УДК 625.85:691.16

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ДОРОЖНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Канд. хим. наук. **В.И. Полякова**
Конт. информация: poliakovas@yandex.ru

В статье приведен анализ основных теоретических положений в области структурообразования дорожных битумов, построения моделей дисперсных структур битумов и других положений (с точки зрения обоснования фундаментальной химии), выдвинутых такими учеными и исследователями, как Д.А. Розенталь, И.А. Посадов, А.С. Колбановская, З.И. Сюняев, А.И. Бодан, А.С. Сергеенко, Ф.Г. Унгер. Приведен большой объем теоретических сравнительных данных и даны объяснения процессов расслаивания полимерно-битумных вяжущих при высоких температурах, старения вяжущих, причин образования, существования и разрушения нефтяных дисперсных систем и др.

***Ключевые слова**: битумы, нефтяные дисперсные системы, структурообразование, масла – смолы – асфальтены, новая теория структурообразования, объем частиц дисперсной фазы, пенетрация, полимерно-битумные вяжущие (ПБВ), индустриальное масло, расслоение.*

Дорожные битумы (окисленные, остаточные), являющиеся продуктами переработки нефти, также как и нефть, обладают уникальными свойствами – находятся в метастабильном состоянии. Эти термодинамические лабильные структурные образования, содержат пара- и диамагнитные молекулы. Поэтому они, как природные нефти, так и продукты их переработки, отличаются дисперсной стабильностью во времени **[1]**. Нефть, например, сохраняет свою структуру миллионы лет. Для разрушения структуры нефтяных дисперсных систем (НДС) необходимо воздействие на нее внешних условий: температуры, давления, введение растворителей и др.

Дорожные битумы являются важнейшим вяжущим материалом в дорожном строительстве. Асфальтены в битумах находятся в дисперсном состоянии и склонны к ассоциации. Однако их способность к ассоциации ограничена. Ассоциаты не могут объединяться в большие агрегаты и не осаждаются самопроизвольно в нефтях и битумах.

Для оптимизации физико-механических свойств битумов, как дорожно-строительных материалов, проведена их классификация по типу дисперсной структуры. В основу существующей в настоящее время классификации дорожных битумов заложено массовое соотношение его компонентов – масел, смол и асфальтенов. Используя зависимость рео-

логических свойств битумов от количественного содержания в них масел, смол и асфальтенов, А.С. Колбановская **[2]** виртуозно сформулировала основные положения такой многокомпонентной системы для дорожных вяжущих, которые имеют оптимальные сбалансированные физико-механические показатели. Асфальтобетон, приготовленный на ее основе, способен обеспечивать высокую теплостойкость дорожного покрытия при повышенных положительных температурах и деформативную устойчивость при отрицательных температурах.

Положения теории А.С. Колбановской были заложены в ГОСТ 22245-90*[1],однако они не претерпели существенных изменений за более чем 50 лет. Хотя, безусловно, за период использования этого нормативного документа в него внесены некоторые изменения и дополнения, а также усовершенствована инструментальная база для более глубокого изучения физико-механических показателей битумов.

В условиях ускоренного развития научных знаний в высшей степени актуальным является разработка и углубление теоретических основ для создания дорожно-строительных материалов, физико-механические свойства которых соответствуют современным требованиям.

Нефтяные дисперсные системы, в том числе дорожные битумы, в состав которых входят высокомолекулярные соединения асфальтены, могут быть отнесены к концентрированным растворам высокомолекулярных соединений (ВМС) полимеров **[3]** по следующим признакам: величине молекулярной массы, молекулярно-массовому распределению, способности образовывать истинные растворы и растворы структурированные, не подчиняющиеся законам Ньютона и Пуазейля.

С точки зрения растворов полимеров всякая структура строится из тех или иных структурных элементов. В простейшем случае такими элементами являются атомы. Порядок размещения атомов в макромолекуле определяет химическую структуру макромолекул. Это первичная структура. Вторичная структура – физическая структура, характеризующаяся формой и взаимным расположением цепных макромолекул. Вторичная структура непосредственно связана *с тем, каким образом размещены в пространстве* отдельные участки макромолекул, ее сегменты, выполняющие роль структурных элементов. Более крупными структурными элементами являются целые макромолекулы, которые способны укладываться в пачки. Из пачек могут быть построены другие структуры. Подобные структуры, возникающие в результате той или иной укладки молекул, называются надмолекулярными **[4]**.

---

[1] ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия (взамен ГОСТ 22245-76).

Существуют нефтяные дисперсные системы природного происхождения (НДС и продукты их переработки) и синтезированные (концентрированные растворы полимеров). Для таких систем дополнительное введение посторонних веществ в незначительном количестве может привести к разрушению самой структуры системы. Дисперсная система может одновременно содержать несколько дисперсных фаз различной природы (например, асфальтены и полимер), из-за чего вероятно саморазрушение ее структуры. В этих случаях возможна ее стабилизация путем введения дополнительного компонента. Полимерно-битумные вяжущие относятся к таким сложным системам.

Асфальтены и полимеры в соответствующих растворителях способны образовывать структурированные системы. Условная граница размеров структурных элементов дисперсных систем, образующих фазу, лежит в области 10^{-7} …10^{-9} нм, что согласуется с размерами молекулярных масс асфальтенов и полимеров. В таких дисперсных системах одна или несколько фаз находятся в окружении дисперсионной среды, величина поверхности раздела фаза-среда достигает предельного состояния, а частицы размером менее 10^{-9} нм не образуют новой фазы. В этом случае система становится однофазной, т.е. образуется истинный раствор.

Структурированные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами (взвеси, эмульсии). НДС и растворы полимеров в зависимости от природы растворителя и внешних условий могут существовать как в качестве истинных растворов, так и структурированных систем.

Структурированные системы могут находиться в жидком состоянии (золь) и твердообразном (гель). Процесс гелеобразования (переход золя в гель) является одной из форм коагуляции. Обратный процесс перехода геля в золь называется пептизация.

В предельном случае коагуляции происходит коалесценция – полное исчезновение поверхности раздела. Вязкость лиофильных систем незначительно превышает вязкость дисперсионной среды. Лиофобные системы обладают высокой вязкостью, резко возрастающей, с концентрацией дисперсной фазы вследствие явления структурообразования.

Система золь отличается термодинамической неустойчивостью по отношению к агрегированию (т.е. выраженной способностью к коагуляции). Для придания устойчивости таким системам также используют стабилизаторы.

Изменяя внешние условия, можно модифицировать структуру системы.

Упомянутые выше основные процессы, связанные с агрегативной устойчивостью дисперсных систем, определяют условия *их образования, существования и разрушения.*

Автор **[5],** анализируя данные о моделях дисперсных структур битумов, выдвинутых Д.А. Розенталем, И.А. Посадовым, А.С. Колбановской, З.И. Сюняевым, А.И. Боданом, А.С. Сергеенко и др., пришел к выводу о том, что все они «*не уделяют внимания объему частиц дисперсной фазы в битумах ... и отсутствию учета объема частиц дисперсной фазы и их размеров*». То есть, другими словами: «*хотелось бы пересчитать эти частицы и определить их геометрические размеры*».

Поскольку изучение структурообразования битумов, содержащих дисперсную фазу одной природы, а тем более систем, содержащих две фазы разной природы, вызывает большие трудности, было решено первоначально оценить тип структуры дорожных битумов.

По мнению автора **[5]**, «*представления о дисперсных структурах в битумах, развитые А.С. Колбановской, не пригодны для комплексных органических вяжущих*». Необходимо иметь единый критерий, позволяющий реализовать общий подход ко всем органическим вяжущим материалам, независимо от природы зародышей частиц дисперсной фазы и свойств дисперсионной среды.

Используя теоретические положения З.И. Сюняева **[6]** о сложных структурных единицах (ССЕ) регулирования фазовых переходов и теорию А.С. Колбановской о типах дисперсной структуры битумов, было предложено в кривой структурообразования «*ординату массовое содержание асфальтенов в битуме заменить на показатель объема частиц дисперсной фазы* C_v *и соответственно рассчитать значение* C_v. *Расчет производили на основе общих физических законов и закономерностей механики зернистых сред»*. То есть фактически игнорировать природу не только дисперсной фазы, но и природу дисперсионной среды. В этом случае показатель C_v, по мнению разработчика, может служить единым критерием оценки структурного типа битумов. При этом С*, С **, C_v^{max} являются границами перехода между типами структур, которые, как предполагается, должны соответствовать двум критическим концентрациям теории А.С. Колбановской о структуре битумов.

