Загогино 2 (№7)

Рисунок 2 – СЭМ-изображения частиц углерода в порошках шунгита различных месторождений

Исходя из изложенного можно предположить, что наибольшее структурирующее влияние при введении исследуемых наполнителей в битум будут оказывать шунгитовые порошки Зажогинского месторождения, наименьшее – месторождений Шуньга и Тетюгино.

В настоящее время считается общепризнанным, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого тела.

Исследования показали, что самое большое количество активных Бренстедовских центров, 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). Общее количество активных центров имеет аналогичную тенденцию (табл. 4).

Таблица 4 – Количество активных центров на поверхности исследуемых образцов шунгита

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
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

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

Подбор соотношения компонентов ПБВ (полимера и пластификатора), проводился с применением метода математического планирования экспериментов. По уравнению регрессии установлены оптимальные концентрации 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 содержания в нем модификатора – шунгита. Установлено, что рациональное содержание шунгита составляет 5%.

Разработана технология приготовления модифицированных составов: на основе базового вяжущего предварительно готовили ПБВ, содержащее 25–50 % шунгита, 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. В полученную композицию вводили остальное ПБВ до достижения в нем требуемых значений концентрации шунгита и перемешивали, 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.

Исследование методом микроскопии структуры исходного и модифицированного шунгитом (образец №6) ПБВ показало, что при введении наполнителя образуется более тонкодисперсная однородная структура (рис. 3).

Причиной повышения дисперсности структуры ПБВ, по-видимому, является деструкция макромолекул полимера за счет механического воздей-

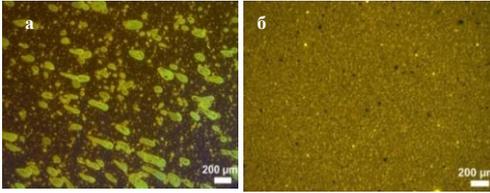


Рисунок 3 – Микроструктура вяжущих:
а – исходного ПБВ; б – модифицированное ПБВ

образования макрорадикалов и увеличения межфазной границы с наполнителем, приводящее к улучшению его взаимодействия с шунгитовым порошком. Одновременно шунгит взаимодействует с битумом по донорно-акцепторному механизму. Это должно положительно отразиться на физико-химических характеристиках модифицированного полимерно-битумного вяжущего и свойствах асфальтобетона.

Анализ физико-химических характеристик полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом, (табл. 5) показал, что заметно повышается условная вязкость и температура размягчения, в меньшей степени изменяются показатели температуры хрупкости, а также растяжимости и эластичности. Причем, наполнители разных месторождений по-разному влияют на характеристики полимерно-битумного вяжущего.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики полимерно-битумного вяжущего, модифицированного шунгитом

№ составов	Пенетрация, мм, при t		Температура размягчения, °С	Растяжимость, мм, при t		Эластичность, %, при t		Температура хрупкости, °С	Максимальное усилие при разрыве, Н
	25 °С	0 °С		25 °С	0 °С	25 °С	0 °С		
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	-

Изменение указанных свойств полимерно-битумных вяжущих свидетельствует о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом. Наибольшее снижение пенетрации и повышение температуры размягчения зафиксировано для образцов шунгита № 7, 6, 4, 1.

Одной из ключевых характеристик битумного вяжущего является его динамическая вязкость. Этот показатель свидетельствует о структурирова-

стия шунгита при перемешивании и формирование новой, более равномерной пространственной структурной сетки полимера в битуме. Закономерно предположить, что также происходит повышение реакционной способности полимера за счет обра-

ний вяжущего и влияет на энергетические затраты при перекачивании ПБВ по трубопроводам, а также на режимы перемешивания и уплотнения асфальтобетонной смеси. Результаты исследования показали (рис. 4), что при технологической температуре (165°C) 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.

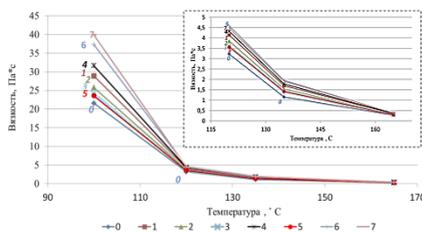


Рисунок 4 – Динамическая вязкость составов

Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений исследована по изменению максимального усилия при растяжении вяжущего, характеризующего его когезионную прочность (рис. 5).

