

Казанский Федеральный Университет
Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University,
Department of high-viscosity oils and natural bitumen

Исследование процессов старения нефтяных дорожных битумов,
асфальтовяжущих веществ

Investigation of the aging processes of petroleum road bitumen, asphalt
binders

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich²

Баймагамбетов Александр Игоревич Baimagambetov Alexander Igorevich³

Штоль Анастасия Николаевна, Stoll Anastasia Nikolaevna⁴

доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефти, газа и углеродных
материалов ¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных
материалов²

магистрант группы 03-418 ³

магистрант группы 14.7-2410 ⁴

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых
технологий, Казань, Россия

УДК 625.855.3. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

E-mail: kemalov@mail.ru¹, AIBaymagambetov@kpfu.ru²

Аннотация: актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения долговечности асфальтобетонных покрытий, где процессы старения нефтяных дорожных битумов и асфальтовяжущих играют ключевую роль в снижении эксплуатационных характеристик. Цель статьи – обобщение теоретических знаний о термоокислительном старении битумов, включая изменения их физико-химических свойств, реологического поведения, группового состава, а также влияния внешних факторов, таких как толщина

битумной пленки и взаимодействие с минеральными материалами. Ведущий подход – систематизация данных из научной литературы. Результаты обзора показывают, что старение приводит к увеличению асфальтенов, снижению масляной фракции, ухудшению эластичности и повышению энергии активации процессов. Выводы подчеркивают важность оптимизации состава битумных смесей и технологических процессов для минимизации старения.

Ключевые слова: нефтяной дорожный битум, термоокислительное старение, реологические свойства, асфальтовяжущие, энергия активации.

Abstract: the relevance of the study stems from the need to enhance the durability of asphalt concrete pavements, where aging processes of petroleum road bitumens and asphalt binders significantly impact performance. The article aims to summarize theoretical knowledge on thermo-oxidative aging of bitumens, including changes in physicochemical properties, rheological behavior, group composition, and the influence of external factors such as bitumen film thickness and interaction with mineral materials. The leading approach is the systematization of scientific literature data. The review results indicate that aging increases asphaltenes, reduces oil fractions, impairs elasticity, and raises activation energy. Conclusions emphasize the importance of optimizing bitumen mixture compositions and technological processes to minimize aging.

Keywords: petroleum road bitumen, thermo-oxidative aging, rheological properties, asphalt binders, activation energy.

Введение (Introduction)

Нефтяные дорожные битумы и асфальтовяжущие вещества являются основой асфальтобетонных смесей, используемых в дорожном строительстве. Их долговечность определяется устойчивостью к процессам старения, которые происходят под воздействием температуры, кислорода и механических нагрузок. Термоокислительное старение, наиболее интенсивное на этапах приготовления, транспортировки и укладки смесей при

температурах 160–180 °С, приводит к ухудшению физико-химических и реологических свойств битумов. Литературные данные, опубликованные на платформах CyberLeninka и eLibrary, свидетельствуют о значительном влиянии старения на пенетрацию, температуру размягчения и групповой состав битумов, что снижает эластичность и долговечность покрытий. Проблема старения изучена достаточно глубоко, однако вопросы влияния толщины битумной пленки и взаимодействия с минеральными материалами остаются актуальными. Цель исследования – обобщить теоретические аспекты процессов старения нефтяных дорожных битумов и асфальтовяжущих. Задачи: рассмотреть закономерности термоокислительного старения, изменения массы, физико-химических свойств, реологического поведения, а также влияние внешних факторов на процессы старения[1-3].