Численные значения С*, С**, C_v^{max} были приняты равными 0,487; 0,613 и 0,7405 соответственно. Численные значения указанных показателей рассчитаны теоретически для твердых шарообразных частиц, физический смысл которых связан с их плотнейшей упаковкой в системе. *Плотнейшая упаковка* – это форма расположения однородных шарообразных частиц в кристаллах при малой энергии теплового движения, характеризующаяся наибольшим числом частиц в единице объема. Показатель заполнения пространства частицами в кристаллах составляет

74,05%. Если показатель заполнения пространства менее 74,05% – значит упаковка не плотнейшая.

Предлагаемая модель оценки типа дисперсной структуры битума построена на идеологии изменения объема частиц дисперсной фазы. При этом фаза представляет собой «*зародыш (для битума – это асфальтены), иммобилизировавший и поглотивший внутрь частицы дисперсионной среды и образующий комплекс…*», который был назван «*асфальтеновым комплексом*». С другой стороны, частица дисперсной фазы вяжущего рассматривается «*как комплекс, состоящий из зародыша и сольватной оболочки вяжущего*». То есть понятие фазы идентично понятию ССЕ для обозначения структурного элемента НДС. При этом ССЕ рассматривается как ядро асфальтенов, окруженное адсорбционно-сольватной оболочкой **[6]**.

Для расчета показателя объема частиц дисперсной фазы предложено использовать следующую базовую формулу **[5]**:

$$C_v = Cm\,\lambda\,đ\,, \qquad \textbf{(1)}$$

где

Cm – содержание асфальтенов;

λ – соотношение объемов «асфальтенового комплекса» к его зародышу;

$đ$ – отношение плотностей вяжущего к зародышу.

Принято, что асфальтеновый комплекс, являясь структурным элементом системы, имеет квазисферическую[2] форму.

В базовой формуле **(1)** не уточняется размерность величин C_v и Cm. Но поскольку значения λ и $đ$ безразмерны, C_v и Cm, согласно **(1)**, имеют одинаковую размерность.

В предлагаемой модели дисперсной структуры битума заложено изменение геометрических размеров элементов структуры дисперсной системы, в частности асфальтенового комплекса, имеющего квазисферическую форму. При этом согласно базовой формуле размер асфальтенового комплекса изменяется за счет его сольватной оболочки, так как в каждом случае «*зародыш*» (асфальтен) является постоянной величиной. Для того чтобы изменить размер (радиус) асфальтенового комплекса, необходимо увеличить или уменьшить в системе содержание дисперсионной среды. Таким образом, поскольку показатель C_v предлагается использовать в качестве единого критерия оценки дисперсной системы, который регулируется величиной сольватной оболочки, то соответ-

[2] Квази (от латинского quasi – якобы, как будто), часть сложных слов, соответствующая по значению словам «мнимый», «ненастоящий», «почти», «близко».

ственно и C_v также регулируется величиной сольватной оболочки. При этом делается далеко идущий вывод, а именно: для регулирования свойств дорожных вяжущих можно изменить в нем содержание дисперсионной среды путем введения, например, гудрона, тяжелой нефти, индустриального масла (ИМ).

Следует уточнить, насколько выдвинутые допущения и предложения, приведенные для теоретического обоснования «*количественной теории структурообразования дисперсных систем*», соответствуют уровню объективных данных и представлений по изучаемым процессам.

В соответствии с существующими взглядами для полимеров, а равно и для асфальтенов, которые, как указывалось ранее, относятся к ВМС, не существует понятия, характерного для низкомолекулярных соединений – «*молекулярная масса*» как постоянная величина, однозначно определяющая его индивидуальные свойства. Ее заменяют понятия «*средневесовая молекулярная масса»* и «*среднечисловая молекулярная масса»* ввиду полидисперсности макромолекул, получаемых при их синтезе. Асфальтен – это продукт природного происхождения, изначально отличающийся полидисперсностью по молекулярной массе.

Полидисперсность (полимолекулярность) – одно из важнейших свойств, отличающих полимолекулярные от низкомолекулярных веществ, у которых все молекулы монодисперсны (все молекулы одинаковы).

Полимеры обычно состоят из макромолекул различной величины. Для таких веществ молекулярная масса является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения и статистическим усреднением. В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую ($\overline{\mathrm{M}}_n$) и средневесовую ($\overline{\mathrm{M}}_w$) молекулярные массы. $\overline{\mathrm{M}}_n$ зависит от числа молекул полимера, растворенных в единице объема растворителя, и определяется отношением массы полимера к числу молекул:

$$\overline{\mathrm{M}}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i},$$

где

n_i – число молекул с молекулярной массой M_i.

Молекулярная масса $\overline{\mathrm{M}}_n$ по этому способу определяется осмометрическим, криоскопическим, эбуллиоскопическим методами.

Для расчета средневесовой молекулярной массы необходимо знать долю данной молекулярной массы $\overline{W}_i$ в общей молекулярной массе:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} .$$

$\overline{M}_w$ определяют методами ультрацентрифугирования и светорассеивания. При исследовании гидродинамических свойств (например, асфальтенов) определяют среднегидродинамические молекулярные массы асфальтенов $\overline{M}_z$. Их вычисляют по вязкости раствора, константам седиментации или коэффициенту диффузии.

Чем шире молекулярно-массовое распределение полимера, тем в большей степени различаются средние молекулярные массы полимеров, полученные различными способами.

По относительному значению средние молекулярные массы располагаются следующим образом: $\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$.

Зная численные значения $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$, можно судить о степени дисперсности полимеров.

При $\overline{M}_n = \overline{M}_w = 1$ полимер монодисперсен.

При $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1$ полимер полидисперсен.

Установлено **[7]**, что асфальтены выделены из битума путем деасфальтизации значение $\overline{M}_n$, определенное методом криоскопии в бензоле, равно 2200 а.е.м., а величина $\overline{M}_w$, определенная по скорости диффузии в бензоле, составляет 8540 а.е.м. Отношение $\overline{M}_w$ / $\overline{M}_n$ = *3,5* указывает на степень дисперсности асфальтенов, что подтверждает их полидисперсность.

При этом следует учитывать, что асфальтены в отличие от синтетических полимеров различаются полидисперностью не только по размеру макромолекул, но и по химическому составу.

Поэтому при определении молекулярной массы асфальтенов следует учитывать некоторые особенности. Для асфальтенов определяют среднечисловую молекулярную массу чаще всего методом криоскопии. При использовании этого метода депрессия температуры плавления характеризуется незначительной величиной, что может искажать полученные данные по величине $\overline{M}_n$. Для того чтобы уловить депрессию температуры плавления, необходимо использовать более чувствительные инструменты для ее определения и более высокоплавкие растворители. Так, в ряду растворителей бензол – нафталин – фенантрен (температура плавления которых составляет 5,5; 80,2; 100 °С соответственно),

более достоверные результаты получают с фенантреном, который дает бóльшую депрессию температуры плавления.

Предельное значение депрессии температуры плавления (Тпл.) определяют графической экстраполяцией ряда растворов полимера различных концентраций при концентрации, стремящейся к нулю. Для этого необходимо разбавлять растворы. Соответственно, депрессия Тпл. становится еще меньше, что вызывает необходимость использовать более чувствительные измерительные приборы. Например, для полимера с $\overline{M}_n$ = *5000 а.е.м.* депрессия Тпл. для однопроцентного бензольного раствора составляет 0,005-0,01 °С. Таким образом, чувствительность измерительного прибора должна быть выше. Если, например, при третьем и последующем разбавлении раствора депрессия Тпл. не изменяется, следует увеличить точность измерительного прибора температуры или использовать растворитель с более высокой температурой плавления.

Для выделения асфальтенов из нефтепродуктов чаще используют сольватный способ. Он основан на том, что в присутствии низкомолекулярных алканов асфальтены осаждаются, а смолы и ароматические углеводороды, образующие дисперсионную среду, частично или полностью растворяются. В результате асфальтены коагулируют, увлекая за собой некоторую часть смолистых продуктов. Асфальтены неограниченно смешиваются со смолами и осаждаются с ними, поэтому невозможно полностью выделить асфальтены и нефтепродукт.