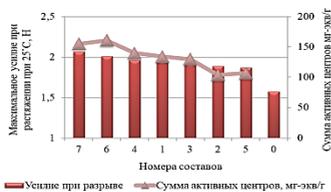


Рисунок 5 – Взаимосвязь когезионной прочности ПБВ с активностью поверхности шунгита

что обусловлено сильными межфазовыми взаимодействиями между частицами наполнителя и полимерной матрицей. Это позволит обеспечить создание прочного и долговечного дорожного покрытия.

Установлено также значительное увеличение сцепления модифицированного ПБВ, коррелирующее с активностью поверхности шунгита.

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

На кафедре технологии переработки пластмасс и композитов МИРЭА-РГУ на основе матрицы, состоящей из полимера СБС и пластификатора Унипласт были приготовлены композиции, наполненные шунгитом, при соотношении (полимер + пластификатор) / порошок шунгита Зажогинского

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. Показатели динамической вязкости хорошо коррелируют с активностью поверхности шунгита.

Наибольшей структурирующей способностью обладают образцы шунгита № 6 и 7, содержащего на поверхности наибольшее количество активных адсорбционных центров, а также менее упорядоченный углерод. Показатель когезионной прочности модифицированного ПБВ по сравнению с исходным увеличился на 32% (состав №7),

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.

Установлено, что изменение исследуемых показателей ПБВ, полученных с использованием обеих технологий, идентичны. Однако введение шунгитового наполнителя в составе композиции более эффективно. Так, повышение вязкости и температуры размягчения составило 19 и 18 %. Тогда как при непосредственном введении шунгита в ПБВ – 12 и 11,5 % соответственно. Особенно технология приготовления ПБВ отразилась на увеличении его когезионной прочности. При введении шунгита через композицию максимальное усилие при разрыве возросло на ~50% для состава 100/100, тогда как при введении такого же количества порошка в ПБВ увеличение исследуемого показателя составило 28%.

Исследована возможность замены части полимера на шунгит. Результаты исследования (табл. 6) 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%.

Таблица 6 – Физико-химические свойства исследуемых составов

Показатели	ГОСТ ПБВ 60	3,5 %СБС			3,15% СБС			
		исх.	100/100	100/125	исх.	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
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

Целью следующего этапа исследований явилось установление взаимосвязи особенностей состава шунгита, активности его поверхности с процессами структурообразования и характеристиками модифицированного ПБВ.

Поскольку исследуемые материалы обладают большой площадью поверхности, в первую очередь наличие шунгитового углерода скажется на величине удельной поверхности, измеренной методом БЭТ (рис. 6). Поскольку графитоподобные структуры очень малы, то, чем больше шунгитового углерода содержится в материале, тем больше показатели площади поверхности. Однако для образцов из Максого (№1) и Загогино (№ 6 и 7), содержащих примерно одинаковое количество углерода (~32 мас.%), удельная поверхность практически линейно возрастает по мере снижения степени

упорядоченности углерода.



Рисунок 6 – Влияние содержания углерода в составе шунгита и степени его упорядоченности на удельную поверхность порошков

Таким образом, чем больше углерода содержится в шунгите и чем более разупорядочена его структура, тем выше удельная поверхность по адсорбции азота. Соответствующее влияние это оказало на свойства вяжущего при введении в него шунгитовых порошков, что подтверждают результаты исследования предельного напряжения сдвига, усилия при разрыве и температуры размягчения (рис. 7). Исходя из этого, образцы № 6 и 7 были отнесены к наполнителям с высоким модифицирующим эффектом. В остальных пробах модифицирующее действие существенно меньше.

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 активности поверхности.

Анализ взаимосвязи активности поверхности наполнителей из шунгита различных месторождений с пенетрацией и температурой размягчения модифицированного ПБВ (рис. 8) позволил установить линейные зависимости между количеством активных адсорбционных центров поверхности шунгита различных месторождений и основными характеристиками ПБВ.

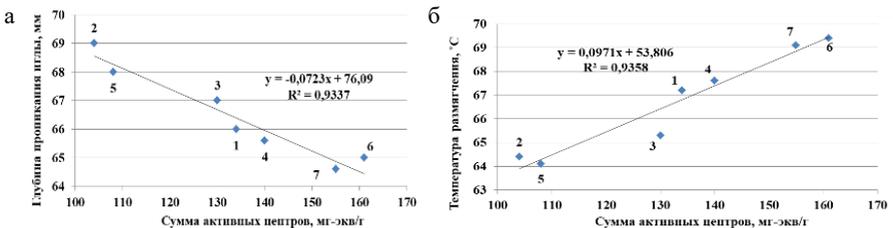


Рисунок 8 – Взаимосвязь активности поверхности шунгита со свойствами ПБВ:
а – пенетрацией при 25°C; б – температурой размягчения
(цифры на линиях соответствуют номерам образцов шунгита)

При исследовании изменения динамической вязкости (рис. 4) и когезионной прочности (рис. 5) установлено, что эти характеристики также взаимосвязаны с концентрацией активных центров на поверхности образцов.