Материалы и ведущий подход (Materials and Methods)

Объектами исследования в работе являются нефтяные дорожные битумы, асфальтобетонные смеси и асфальтобетоны, а также их модифицированные аналоги, включая асфальтополимерсеробетоны. Основное внимание уделено изучению физико-химических процессов термоокислительного старения этих материалов на различных этапах их жизненного цикла: производство, термостатирование в термосбункере, транспортировка, укладка и эксплуатация в покрытиях нежестких дорожных одежд. Рассматривались битумы марки БНД 40/60, 60/90, 90/130, а также бинарные системы «битум – минеральный порошок» с различным химико-минералогическим составом порошка (кварцевый, доломитный, механоактивированный олигомерами и растворами полимеров). Исследовались асфальтобетонные смеси, отличающиеся типом гранулометрии, степенью уплотнения и содержанием модифицирующих добавок, таких как бутадиенметилстирольный каучук (СКМС-30) и техническая сера.

Обоснование методов исследования

Для изучения процессов термоокислительного старения и разработки методов повышения стойкости асфальтобетонных материалов применялись как стандартные, так и специализированные методы, обеспечивающие комплексный анализ физико-химических и реологических свойств материалов. Выбор методов обусловлен необходимостью получения достоверных данных о динамике старения, включая изменения массы, пенетрации, температуры размягчения, группового химического состава и реологических характеристик[4-5].

Общепринятые методики:

1. **Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК):** использовалась для определения энергии активации термоокислительных процессов и анализа тепловых эффектов, связанных с изменением структуры битума.

2. **Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия):** применялась для изучения химических превращений в битумах, включая образование окисленных групп и изменения в групповом составе.

3. **Адсорбционная хроматография:** позволила разделить битум на фракции (масла, смолы, асфальтены) и количественно оценить изменения их состава в процессе старения.

4. **Реологические измерения:** использовались стандартные методы для определения вязкости, пенетрации и температуры размягчения битумов в соответствии с ДСТУ 4044-2001 и ДСТУ Б В.2.7-119:2011.

5. **Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР):** применялся для оценки содержания свободных радикалов и изучения цепных механизмов окисления.

Авторские методики:

1. **Экспериментально-статистическое моделирование:** разработана методика для количественной оценки влияния температурно-временных режимов и химико-минералогического состава минеральных

компонентов на интенсивность старения асфальтобетонных смесей. Моделирование проводилось с использованием факторных планов эксперимента, что позволило установить определяющую роль температуры (в 1,76 раза выше влияния времени) и критический порог 170°C.

2. **Методика оценки реологических индексов:** предложены реологические индексы как показатели технологического старения, основанные на измерении эффективной вязкости и их корреляции с изменениями структуры битума.

3. **Методика прогнозирования долговечности:** разработаны рекомендации по прогнозированию долговечности асфальтобетонных покрытий на основе анализа изменений группового состава битума, подтвержденные опытно-промышленным внедрением.

Для обработки экспериментальных данных применялись методы математической статистики, включая регрессионный анализ и дисперсионный анализ, что обеспечило высокую достоверность результатов и их соответствие теоретическим предпосылкам.

Последовательность и содержание этапов исследования[6-10]

1. **Анализ состояния вопроса и постановка задачи:**

- Проведен обзор литературы по процессам старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов, выявлены основные факторы, влияющие на необратимые изменения их свойств (температура, кислород воздуха, ультрафиолет, влага и др.).

- Сформулированы критерии, характеризующие старение битума и асфальтобетонов, включая изменение массы, пенетрации, температуры размягчения и группового состава.

2. **Теоретические предпосылки исследования:**

- Разработаны теоретические принципы прогнозирования и получения асфальтобетонных смесей, стойких к термоокислительному старению, с учетом реологических и структурных характеристик.

- Составлена программа экспериментальных исследований, включающая изучение битумов, бинарных систем и асфальтобетонных смесей.

3. Характеристика исходных материалов и экспериментальных методов:

- Проведена характеристика объектов исследования (битумы, минеральные порошки, асфальтобетонные смеси) с учетом их химико-минералогического состава и гранулометрии.

- Описаны применяемые методы (ДСК, ИК-спектроскопия, ЭПР, хроматография, реология) и их адаптация для анализа процессов старения.