Для того чтобы убедиться, что незначительное содержание смол в асфальтенах приводит к резкому изменению значения $\overline{M}_n$, рассмотрим два гипотетических состава смеси асфальтенов:

- *1 состав, включающий* 10 равных по массе фракций асфальтенов с молекулярными массами 500, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2300;
- *2 состав, включающий* смолы с молекулярной массой 300, 500, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200.

Присутствие смол в составе асфальтенов приводит к уменьшению $\overline{M}_n$ на 25%:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{0{,}1(1/500+1/800+1/1000+\cdots 1/2300} = 1190 \ ;$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{0{,}1(1/300+1/500+1/800+1/1000+\cdots 1/2200} = 887 \ .$$

Кроме того, асфальтены склонны к ассоциации не только в концентрированных, но и в разбавленных растворах, что может исказить

достоверность определения величин $\overline{M}_n$. Для подавления ассоциативной способности асфальтенов при определении $\overline{M}_n$ можно использовать химический метод. Например, $\overline{M}_n$ асфальтенов определяли криоскопическим методом в бензоле после предварительной этерификации его диазометаном **[8]**.

При изучении результатов оценки молекулярной массы полимеров требуется особое внимание. Это, прежде всего, относится к криоскопическому методу определения $\overline{M}_n$. Трудно судить о степени изменения $\overline{M}_n$ асфальтенов, выделенных из битумов, полученных при различных технологических режимах, так как не указаны не только условия, при которых определялись молекулярные массы асфальтенов, но и общепринятые их наименования (среднечисловые или средневесовые) **[5]**. Наличие в асфальтенах низкомолекулярых примесей (смолы, растворители, вода) и сложность очистки асфальтенов могут привести к недостоверным результатам и соответственно к искаженным выводам. Например, если продукт содержит 99% масс веществ с молекулярной массой 10 000 и 1% масс низкомолекулярных примесей с молекулярной массой 100 , то показатели будут следующими: $\overline{M}_n$ = *1680*, $\overline{M}_w$ = *9500*. Свойства полимера определяются основной его частью с молекулярной массой 10000; в этом случае $\overline{M}_n$ будет недостаточно полно характеризовать свойства исходного вещества.

Анализ данных **[8]** для нативных дисперсных систем, а также продуктов их переработки (нефтяных битумов) показывает, что и в первом, и во втором случаях сохраняется дисперсная структура систем, и уровень показателей $\overline{M}_n$ асфальтенов, выделенных из указанных материалов, находится в диапазоне 2000-2500 а.е.м., т.е. мягкие условия переработки НДС (давление, температура) не оказывают существенного влияния на величину $\overline{M}_n$, дисперсная структура сохраняется. Это позволяет уже на протяжении более 100 лет использовать битум в дорожном строительстве, что впервые было обосновано А.С. Колбановской в рамках теории оптимального количественного соотношения *масла – смолы – асфальтены* для дорожных битумов.

Согласно существующим представлениям, форма макромолекул в растворе зависит от ее степени свернутости, обусловленной внутримолекулярным кинетическим движением ее сегментов, внешними воздействиями, структурой самой макромолекулы и ее размерами.

В растворе макромолекулы (асфальтены) принимают форму клубка. Размеры более или менее свернутого клубка характеризуются среднеквадратичным радиусом $\bar{r}^2$ или среднеквадратическим расстоянием $\bar{h}^2$ между концами беспорядочно изогнутых макромолекул.

При этом:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{n}\sum_{i}^{n} r_i^2 = \frac{\bar{h}^2}{6}$$

где

n – число звеньев в макромолекуле.

Если макромолекулы находятся в растворителе, который взаимодействует со звеньями цепи, происходит «набухание» клубка, его разрыхление, что приводит к увеличению его размеров. В этом случае форма молекул зависит от природы растворителя. Характеристическая вязкость раствора должна быть пропорциональна удельному объему или «рыхлости» клубка, а удельный объем – это отношение эффективного гидродинамического объема макромолекулы к ее молекулярной массе.

Таким образом, геометрические размеры клубка в основном увеличиваются за счет его разрыхления и в гораздо меньшей мере за счет сольватной оболочки **[4]**.

Молекулярный клубок рассматривается как эллипсоид вращения с главными осями H и Q, по величине которых можно судить о его форме и степени асимметрии. Величины H/Q находят экспериментально, путем определения двойного лучепреломления при течении. Приведем значения H/Q, определенные по динамо-оптическому методу, для следующих веществ:

- полиизобутилена – 2,4;
- полистирола – 2,5;
- нитроцеллюлозы – 40,0;
- этилцеллюлозы – 24,0.

С увеличением жесткости цепи возрастают как средние размеры макромолекулярного клубка, так и асимметрия его формы.

Цепные макромолекулы в связи со своей гибкостью в растворе способны принимать различные конформации. В разбавленных растворах каждая цепь свободно располагается всеми возможными способами, а в более концентрированных растворах сами цепи взаимно ограничивают число конформаций.

Гибкая макромолекула в растворе, стремясь к уменьшению своей поверхности, свертывается в глобулу. Форма клубка вследствие ограниченной гибкости цепи обычно откланяется от сферической. Однако в некоторых случаях можно наблюдать возникновение сферы. Подобные сферические частицы способны переходить в развернутые, если их форма фиксируется за счет образования дополнительных связей между

функциональными группами макромолекул. Глобусы можно стабилизировать при помощи поверхностно-активных веществ. Глобулярная форма нередко появляется в разбавленных растворах, когда макромолекулы находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, и если внутримолекулярное взаимодействие между отдельными участками цепи преобладает над межмолекулярным. Глобулы можно разворачивать под воздействием механических усилий.

Так как малая поверхность глобул обусловливает небольшое внутреннее трение, растворы глобулярных полимеров обладают небольшой вязкостью и подчиняются закону Эйнштейна:

$$\acute{\eta}_{отн} = 1 + K\varphi,$$

где

$\acute{\eta}_{отн}$ – вязкость относительная;

K – коэффициент;

φ – отношение объема диспергированной фазы к объему системы.

То есть вязкость полимеров, с глобулярной структурой имеет прямолинейную зависимость.

Установлено **[4]**, что молекулы растворителя взаимодействуют своими полярными группами с полярными группами полимера, и на каждую полярную группу его приходится одна молекула растворителя. Причем величина сольватного слоя не превышает одного слоя молекул. Связь последующих слоев с макромолекулой постепенно ослабевает с расстоянием, что в известной мере сообщает сольватной оболочке диффузионный характер. Иногда сольватации мешают пространственные ограничения, обусловленные наличием в полимере полярных групп.

Неполярные участки полимера, находящиеся между полярными группами макромолекул, не связываются прочно с растворителем и не сольватируются. Несмотря на относительно прочную связь молекулы растворителя с полимером, у каждого центра сольватации устанавливается подвижное статистическое равновесие (молекула, связанная с центром сольватации периодически отрывается от него и заменяется другой). Благодаря статистическому характеру сольватации различают условное деление молекул растворителя на прочно связанные с полимером (сольватирующие) и «свободные».

Таким образом, поскольку дисперсионная среда НДС включает и парафиновые, и ароматические соединения, сольватная оболочка асфальтенов имеет не сплошную, а мозаичную структуру **[2,4]**.

О свернутости и форме макромолекул можно судить с помощью вискозиметрического метода определения молекулярной массы полимера с использованием обобщенного уравнения Штаудингера:

$$[\acute{\eta}] = KM^{\alpha} \ .$$

Логарифмирование его приводит к получению прямой:

$$\lg [\acute{\eta}] = \lg [K] + \alpha \lg [M] \ \text{ в координатах } \lg [\acute{\eta}] - \lg [M].$$

Значение K вычисляется по отрезку, отсекаемому на оси $\lg [\acute{\eta}]$, а значение α – по наклону прямой. По найденным таким образом значениям K и α можно судить о гибкости макромолекул.

Так, для гибких макромолекул каучукоподобных полимеров:

$$\alpha \approx 0{,}64 \ldots 0{,}67 \ ,$$

а для жестких (целлюлозы):

$$\alpha \approx 0{,}81 \ .$$

Скручивание макромолекулы в максимально плотную глобулу, форма которой приближается к сферической, происходит при значении:

$$\alpha = 0{,}5 \ ([\acute{\eta}] = KM^{0,5}) \ .$$

По мере снижения молекулярной массы, когда ограничивается способность макромолекулы сворачиваться в клубок, значение α приближаются к единице. При отсутствии взаимодействия полимера с растворителем показатель α также стремится к единице.