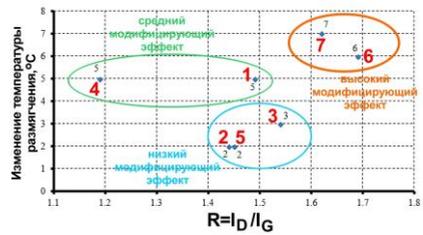


Рисунок 7 – Взаимосвязь между степенью упорядоченности углерода в шунгите и изменением температуры размягчения ПБВ при введении шунгитового порошка

Таким образом, введение шунгита в состав полимерно-битумного вяжущего изменяет его физико-химические характеристики, что свидетельствует о структурировании вяжущего тонкодисперсным шунгитом. Структурирующая способность шунгитовых порошков разных месторождений различается. Установлена взаимосвязь структурирующего влияния наполнителей с количеством углерода в составе шунгита, разупорядоченностью его структуры, количеством активных центров на его поверхности.

Известно, что одной из причин разрушения асфальтобетонных покрытий является старение битума, входящего в состав композита. Особенность механизма старения ПБВ состоит в том, что на процесс старения битума накладывается процесс старения полимера. Оценку процессов термоокислительной деструкции ПБВ проводили по изменению температуры размягчения и пénéтрации по ГОСТ 18180-72, а также массы пробы, температуры размягчения и динамической вязкости по методу TFOT (ГОСТ EN 13303-2013).

Установлено, что все исследуемые тонкодисперсные порошки из шунгита замедляют интенсивность старения ПБВ, однако образцы различных месторождений влияют на эти показатели неодинаково (рис. 9). Это объясняется тем, что интенсивность деградационных процессов в большой степени зависит от активности поверхности шунгита, обеспечивающей взаимодействия с ПБВ, и за счет этого блокирующей активные компоненты полимера и битума, способные к окислению.

Наблюдается достаточно хорошая корреляция между количеством активных центров на поверхности шунгитового наполнителя и изменением его характеристик в процессе старения (рис. 9), что подтверждается изменением интенсивности линии поглощения 1700 см^{-1} на ИК-спектрах.

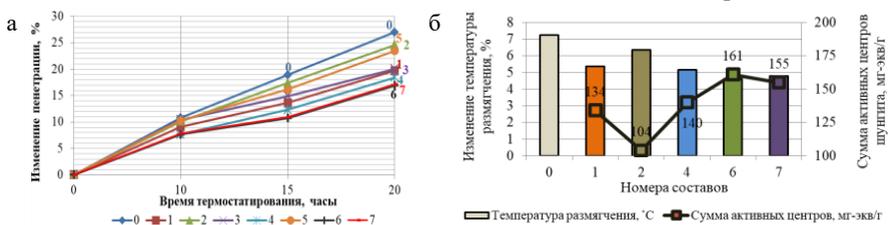


Рисунок 9 – Изменение показателей ПБВ в процессе старения:

а – пénéтрации при $25 \text{ }^\circ\text{C}$; б – температуры размягчения (нумерация по табл. 5)

На основании анализа совокупности показателей проведено ранжирование шунгита различных месторождений по повышению эффективности его использования в составе ПБВ: Чеболакша (№5) → Шуньга (№2) → Тетюгино (№3) → Максово (№1) → Березовец (№4) → Зажогино 1 и 2 (№ 6 и 7).

В четвертой главе представлены результаты исследования по влиянию модифицированного ПБВ на свойства асфальтобетона на примере полимерасфальтобетона типа Б (табл. 7) и А 16 Вн (табл. 8) с использованием образца шунгита Зажогинского месторождения №6.