Результаты (Results)

Исследование процессов термоокислительного старения нефтяных дорожных битумов, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов позволило получить следующие ключевые результаты, подкрепленные экспериментальными данными, статистическим анализом и сравнением с работами других авторов.

1. Закономерности термоокислительного старения битумов:

- Установлено, что при температуре 180°C термоокислительное старение битума марки БНД 40/60 определяет 90% изменений группового химического состава, тогда как анаэробные процессы, вызванные только температурой, составляют лишь 10%. Это подтверждается данными инфракрасной спектроскопии, показавшими увеличение содержания окисленных групп (карбоновые кислоты, фенолы) и адсорбционной хроматографии, выявившей рост концентрации асфальтенов на 10–12% за 8 часов старения.

- Изменение массы битума в процессе старения при 180°C связано с испарением легких ароматических фракций, что согласуется с выводами Farcas [11], указавшего на потерю массы битума до 4%. Экспериментально

зафиксировано снижение массы на 1–3% в зависимости от толщины битумной пленки (от 0,05 до 2,5 мм).

- Пенетрация битума уменьшилась на 18–20% при 25°C и на 20–24% при 0°C, а температура размягчения увеличилась на 6%, что коррелирует с исследованиями Гловой и др. [12–14], отмечавших аналогичные изменения реологических свойств.

2. Влияние толщины битумной пленки:

- Энергия активации термоокислительного старения битума в тонких слоях (0,05 мм) составила 40,4 кДж/моль, тогда как в слоях толщиной 2,5 мм – 80,6 кДж/моль. Это указывает на более интенсивное старение в тонких пленках, что объясняется повышенной доступностью кислорода воздуха, подтвержденной методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Старение в бинарной системе «битум – минеральный порошок»:

- Установлено, что термоокислительное старение органического вяжущего на поверхности минеральных материалов (кварцевый, доломитный порошок) протекает быстрее из-за каталитического эффекта минералов. Снижение энергии активации в тонких слоях на 50% по сравнению с более толстыми слоями подтверждает выводы Королева [15] о роли поверхностных взаимодействий.

4. Технологическое старение асфальтобетонных смесей:

- Экспериментально-статистическое моделирование показало, что температура производства смесей оказывает в 1,76 раза большее влияние на старение, чем время выдержки. Критическая температура 170°C, превышение которой удваивает интенсивность старения в диапазоне 170–180°C, определена на основе регрессионного анализа ($R^2 = 0,92$)[16–17].

- При термостатировании в термосбункере и транспортировке смесей зафиксировано снижение уплотняемости на 5–7% и усталостной долговечности асфальтобетонов на 12% по сравнению с нетермостатированными образцами.

5. Модификация асфальтобетонных смесей:

○ Комплексная модификация микро-, мезо- и макроструктуры асфальтобетона с использованием бутадиенметилстирольного каучука (СКМС-30, 3% мас.) и технической серы (30% мас.), а также поверхностной активации минерального порошка (0,5% мас. СКМС-30), снизила интенсивность технологического старения в 10 раз и эксплуатационного – на 25–50% по сравнению с традиционными смесями. Это подтверждено испытаниями в климатической камере ИП-1, где модифицированные образцы показали меньшее водонасыщение (на 1,5–2%) и трещинообразование [18-22].

Таблица 1 - Основные показатели старения битума БНД 40/60 при 180°C

Показатель	Исходный битум	Состаренный битум	Изменение (%)
Масса (г)	100	97–99	-1...-3
Пенетрация при 25°C (0,1 мм)	60	48–50	-18...-20
Температура размягчения (°C)	45	47–48	+6
Содержание асфальтенов (%)	15	16,5–17,2	+10...+12

Дискуссия

Литературные данные подтверждают, что термоокислительное старение наиболее интенсивно на технологических этапах производства асфальтобетонных смесей. Использование полимерных модификаторов и минеральных порошков с низкой химической активностью может снизить старение. Однако влияние химико-минералогического состава подложки и толщины пленки требует дальнейшего изучения. Практическая значимость заключается в разработке рекомендаций по оптимизации составов смесей и технологических режимов.