Когда полимер строго мономолекулярен, то все полученные из него глобулы тоже будут одинаковыми, например, белок. В этом случае в жидких средах возможно образование кристаллических структур, возникающих по принципу плотнейшей упаковки шаров. Согласно этому принципу, наиболее вероятной и поэтому наиболее устойчивой структуре отвечает укладка ионов, атомов, молекул в кристалл, когда между этими частицами остается минимальное свободное пространство.

Так, полимерные кристаллы с хорошо развитыми гранями подчиняются правилу фаз и обладают такими же термодинамическими свойствами, как и обыкновенные кристаллы. Однако, если в полимере

условия монодисперсности не выполняются, глобулы различаются по размерам, кристаллы не образуются.

Что касается формы макромолекулы асфальтенов, ошибочно представлять ее глобулярной в связи с малой молекулярной массой и жесткостью структуры макромолекулы, состоящей в основном из ароматических структур. Кроме того, об этом косвенно свидетельствуют концентрационные кривые зависимости вязкости растворов асфальтенов. Например, растворы полимеров ДСТ и асфальтенов имеют аномальный характер, что подтверждаются данными, приведенными в работе **[5]**. Вязкость для дисперсий, имеющих фазу в виде шарообразных частиц, является сравнительно небольшой, незначительно отличаясь от вязкости дисперсионной среды и подчиняясь закону Энштейна.

Таким образом, в соответствии с приведенными выше обоснованиями, частица дисперсной фазы «асфальтеновый комплекс» по форме является ассиметричным клубком, а не «кубом» или «параллелепипедом», не квазисферична. При этом, асфальтены полимолекулярны. Кроме того, следует уточнить формулу для вычисления объема газа при известной его массе (m), используя уравнение Менделеева-Клайперона:

$$PV = nRT \text{ или } PV = \frac{m}{M}RT \ ,$$

где

n – число молекул газа;

M – молекулярная масса;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль$^{-1}$ К$^{-1}$.

Однако это не соответствует формуле, приведенной в **[5]** для расчета этого показателя.

У большинства синтетических, а также природных полимеров монодисперсности не выполняются. Даже небольшие отклонения размеров частиц приводят к ухудшению плотности их упаковки. Как указывалось ранее, отличительным признаком полимеров является их молекулярно-массовое распределение по размерам. Кроме того, следует учитывать, что асфальтены отличаются от синтетических полимеров не только по размерам макромолекул, но и по химическому составу. В составе смолисто-асфальтеновых частиц помимо *O, N, S* сконцентрированы металлы *V, Ni, Fe, Cu, Ti, Ho* и др. Поэтому их молекулы не могут образовывать упорядоченные структуры, распределенные по принципу плотнейшей упаковки.

При модернизации теории дисперсной структуры битумов А.С. Колбановской, автору работы **[5]** необходимо было подсчитать не только число частиц дисперсной фазы, но и их объем, *«основываясь на общих физических законах и закономерностях механики зернистых сред»*. Расчетные параметры, полученные на основе указанных выше «физических законов», заранее трудно считать достоверными.

Нефтяные дисперсные системы невозможно «втиснуть» в рамки мифических геометрических фигур частиц дисперсной фазы, пренебрегая в полной мере химической природой системы.

Таким образом, те предположения, *«которые легли в основу классификации»* дисперсной структуры битумов, «*где в качестве основного и единственного классификационного признака служит* C_v» не соответствуют существующим общепризнанным сведениям о дисперсных системах.

Неудачно выбраны как исходные данные и способы расчета, так и произвольные допущения и предположения, которые привели к ошибочным результатам и выводам. Так, в базовой формуле **(1)** утверждается, что C_v и λ *«связаны прямой пропорциональной зависимостью»*, которая графически выражается прямой линией, исходящей из начала координат. Однако кривая, полученная по расчетным данным, имеет сложную форму из двух ветвей, т.е. не подчиняется базовой формуле **(1)**.

В работе **[5]** был выдвинут тезис о том, что *«впервые получена единая зависимость, связывающая и объясняющая взаимосвязь устойчивости битума к старению и их дисперсной структуры»*. И далее на уровне фантазии доказывается: *«можно себе представить, что, например, в битуме при старении в промежутках между асфальтеновыми комплексами, где имеет место свободная дисперсионная среда, не вошедшая в состав сольватных оболочек, формируется новый асфальтен и соответственно асфальтеновый комплекс. Это, по нашему мнению, уже можно рассматривать, как специальную упаковку*». Однако, согласно экспериментальным данным, температура размягчения вяжущего, а также показатель когезии, косвенно характеризующий старение, не вписываются в кривую зависимости $\lambda - C_v$.

Понимая, что показатель C_v не может являться единственным критерием, характеризующим структуру вяжущих, автор **[5]** пытается это объяснить различными предположениями. Например, ветви кривой структурообразования при $C > 0{,}613$ можно считать мнимыми, так как фактический объем частиц дисперсной фазы в товарных битумах меньше 0,613 (в этом случае нет смысла рассчитывать C_v), или «*разброс экспериментальных данных, имеющих место во всех случаях с товарными*

битумами, неизбежен, так как принятые допущения и при расчете λ, и C_v естественно не могут учесть всех нюансов, обусловленных природой нефтяного сырья и технологией получения битума». Согласно базовой формуле **(1)**, **[5]**, зависимость C_v – λ не может носить экстремальный характер, не может также иметь полиэкстремальную зависимость кривая $\acute{\eta}$ – C_m или $\acute{\eta}$ – C_v в силу того, что структурированные системы образуются, существуют и разрушаются. Соответственно в теоретической кривой C_v – λ при значении C_v, назначенным величиной 0,613, правая ветвь, скорее всего, соответствует стадии разрушения системы. Если в качестве критических концентраций C_v назначить другие величины, то C_v, соответствующая второй критической концентрации системы, будет иметь другое значение в пределах единицы. В этом случае изменяются все расчетные параметры, полученные на основе базовой формулы **(1)**.

Все теоретические выкладки, которыми пытаются доказать «*новую теорию структурообразования вяжущих*», не соответствуют существующим представлениям в данной области и не подтверждаются приведенными экспериментальными данными, поэтому изначально принятый подход для оценки новой теории структурообразования вяжущих оказался несостоятельным.

Решающее значение имеют геометрические размеры асфальтенового комплекса, причем не самого асфальтенового комплекса, а его сольватной оболочки, так как размер зародыша асфальтена не изменяется.

Теоретически несостоятельным является предлагаемый механизм образования «*моно- и бимолекулярных зародышей*» асфальтенов, которые изначально полимолекулярны **[7]**.

Таким образом, *«новая теория структурообразования вяжущих по единому показателю C_v»*, оказывается не соответствующей ни теоретическим расчетам по предложенной базовой формуле **(1)**, ни приведенным экспериментальным результатам. Лучшим вариантом в данной ситуации было бы признать выводы, полученные в результате многолетней работы, несостоятельными. Но вопреки здравому смыслу идеология использования пластификатора – индустриального масла последовательно и планомерно предлагается в составе полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) **[10]**. Этот факт имеет далеко ведущие последствия. Согласно базовой формуле **(1)**, решающую роль на дорожные битумы оказывает сольватная оболочка, так как при совмещении их с пластификатором размер «зародыша» остается постоянным. Индустриальное масло по существу является дисперсионной средой системы с высоким содержанием насыщенных углеводородов **(табл. 1)** и, по мнению **[5]**, является разжижителем для битумов.

Таблица 1

Групповой состав мальтенов битума и индустриального масла

Название продукта	*Масла, масс %*					*Смолы, масс %*		
	ПН	*МЦ*	*БЦ*	*ПЦ*	*сумма*	*ПБС*	*СБС*	*сумма*
Битум марки 60/90 [5]	13	29,4	21,4	2,7	46,7	12,3	16,4	28,7
Индустриальное масло марки [11]	63,0	7,0	19,4	-	94,5	2,6	2,9	5,5

В России накоплен большой опыт использования пластификаторов в приготовлении жидких дорожных битумов. Но уровень их нормируемых физико-механических показателей намного ниже, чем вязких дорожных битумов. В **[5]** представлены сведения по изменениям показателя пенетрации при *25ºС* ($П_{25}$) для вяжущих: *БНД 90/130; БНД 90/130+ ИМ 10 масс %; БНД 90/130+ ИМ 10 масс % + ДСТ 3 масс %; БНД 90/130+ ДСТ 3 масс %* при прогреве 160 ºС и продолжительности процесса 5, 8, 24, 72 ч. Геометрические размеры емкости для прогрева были следующими: *h= 16 см*; *Ø = 6,5 см*. Для оценки степени расслоения емкость разрезали на три равные части и определяли показатель пенетрации для верхнего и нижнего слоев. В данном процессе можно определить только степень расслоения указанных вяжущих. Причем в качестве показателей удобнее использовать или относительное изменение $П_{25}$ прогретых образцов к исходным, или приведенное значение для каждого слоя в динамике. Предложенный в **[5]** способ расчета не позволяет в полной мере оценить динамику процесса в системе.