Таблица 7 – Влияние шунгита на свойства образцов полимерасфальтобетона

Наименование показателей	Ед.	Треб. ГОСТ 9128-2013	Введение шунгита в состав ПБВ		Введение полимерно-шунгитовой композиции 100/100	
			Контр. ПБВ №1	ПБВ №1	Контр. ПБВ №2	ПБВ №2
Водонасыщение, по объему	%	1–2,5	1,27	1,24	1,29	1,25
Предел прочности при сжатии: – 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: – коэфф. внутрен. трения		≥0,81	0,94	0,93	0,95	0,94
– сцепление при сдвиге	МПа	≥0,30	0,51	0,61	0,52	0,69
Водостойкость		≥0,90	0,92	0,97	0,92	0,98
Водостойкость при длительном водонасыщении		≥0,85	0,86	0,91	0,86	0,93

Использование шунгита в составе ПБВ позволяет увеличить основные прочностные характеристики полимерасфальтобетона: R_{20} на 12 и 19 %; R_{50} на 23 и 35,8 %; сцепление при сдвиге на 19,6 и 32,7 %. Это объясняется повышением вязкости, температуры размягчения и структурированием вяжущего при использовании шунгита. Причем, марка полимера существенно не влияет на эффективность действия шунгита. Как и следовало ожидать, введение шунгита в вяжущее в составе полимерной композиции оказало несколько большее положительное влияние на свойства асфальтобетона, чем непосредственное введение шунгита.

Таблица 8 – Результаты испытаний асфальтобетонных образцов А 16 Вн

Наименование показателя	Треб. ГОСТ Р 58406.2	Составы	
		Контр.	Опыт.
Коэффициент водостойкости	≥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), %	≥12,0	14,0	13,9
Пустоты наполненные битумным вяжущим (ПНВ), %	67,0–80,0	73,6	73,4

При исследовании асфальтобетона А 16 Вн установлено увеличение коэффициента водостойкости, разрушающей нагрузки по Маршаллу на 17%, что положительно отразится на сдвигоустойчивости асфальтобетона. Уменьшение деформации по Маршаллу на 25,8% будет способствовать повышению устойчивости асфальтобетонных смесей к остаточным деформациям.

Проведены испытания исследуемых составов на устойчивость к образованию колеи, позволяющие прогнозировать срок службы асфальтобетонно-

го покрытия (табл. 9).

Таблица 9 – Показатели колеестойкости образцов А 16 Вн

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

Анализ показал, что интенсивность образования колеи смеси А16 Вн на ПБВ 60 на 20% выше, чем на полимерно-битумном вяжущем, модифицированном шунгитом (табл. 9). Ожидаемый срок службы асфальтобетонного покрытия на модифицированном вяжущем увеличится на 2,5 года.

Таким образом, введение шунгита в состав ПБВ приводит к повышению прочности асфальтобетона при 20 и 50 °С, трещиностойкости, водостойкости, сдвигоустойчивости, колеестойкости. Установлено также, что при использовании шунгита возможно сокращение количества СБС в составе смеси на 10% без потери качества асфальтобетона.

В пятой главе приведены технологические особенности введения шунгита в состав вяжущего, результаты апробации в ООО «Автодорстрой-Подрядчик» и экономическая эффективность за счет замены 10% полимера на шунгит. Экономия при производстве 100 тонн модифицированного полимерно-битумного вяжущего составила 440100 рублей.

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 шунгитом 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°С на 12% (при непосредственном введении) и на 19% (при введении в составе полимерно-шунгитовой композиции), а также расширив интервал пластичности на 9,2°С и 13°С 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.

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, специалистов 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК

1. *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. (К1, ИФ – 0,584).

2. *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. (К1, ИФ – 0,661).

3. *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. (К1, ИФ – 0,661).

4. *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. – EDN WDWALZ. (К3, ИФ – 0,529).

В изданиях, индексируемых в базе данных Scopus

5. *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. – 2020. – Vol. 945. – Pp. 012025. – DOI 10.1088/1757-899X/945/1/012025. – EDN SWWXJQ.

6. *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. (Q4)

В сборниках трудов конференций

7. *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.

8. *Выродова, К. С.* Изменение свойств дорожного битума под влиянием каучуко-шунгитового композита / К. С. Выродова, О. А. Михайлова // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова : Материалы конференции, Белгород, 30 апреля – 20 мая 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 1933–1938. – EDN AFSHYX.

9. *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.

10. *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.

11. **Выродова, К. С.** Применение наполнителей, в том числе из шунгита, в составе полимерно-битумных композиций / К. С. Выродова, С. Г. Михайлов // Исследования молодых ученых: Материалы ЛП Международной научной конференции, Казань, 20–23 января 2023 года. – Казань: Молодой ученый, 2023. – С. 6–10. – EDN MGXCYF.

Объекты интеллектуальной собственности

12. **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. Алимшиев. Заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Карельская инвестиционная компания «РБК». – № 2020106820; заявл. 13.02.2020; опубл. 06.09.2021.

ВЫРОДОВА КРИСТИНА СЕРГЕЕВНА

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

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 18.10.2024

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 120 экз. Заказ № 136

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46