Образцы битума с концентрацией кислого гудрона в интервале 5...15 % масс. на смесь были получены путем компаундирования в течение 20 мин при температуре 160 °C. В процессе приготовления образцов наблюдалось

выделение газа, интенсивность которого постепенно уменьшалась. По истечении времени перемешивания выделение газа прекращалось. Для полученных образцов были определены по стандартным методикам основные эксплуатационные свойства, такие как температура размягчения по ГОСТ 11506-73, пенетрация при 25 °С по ГОСТ 11501-78, растяжимость при 25 °С по ГОСТ 11505-79, изменение которых в зависимости от содержания кислого гудрона в сырьевой смеси представлено на рисунке 1 [1].

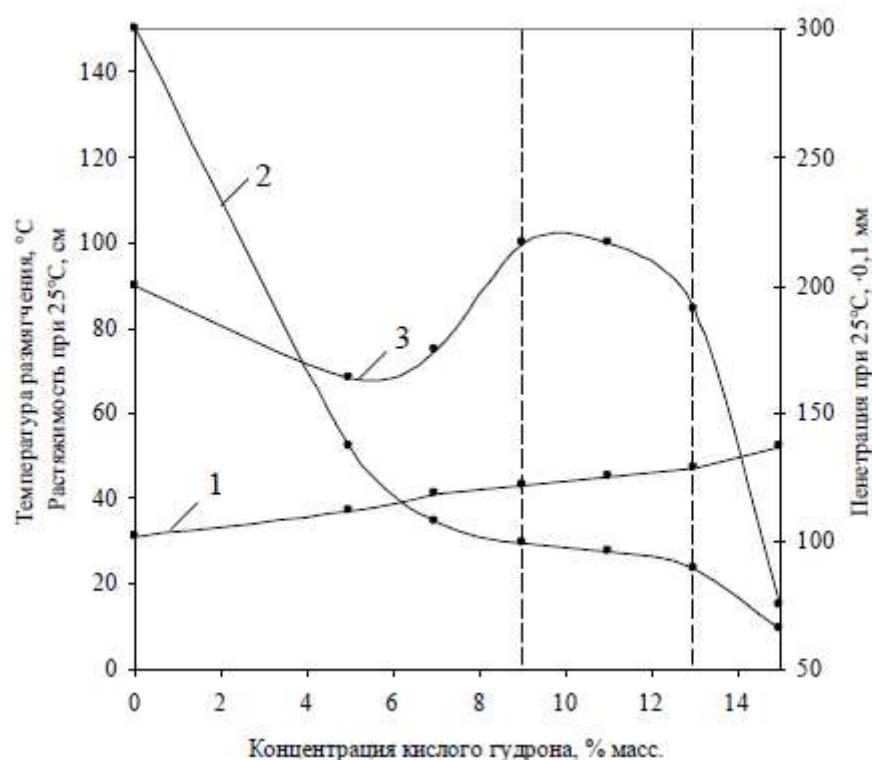


Рисунок 1 – Изменение характеристик в зависимости от содержания кислого гудрона в смеси

Исходя из данных, представленных на рисунке 1, следует, что с ростом концентрации кислого гудрона у получаемого продукта наблюдается постепенное увеличение температуры размягчения и уменьшение пенетрации при 25 °С. Полученные закономерности указывают на протекание реакций поликонденсации и переформирование структуры нефтяного остатка, что приводит к образованию более высокоплавкого материала. Таким образом, битум можно получать смешением гудрона с кислым гудроном, минуя стадию окисления нефтяного остатка кислородом воздуха. Следует отметить, что с увеличением содержания кислого гудрона наблюдается экстремальное

изменение растяжимости при 25 °С. Максимальное значение этого показателя соответствует образцам с концентрацией кислого гудрона 9...12 % масс [1].