Результаты расчета изменения относительной и удельной пенетрации (глубины проникания иглы) вяжущих после их прогрева при температуре 160 °С в течение различных периодов времени приведены в **табл. 2-5**.

Неточная интерпретация полученных данных приводит к искажению результатов. Например, старение вяжущих в условиях расслое-

ния не поддается определению, так как изменение пенетрации происходит в результате миграции асфальтенов и ДСТ в системе: в верхнем слое концентрируется полимер ДСТ (для ПБВ), в нижнем – асфальтены (для композиционного вяжущего *битум – ИМ*).

В **табл. 2** и на **рис. 1** представлены косвенные состояния структур дисперсных систем, рассчитанные по данным, приведенным в **[5]**. Для битума **(рис. 1)** в начальный период термостатирования отмечается некоторый признак расслоения, затем система произвольно приходит в состояние равновесия, но уже на новом уровне. Показатель пенетрации уменьшается с 99 до 67.

Таблица 2

Изменение относительной и удельной пенетрации битума марки БНД 90/130

№ п/п	Продолжительность прогрева, ч	Верхний слой дисперсной системы			Нижний слой дисперсной системы		
		Пенетрация при 25 °С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$	Пенетрация при 25 °С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$
1	**0**	**99**	1	0	**99**	1	0
2	**5**	89	0,90	-0,10	86	0,87	-0,14
3	**8**	92	0,93	-0,07	81	0,82	-0,19
4	**24**	77	0,78	-0,22	75	0,76	-0,24
5	**72**	69	0,70	-0,30	68	0,69	-0,31

Примечание: *пенетрация относительная = пенетрация после прогрева/пенетрация до прогрева; пенетрация удельная = пенетрация относительная-1.*

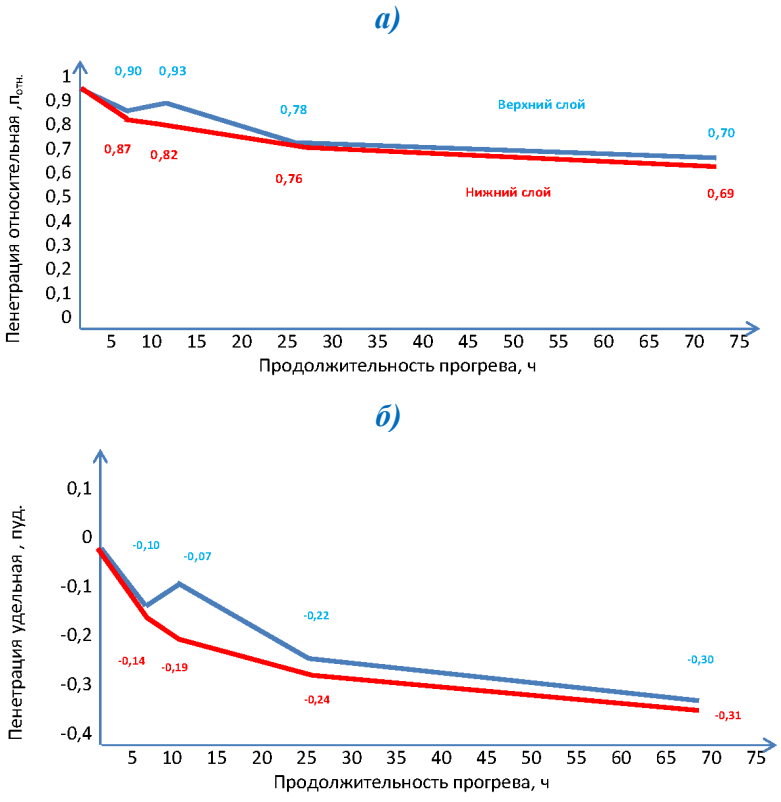

Рис. 1. Изменение состояния структуры дисперсной системы вяжущего БНД 90/130:
а) пенетрация относительная; б) пенетрация удельная

При термостатировании битума в композиции с ИМ ход кривой имеет другой характер. До 8 ч прогрева система расслоилась, после чего происходит ее дальнейшее медленное расслаивание: верхняя кривая представляет собой дисперсионную среду, нижняя – среду, обогащенную ассоциированными агрегатами асфальтенов, которые, достигнув определенных размеров, выпадают в осадок. Структура самопроизвольно не восстанавилась, она необратимо изменилась и за 72 ч термостатирования не достигла равновесного состояния (**табл. 3**, **рис. 2**).

Таблица 3

Изменение относительной и удельной пенетрации вяжущего – битум марки БНД 90/130 + 10% ИМ

№ п/п	Продолжительность прогрева, ч	Верхний слой дисперсной системы			Нижний слой дисперсной системы		
		Пенетрация при 25°С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$	Пенетрация при 25°С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$
1	**0**	**138**	1	0	**138**	1	0
2	**5**	137	0,99	-0,01	136	0,99	-0,01
3	**8**	151	1,09	0,09	142	1,03	0,03
4	**24**	134	0,97	-0,03	124	0,90	-0,10
5	**72**	130	0,94	-0,06	111	0,80	-0,20

Примечание: *пенетрация относительная = пенетрация после прогрева/пенетрация до прогрева; пенетрация удельная = пенетрация относительная-1.*

Для полимерно-битумных вяжущих (**табл. 4**, **рис. 3**), также как и для композиционного вяжущего (**рис. 2**, **табл. 3)** характер кривых различный.

Поскольку ПБВ имеют две дисперсные фазы (ДСТ и асфальтены), их расслоение происходит дифференциально: верхний слой обогатился ДСТ, нижний – асфальтенами. При этом равновесное состояние для ПБВ (ДСТ 3 масс %) в данных условиях достигается при 24 ч воздействия температуры, так как более высокая вязкость систем в начальный период препятствует ее расслоению, а для ПБВ (3 масс %+ 10 масс % ИМ) процесс продолжается и после 72 ч (**табл. 5**, **рис. 4**).

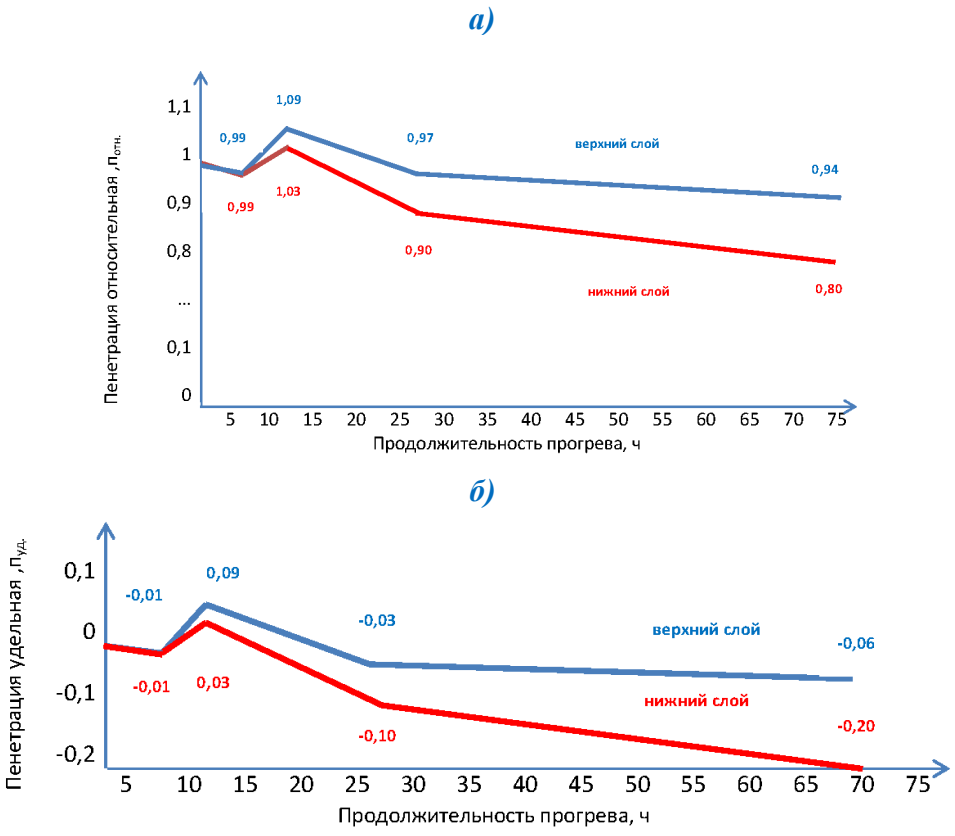

Рис. 2. Изменение состояния структуры дисперсной системы вяжущего БНД 90/130+10% ИМ:
а) пенетрация относительная; б) пенетрация удельная

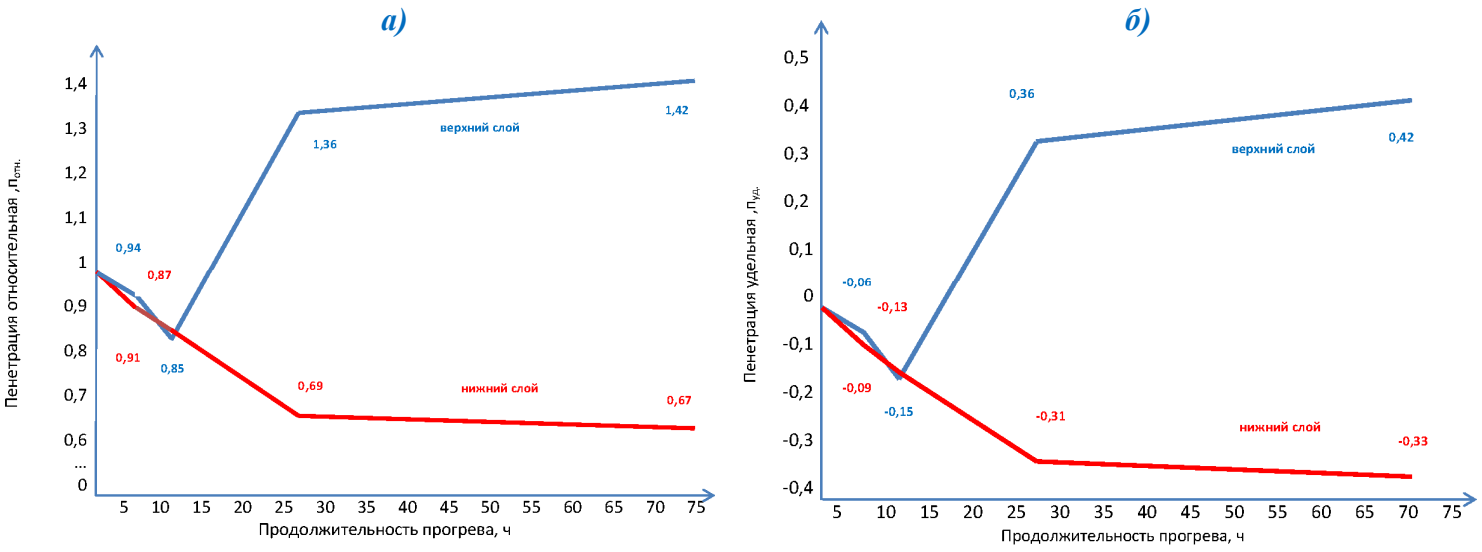

Рис. 3. Изменение состояния структуры дисперсной системы вяжущего ПБВ 40 (БНД 90/130+3% ДСТ):
а) пенетрация относительная; б) пенетрация удельная

Таблица 4

Изменение относительной и удельной пенетрации полимерно-битумного вяжущего марки ПБВ 40 (БНД 90/130 + 3% ДСТ)

№ п/п	Продолжительность прогрева, ч	Верхний слой дисперсной системы			Нижний слой дисперсной системы		
		Пенетрация при 25 ºС, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$	Пенетрация при 25 ºС, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$
1	**0**	**67**	1	0	**67**	1	0
2	**5**	63	0,94	-0,06	61	0,91	-0,09
3	**8**	57	0,85	-0,15	58	0,87	-0,13
4	**24**	91	1,36	0,36	46	0,69	-0,31
5	**72**	95	1,42	0,42	45	0,67	-0,33

Примечание: *пенетрация относительная = пенетрация после прогрева/пенетрация до прогрева; пенетрация удельная = пенетрация относительная-1.*

В связи с этим следует вывод – в точке начала расслоения дисперсной системы следует резко понизить температуру до значений, приближающихся к температуре размягчения исходных вяжущих, т.е. для ПБВ с ИМ – примерно до 66 ºС, а для ПБВ без ИМ – до 57 ºС.

Данный способ, при помощи которого возможно предотвратить расслоение, не является технологичным и эффективным для применения в производстве. Поэтому для предотвращения расслаивания системы используют стабилизаторы. Некоторые из них позволяют сохранять необходимое равновесие в течение 14 сут. Однако их перечень имеет статус коммерческой тайны.

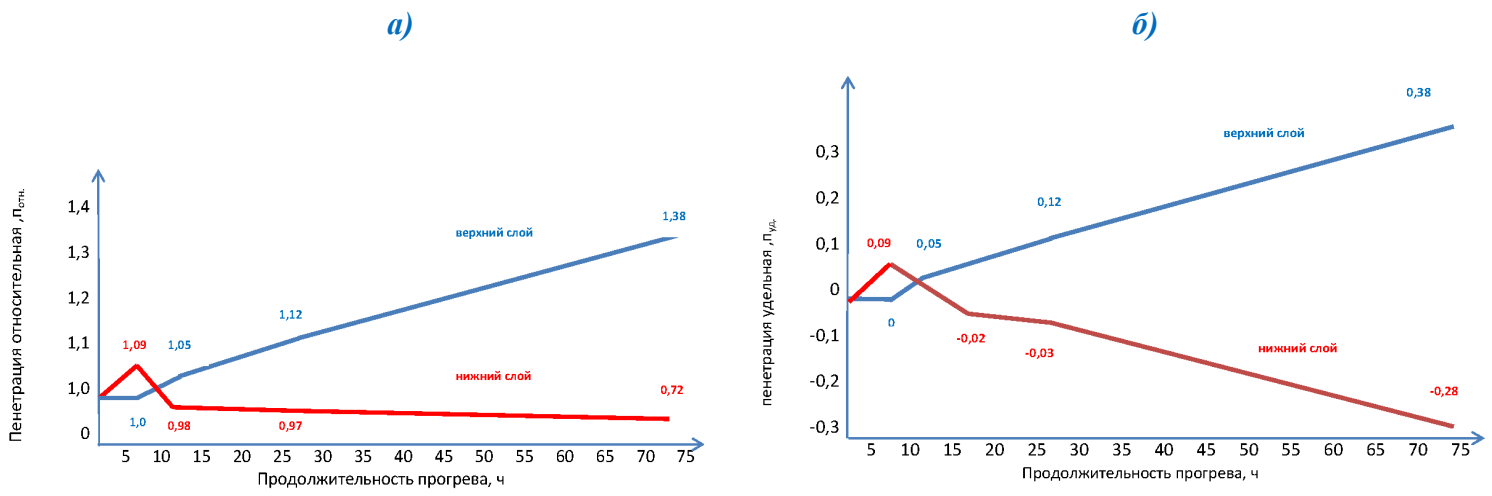

Рис. 4. Изменение состояния структуры дисперсной системы вяжущего ПБВ 90 (БНД 90/130+3% ДСТ+10%ИМ):

а) пенетрация относительная; б) пенетрация удельная

Таблица 5

Изменение относительной и удельной пенетрации полимерно-битумного вяжущего марки ПБВ 90 (БНД 90/130 + 3% ДСТ + 10% ИМ)

№ п/п	Продолжительность прогрева, ч	Верхний слой дисперсной системы			Нижний слой дисперсной системы		
		Пенетрация при 25 °С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$	Пенетрация при 25 °С, $П_{25}$	Относительная пенетрация, $П_{отн.}$	Удельная пенетрация, $П_{уд.}$
1	**0**	**153**	1	0	**153**	1	0
2	**5**	153	1	0	166	1,09	0,09
3	**8**	160	1,05	0,05	150	0,98	-0,02
4	**24**	172	1,12	0,12	149	0,97	-0,03
5	**72**	211	1,38	0,38	110	0,72	-0,28