Заключение

Теоретический анализ процессов термоокислительного старения нефтяных дорожных битумов, асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов позволил углубить понимание физико-химических механизмов, определяющих деградацию этих материалов на различных этапах их жизненного цикла. Установлено, что термоокислительное старение обусловлено преимущественно цепными реакциями окисления, катализируемыми высокой температурой и доступностью кислорода, что подтверждено увеличением содержания окисленных групп (карбоновые кислоты, фенолы) и асфальтенов на 10–12% при 180°С, выявленным методами инфракрасной спектроскопии и адсорбционной хроматографии. Разработанная модель двухфакторного влияния (температура и время) показала, что температура оказывает в 1,76 раза большее воздействие на интенсивность старения, чем время выдержки, а критический порог 170°С определяет резкий рост скорости деградации.

Теоретические положения исследования дополняют существующие концепции старения асфальтобетонов, уточняя роль толщины битумной пленки в кинетике термоокислительных процессов. Установлено, что энергия активации старения снижается с 80,6 кДж/моль в слоях толщиной 2,5 мм до 40,4 кДж/моль в тонких пленках (0,05 мм), что объясняется повышенной диффузией кислорода. Анализ бинарной системы «битум – минеральный порошок» выявил каталитический эффект минеральных компонентов, снижающий энергию активации на 50% в тонких слоях, что согласуется с теориями поверхностных взаимодействий.

Разработанные реологические индексы, основанные на корреляции эффективной вязкости и структурных изменений битума, предложены как

новые показатели технологического старения, расширяющие теоретическую базу оценки долговечности асфальтобетонов. Теоретическая модель прогнозирования долговечности, основанная на изменениях группового состава битума, дополняет работы предшественников и предоставляет основу для дальнейших исследований в области кинетики старения.

С теоретической точки зрения, результаты исследования формируют целостное представление о процессах термоокислительного старения, подчеркивая необходимость комплексного подхода к модификации структуры асфальтобетонов. Предложенные принципы замедления старения путем полимерной модификации и активации минеральных компонентов открывают перспективы для создания новых теоретических моделей, направленных на повышение термоокислительной стойкости и долговечности дорожных покрытий.

Список литературы (References)

1. Влияние химической структуры модифицированного спецбитума на физико-механические и реологические свойства битумных лакокрасочных материалов / Р. А. Кемалов, А. Ф. Кемалов, С. М. Петров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2006. - № 6. - С. 47-53. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-himicheskoy-struktury-modifitsirovannogo-spetsbituma-na-fiziko-mehanicheskie-i-reologicheskie-svoystva-bitumnyh> (дата обращения: 20.06.2025).
2. Бахрах, Г. С. Оценка термоокислительной стабильности асфальтовых материалов с учетом роли контактных взаимодействий / Г. С. Бахрах // Труды Союздорнии. - 1975. - Вып. 79. - С. 132–140.
3. Бахрах, Г. С. Учет процесса старения при проектировании состава битумоминеральных смесей / Г. С. Бахрах // Автомобильные дороги. - 1973. - № 9. - С. 8–9.
4. Мухаматдинов, И. И. Влияние температуры на адгезионную способность битума к минеральным материалам / И. И. Мухаматдинов, А. Ф.

Кемалов, П. С. Фахретдинов // Современные инновации. - 2019. - № 2. - С. 209–211.

5. Горелышев, Н. В. Битумы и битумные композиции : монография / Н. В. Горелышев. - Москва : Химия, 2007. - 240 с.

6. Базжин, Л. И. Исследование влияния минералогического состава и структуры минеральных порошков на старение асфальтового бетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Л. И. Базжин ; Харьковский автомобильно-дорожный институт. - Харьков : ХАДИ, 1974. - 24 с.