Примечание: *пенетрация относительная = пенетрация после прогрева/пенетрация до прогрева; пенетрация удельная = пенетрация относительная-1.*

Существует общепризнанная концепция, согласно прикладным научным исследованиям, битумные вяжущие в процессе приготовления, хранения, смешения с минеральными материалами при температурном воздействии изменяют свои первоначальные свойства. Объясняется это как факт старения вяжущего. Старение – это процесс самопроизвольного изменения свойств (прочность, эластичность, твердость и др.), происходящего при хранении и эксплуатации материалов. Старение может быть обусловлено испарением летучих компонентов (например, пластификаторов), воздействием теплового и УФ-излучений, в результате окислительной деструкции, радиоактивного облучения и др. На практике старение обычно происходит под влиянием одновременно различно действующих факторов. Однако решающее значение в процессах старе-

ния отводится окислительной деструкции под воздействием температуры. Деструкция обычно сопровождается понижением молекулярной массы полимера. Пенетрация – косвенный показатель изменения молекулярной массы асфальтенов в вяжущем.

Уменьшение молекулярной массы асфальтенов при воздействии на вяжущее технологических температур чаще всего вызывает окислительную деструкцию.

Мягкие технологические температуры около 160 ºС и ограниченный доступ кислорода не могут в закрытых емкостях вызывать такие мощные окислительные процессы, которые сопровождаются понижением показателя пенетрации на 30% **(табл. 2)**. Понижение пенетрации при технологических температурах связано, скорее всего, с процессами, имеющими другую природу. Поэтому снижение показателя пенетрации требует более приемлемого объяснения.

Ф.Г. Унгер **[1]** применил квантово-механический подход к исследованию НДС, сделав вывод о том, что нефтяные системы диссоциируют на радикалы. Полярность молекул нефтяных систем обусловлена спиновым дипольным моментом, и основным типом внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий являются обменные. Эти принципы позволили объяснить многие явления, происходящие в НДС при изменении внешних условий.

В начале прошлого века были открыты долгоживущие радикалы, которые существовали в естественных условиях, не подвергаясь процессу рекомбинации. Позже было установлено, что свободные радикалы находятся в нефтяных дисперсных системах. В ходе изучения кинетики образования радикалов в дорожных битумах **[12]** было установлено, что их содержание увеличивается с ростом температуры в системе, а при температуре 140-180 ºС процесс стабилизируется. Причем наибольшее количество радикалов образуется в асфальтенах, меньше в битуме и смолах, и при температуре 120 ºС наблюдается скачкообразное повышение числа свободных радикалов. При снижении температуры наблюдается обратный процесс и через 18-24 сут. вследствие рекомбинации радикалов системы приходят в равновесие.

Анализ полученных данных позволил впервые сделать вывод о том, что высокая активность свободных радикалов в смолисто-асфальтеновых составляющих НДС, а не наличие в них функциональных групп, обеспечивает сцепление битума с минеральными материалами. Впоследствии было доказано, что асфальтены действительно являются хорошим адгезивом. Они амфотерны как для кислых, так и для основных минеральных материалов. Так, соединения, выделенные на кислых импергантах, ведут себя аналогично выделенным на основных **[1]**. Изменения пенетрации битума (в зависимости от содержания в

нем асфальтенов) происходят аналогично изменению парамагнетизма **[12]**.

Ф.Г. Унгер **[1]** разработал и доказал основные положения теории образования, существования и разрушения нефтяных дисперсных систем. Предложенную теорию он рассматривает с позиции квантовой химии. Впервые при рассмотрении нефтяных дисперсных систем введен термин «гомолитическая диссоциация». Доказано, что асфальтены не содержатся в качестве компонента в нефтяных дисперсных системах, а образуются в процессе воздействия температуры и растворителя на систему, представляющую собой смесь ассоциативных комбинаций молекул большей плотности, чем плотность раствора, а затем отторгаются из систем в осадок.

Ароматические конденсированные углеводороды имеют π-сопряженные системы, являются спиновыми диполями, атомы которых имеют определенный индекс свободной валентности.

Возбуждение таких молекул соответствует переходу электрона с основного уровня орбитали на возбужденный. Основное состояние соединений, присущее нефтяным системам, обычно сингплентное. Триплетное состояние – это состояние бирадикалов. В нефтяных системах возможно присутствие как бирадикалов, так и радикалов, возникающих при разрыве в результате гомолитической диссоциации.

Гомолитический процесс в акте растворения или нагревания происходит за счет соударения молекул. Изменение межмолекулярных расстояний и искажение геометрии молекул вызывает столкновения, что приводит к изменениям энергии взаимодействия между ядрами в зависимости от расстояния, а затем происходит квантовый скачок электронных переходов и элементарных актов гомолиза.

Асфальтены являются почти 100% концентратом парамагнетиков. Возможность длительного существовавния парамагнитных молекул в среде диамагнитных обеспечивается оболочкой, препятствующей рекомбинации радикалов. Образование оболочки происходит на тех же принципах, что и сольватных оболочек в растворе электролитов, но при этом действуют силы квантового (обменного), а не зарядового характера. Если плотность ассоциата сравнима с плотностью среды, расслоения не происходит. Парамагнитная молекула может бесконечно долго существовать в центре ассоциата и не рекомбинировать, несмотря на высокую активность при условии сохранения общего объема системы.

В ближайшем окружении парамагнитных молекул сосредотачиваются молекулы, энергии взаимодействия которых с ними велика, а к периферии ассоциативной комбинации энергия убывает.

Диамагнитные молекулы, которые переходят в триплетное состояние или диссоциируют на радикалы, при небольшом внешнем воздействии (температуре) являются основными составляющими смол.

Нефтяные дисперсные системы рассматриваются Ф.Г. Унгером как ассоциативные комбинации сферическо-симметричной формы. В центре ассоциата располагается ядро, состоящее из одной или нескольких парамагнитных молекул (радикалов) с большой потенциальной энергией взаимодействия. Центр окружен слоем молекул, которые при небольших воздействиях возбуждаются. Это π-сопряженные и гетероатомные молекулы. Для следующих слоев требуется все больше количества энергии для возбуждения.

Структура ассоциативной комбинации включает:

- ядро, состоящее из парамагнитных молекул, наиболее энергично взаимодействующих, но не рекомбинирующихся ввиду стерических затруднений;
- оболочку, содержащую молекулы, которые при малейших энергетических воздействиях переходят в триплетное бирадикальное состояние или диссоциируют на радикалы;
- ряд следующих оболочек, состоящий из молекул, энергия взаимодействия которых уменьшается от ядра к периферии;
- среду, в которой ассоциативные комбинации перемещаются, подвергаясь разрушению и восстановлению молекул и частиц в соответствии с кинетической энергией.

В **[1]** предлагается квантово-механический способ расчета радиуса ассоциативной комбинации НДС, имеющий шаровую поверхность. В центре шара находится неспаренный электрон, вокруг которого располагается сольватная оболочка, имеющая шаровую поверхность.

Сумма молекул, образующих сольватную оболочку, связана с площадью шаровой поверхности ассоциативной комбинации, в центре которой расположен неспаренный электрон, следующим выражением:

$$\sum_{i=1}^{n} S_{soli} = 4\pi R^2 \ ,$$

где

S_{soli} – площадь поверхности i-той молекулы сольватного слоя;
n – число молекул;
R – радиус шара, определяющий границы сольватного слоя.

Число молекул n в сольватном слое можно рассчитать по формуле **(2)** из **[1]**:

$$n = 4\pi R^2 / \sum_{i=1}^{n} S_{soli} \ , \qquad (2)$$

где

n – число молекул;

R – радиус шара, определяющий границы сольватной оболочки;

S_{soli} – площадь поверхности частиц i-той молекулы сольватного слоя.

Для расчета n спектральным методом следует установить тип молекул сольватной оболочки, квантово-механическим путем определить индекс свободной валентности, а затем перейти к расчету n и радиуса.