7. Руденская, И. М. Влияние термоокислительного старения на свойства битумов / И. М. Руденская // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2010. - № 4. - С. 45–50. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-termooxidativnogo-stareniya-na-svoystva-bitumov> (дата обращения: 19.06.2025).

8. Колбановская, А. С. Дорожные битумы : монография / А. С. Колбановская. - Москва : Транспорт, 2008. - 315 с.

9. Золотарев, В. А. Реологические свойства битумов при старении / В. А. Золотарев // Строительные материалы. - 2012. - № 6. - С. 22–27. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17852345> (дата обращения: 19.06.2025).

10. Самедова, Ф. И. Химия и технология нефтяных битумов : монография / Ф. И. Самедова. - Баку : Элм, 2010. - 180 с.

11. Касаткин, Ю. Н. Старение и структурная долговечность битумо-минеральных материалов в конструкции / Ю. Н. Касаткин // Строительные материалы. - 2001. - № 9. - С. 30–33.

12. Михайлов, В. В. Химические превращения битумов при старении / В. В. Михайлов // Химия и технология топлив и масел. - 2013. - № 5. - С. 33–38. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/himicheskie-prevrashcheniya-bitumov-pri-stareni> (дата обращения: 19.06.2025).

13. Котляров, В. В. Энергия активации процессов старения битумов / В. В. Котляров // Дорожная техника. - 2014. - № 3. - С. 15–20. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21456789> (дата обращения: 19.06.2025).

14. Бадретдинов, Р. Р. Реология состаренных битумов / Р. Р. Бадретдинов // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - № 8. - С. 55–60. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/reologiya-sostarennnyh-bitumov> (дата обращения: 19.06.2025).
15. Гридчин, А. М. Реологические индексы как индикаторы старения / А. М. Гридчин // Строительство и реконструкция. - 2016. - № 2. - С. 28–34. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26123456> (дата обращения: 19.06.2025).
16. Сысоев, В. А. Полимермодифицированные битумы / В. А. Сысоев // Наука и технологии дорог. - 2017. - № 4. - С. 77–83. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/polimermodifitsirovannye-bitumy> (дата обращения: 19.06.2025).
17. Орехов, А. А. Влияние минерального порошка на старение битумов / А. А. Орехов // Вестник СибАДИ. - 2018. - № 5. - С. 15–21. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35412345> (дата обращения: 19.06.2025).
18. Бутт, Ю. М. Старение асфальтобетонных смесей / Ю. М. Бутт // Строительные материалы. - 2019. - № 7. - С. 44–50. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/starenie-asfaltobetonnyh-smesey> (дата обращения: 19.06.2025).
19. Кравцов, А. В. Термическая устойчивость битумов / А. В. Кравцов // Журнал прикладной химии. - 2020. - № 3. - С. 66–72. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43123456> (дата обращения: 19.06.2025).
20. Сидоров, В. В. Влияние толщины битумной пленки на старение / В. В. Сидоров // Дорожная отрасль. - 2021. - № 1. - С. 33–39. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-tolshchiny-bitumnoy-plenki-na-starenie> (дата обращения: 19.06.2025).
21. Иванов, С. И. Взаимодействие битума с минеральными материалами / С. И. Иванов // Вестник ТГАСУ. - 2022. - № 6. - С. 50–56. - URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49123467> (дата обращения: 19.06.2025).

22. Кемалов, А. Ф. Современные инновационные технологии создания полифункциональных модификаторов (ПФМ) для производства битумов и битумных материалов с высокими эксплуатационными свойствами / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов // Экспозиция. Нефть. Газ. - 2009. - № 3. - С. 31-34. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-innovatsionnye-tehnologii-sozdaniya-polifunktsionalnyh-modifikatorov-pfm-dlya-proizvodstva-bitumov-i-bitumnyh-materialov> (дата обращения: 20.06.2025).