ВЫВОДЫ

1. Теория структурообразования для дорожных битумов, сформулированная А.С. Колбановской, до сих пор не имеет альтернативы. В основу классификации дорожных битумов заложено массовое соотношение системы *масла – смолы – асфальтены*, которые определяют оптимальные физико-механические показатели дорожных битумов.
2. В качестве альтернативы теории структурообразования А.С. Колбановской предлагается модель структуры, в которой заложено изменение геометрических размеров элемента структуры дисперсной системы названного *асфальтеновым комплексом*. По изменениям объема *асфальтенового комплекса* предлагается судить о структуре дорожных битумов. Таким образом, показатель объема *асфальтенового комплекса* использовать в качестве единого критерия оценки дисперсной системы, без учета природы фазы и дисперсионной среды. Предлагается базовая формула для расчета C_v. Однако полученные экспериментальные данные не вписываются в базовую формулу. Надежность данной модели сомнительна, в научно-технической литературе цитирование на нее отсутствует. Кроме того, введение в дорожные битумы индустриального масла в количестве 10-30 масс% переводит его из разряда пластификатора в разряд разжижителей, а полученные продукты становятся жидкими дорожными битумами с ограниченной областью применения, а именно для приготовления холодных асфальтобетонных смесей.

3. Теория существования ассоциативных комбинаций Ф.Г. Унгера позволяет объяснить невоспроизводимость экспериментальных данных, полученных при определении молекулярной массы асфальтенов криоскопическим методом при одинаковых условиях. Согласно теории, при повышении температуры в системе в ней происходит обратимый процесс гомолизации с образованием свободных радикалов, которые при возвращении системы в исходное состояние рекомбинируют с образованием других серий молекул. То есть происходит процесс «переассоциации» – «перекомбинации». Такой процесс заметно изменяет свойства продукта, аналогичная ситуация происходит и при прогреве дорожных вяжущих. Таким образом, свойства дорожных вяжущих зависят от их предыстории и внешних воздействий, при этом их эмпирические показатели варьируются в некоторых пределах.
4. Для каждой марки битума, существует определенный интервал глубины проникания иглы (пенетрации). Оказалось, что этот интервал соответствует ориентировочно изменению пенетрации при воздействии на дорожный битум технологических температур, что нашло отражение в нормативных документах. Считается, что при хранении, транспортировке дорожных битумов в них может происходить процесс старения. В **[1]** установлено, что в НДС находятся антиоксиданты, содержащие неспаренный электрон и системы π-электронных сопряженных связей, которые могут ингибировать процесс старения, а изменение физико-механических показателей битума связано в этом случае с протеканием процессов гомолитической диссоциации системы.
5. При введении в дорожные битумы незначительного количества ДСТ как в композиции с индустриальным маслом, так и без него, происходит расслоение системы, что усложняет технологический процесс производства дорожных вяжущих. Зная природу НДС, возможно управление процессами формирования, существования и разрушения сложных ассоциативных комбинаций в ней.

ЛИТЕРАТУРА

1 *Унгер Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 188 с.*

2 *Колбановская А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 264 с.*

3 *Руденская И.М. Органические вяжущие для дорожного строительства / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Инфра-М, 2010. – 259 с.*
4 *Шур А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1977. – 519 с.*
5 *Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС: учебное пособие / Л.М. Гохман. – М.: Экон-информ, 2004. – 510 с.*
6 *Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки: учебное пособие / З.И. Сюняев. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1979. – 94 с.*
7 *Магарил Р.З. / Магарил Р.З., Рамзаева Л.Ф. // Труды Тюменского индустриального института. Серия «Химия и химическая технология», 1972. – С. 159-161.*
8 *Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю.В. Поконова. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1980. – 172 с.*
9 *Надиров Н.К. Нефтебитуминозные породы Казахстана. Проблемы и перспективы / Н.К. Надиров, Браун А.Е. [и др.]. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1985. – 376 с.*
10 *Гохман Л.М. Памяти А.С. Колбановской / Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2015. – №11. – С. 56-63.*
11 *Пат. 2038360 РФ. С 08L 95/00. Композиции битуминозных материалов, например асфальта, гудрона или вара / В.Г. Лейтланд, В.М. Юмашев, Л.М. Гохман, В.А. Лапшин, Е.И. Броницкий. – Заявл. 12. 10. 1994; опубл. 27.06.1995.*
12 *Железнов Е.П. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битуме / Е.П. Железнов, Б.Г. Печеный // Труды СОЮЗДОРНИИ / Балашиха, Московская обл., 1970. – Вып. 46. – С. 137-142.*

L I T E R A T U R A

1 *Unger F.G. Fundamental'nye aspekty himii nefti. Priroda smol i asfal'tenov / F.G. Unger, L.N. Andreeva. – Novosibirsk: Nauka. Sibirskaya izdatel'skaya firma RAN, 1995. – 188 s.*
2 *Kolbanovskaya A.S. Dorozhnye bitumy / A.S. Kolbanovskaya, V.V. Mihajlov. – M.: Transport, 1973. – 264 s.*
3 *Rudenskaya I.M. Organicheskie vyazhushchie dlya dorozhnogo stroitel'stva / I.M. Rudenskaya, A.V. Rudenskij. – M.: Infra-M, 2010. – 259 s.*

4 *Shur A.M. Vysokomolekulyarnye soedineniya / A.M. Shur. – M.: Vysshaya shkola, 1977. – 519 s.*
5 *Gohman L.M. Kompleksnye organicheskie vyazhushchie materialy na osnove bloksopolimerov tipa SBS: uchebnoe posobie / L.M. Gohman. – M.: Ehkon-inform, 2004. – 510 s.*
6 *Syunyaev Z.I. Fiziko-himicheskaya mekhanika neftej i osnovy intensifikacii processov ih pererabotki: uchebnoe posobie / Z.I. Syunyaev. – M.: MINH i GP im. I.M. Gubkina, 1979. – 94 s.*
7 *Magaril R.Z. / Magaril R.Z., Ramzaeva L.F. // Trudy Tyumenskogo industrial'nogo instituta. Seriya «Himiya i himicheskaya tekhnologiya», 1972. – S. 159-161.*
8 *Pokonova YU.V. Himiya vysokomolekulyarnyh soedinenij nefti / YU.V. Pokonova. – L.: Izd-vo Leningradskogo universiteta, 1980. – 172 s.*
9 *Nadirov N.K. Neftebituminoznye porody Kazahstana. Problemy i perspektivy / N.K. Nadirov, Braun A.E. [i dr.]. – Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1985. – 376 s.*
10 *Gohman L.M. Pamyati A.S.Kolbanovskoj / L.M. Gohman // Avtomobil'nye dorogi. – 2015. – №11. – S. 56-63.*
11 *Pat. 2038360 RF. S 08L 95/00. Kompozicii bituminoznyh materialov, naprimer asfal'ta, gudrona ili vara / V.G. Lejtland, V.M. Yumashev, L.M. Gohman, V.A. Lapshin, E.I. Bronickij. – Zayavl. 12. 10. 1994; opubl. 27.06.1995.*
12 *Zheleznov E.P. O kinetike obrazovaniya i rekombinacii svobodnyh radikalov v bitume / E.P. Zheleznov, B.G. Pechenyj // Trudy SOYUZDORNII / Balashiha, Moskovskaya obl., 1970. – Vyp. 46. – S. 137-142.*

.....

ABOUT THE QUESTION OF ROAD BINDER MATERIALS STRUCTURE FORMATION

Ph. D. (Chemistry) ***V.I. Polyakova***
Contact information: poliakovas@yandex.ru

The article concerns the analysis of basic theoretical concepts in the field of road binders structure formation, bitumen disperse structures models building and other concepts (from the point of view of fundamental chemistry justification), proposed by such scientists and researchers as D.A. Rozental, I.A. Posadov, A.S. Kolbanovskaya, Z.I. Synyaev, A.I. Bodan, A.S. Sergeenko, F.G. Unger. The article contains a high volume of theoretical comparative

data and includes the explanation of such processes as polymer-bitumen binders segregation at high temperatures, binder materials ageing, as well as causes of formation, existence and destruction of disperse systems and etc.
***Key words**: bitumens, petroleum disperse systems, structure formation, oils – resins – asphaltenes, new structure formation theory, disperse particles volume, penetration, polymer-bitumen binders (PBB), industrial oil, segregation.*

Рецезенты: д-р техн. наук, профессор А.В. Руденский
(ОАО «НИИМосстрой»);
канд. техн. наук С.В. Полякова (ФАУ «РОСДОРНИ»).
Статья поступила в редакцию: 27.10.2016 г.