

## 13. БИТУМНЫЕ И ДЕГТЕВЫЕ ВЯЖУЩИЕ. МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

В группу битумных и дегтевых вяжущих входят материалы коагуляционного твердения, состоящие преимущественно из высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных. Часто применяемый для обозначения этой группы материалов термин – “органические вяжущие” является недостаточно конкретным, поскольку роль органических вяжущих могут выполнять также синтетические полимеры и некоторые другие вещества (декстрины, лигносульфонаты и др.). На основе битумных и дегтевых вяжущих получают многие гидроизоляционные, кровельные, дорожные, антикоррозионные, теплоизоляционные и другие материалы.

При большом разнообразии свойств их объединяет повышенная водо- и химическая стойкость, адгезионная способность, стойкость к разнообразным механическим воздействиям, термопластичность и др. Наибольшее применение битумные и дегтевые вяжущие находят в дорожном строительстве, где они позволяют получать высокотехнологичные покрытия, обладающие комплексом необходимых технико-эксплуатационных свойств. Основными представителями битумных и дегтевых вяжущих являются нефтяные битумы.

### 13.1. Битумные вяжущие

*Битумные вяжущие* вещества состоят из высокомолекулярных углеводородов нафтенового, метанового и ароматического рядов и их соединений с кислородом, серой, азотом. Элементарный химический состав всех видов битума достаточно близок: 70-85% углерода, 10-15% водорода, 5-10% кислорода, 1-5% серы, до 1% азота и незначительное количество некоторых металлов (V, Ni, Co, Fe, U) в виде сложных комплексов. Типичными для битумов являются функциональные группы: OH, -CH=CH-, COOR, COO, COOH. О качественном составе входящих в битумы углеводородов позволяет судить отношение C/H, для нафтеновых углеводородов оно выше чем у парафиновых, для ароматических выше чем у нафтеновых.

Различия в свойствах битумов, их физическом состоянии связаны с различным содержанием отдельных групп углеводородов: ма-

сел, смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов, асфальтогенных кислот и их ангидридов, парафинов. Примерный групповой состав битума: масла – 40-60, смолы – 20-40, асфальтены – 10-25, карбены и карбоиды – 1-3, асфальтогенные кислоты и их ангидриды – 1%.

*Масла* состоят из углеводов с молекулярной массой 300-800. Они придают битумам текучесть, увеличивают испаряемость и снижают температуру размягчения.

*Смолы* состоят в основном из гетероциклических ароматических углеводов с молекулярной массой 600-1000. Эти соединения поверхностно-активные, они обладают хорошей адгезией к каменным материалам, образуя водостойкие пленки. Содержанием смол обусловлена пластичность и растяжимость битумов. Под влиянием окислителей и адсорбентов смолы уплотняются с образованием асфальтенов.

*Асфальтены* отличаются от смол значительно более высокой (в 2-3 раза) молекулярной массой. Для большинства битумов при нормальной температуре они представляют собой твердые тела. Содержание асфальтенов определяет температурную устойчивость, вязкость и твердость битумов.

*Карбены и карбоиды* по составу и свойствам близки к асфальтенам, но содержат больше углерода. Они встречаются преимущественно в крекинг-битумах.

*Асфальтеновые кислоты* и их ангидриды – наиболее полярные и активные компоненты битумных вяжущих. С увеличением их содержания улучшается адгезия вяжущих и в особенности – к карбонатным материалам.

*Парафины* – твердые метановые углеводороды, содержание которых зависит в битумах от состава исходной нефти. При содержании парафинов в битуме до 3,5% они не оказывают существенного влияния на его свойства, при большем содержании снижаются его растяжимость, температура перехода в жидкое состояние, повышается температура затвердевания.

Структуру битумов рассматривают с позиций мицеллярной и макромолекулярной теорий.

В соответствии с более ранней *мицеллярной* теорией основными структурными элементами битума считают коллоидные образования – мицеллы, включающие асфальтены, окруженные смолами. Мицеллы суспендированы в масляной среде. В зависимости от со-

### 13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

---

держания отдельных компонентов битум образует различные дисперсные структуры (гель, золь, золь-гель) с определенными физико-механическими свойствами.

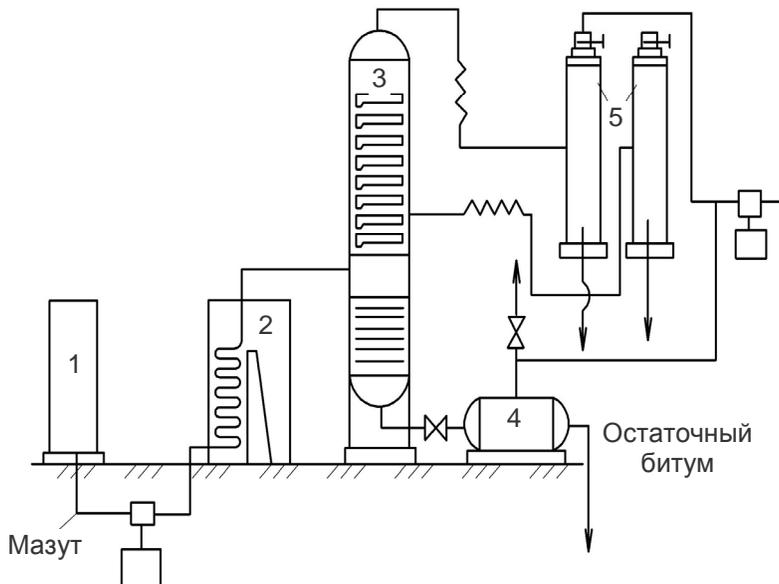
С позиций современной *макромолекулярной теории* битумы являются растворами смесей высокомолекулярных углеводородов и их производных. В зависимости от состава и внешних условий (температуры, давления) битумы могут находиться в различных структурно-морфологических состояниях, проходя последовательно все стадии от истинных и коллоидных растворов до пластичных и твердых тел. При температуре ниже температуры размягчения происходит развитие процессов ассоциации структурных единиц и формируется структура пластичного аморфного тела. При температуре ниже температуры хрупкости битумы представляют собой твердое тело, где наряду с аморфными веществами в стеклообразной нестабильной форме могут присутствовать кристаллические вещества, а также некоторое количество веществ (масел и низкоплавких смол), еще не потерявших пластичность. Указанные процессы изменения структурных состояний термодинамически обратимы и для каждого битума происходят в определенных температурных пределах. На физико-химические и реологические свойства битумов влияет не только соотношение основных групп углеводородов (масел, смол и асфальтенов), но и их строение, подвижность, наличие функциональных групп.

Для производства нефтяных битумов наилучшим сырьем являются тяжелые малопарафинистые нефти.

*Нефтяные битумы* получают как конечные продукты прямой перегонки или крекинга нефти. В зависимости от способа получения различают два основных вида нефтяного битума – остаточный и окисленный (рис. 13.1). *Остаточный битум* образуется как остаток после отгонки масел из мазутов и гудронов. Выход остаточного битума при перегонке нефти может достигать 15%. Остаточные битумы содержат асфальтены в небольшом количестве, поэтому имеют вязкую консистенцию и относятся к наиболее мягким сортам.

*Окисленный битум* получают путем окисления воздухом гудронов или остаточных битумов при температуре 180–280 °С (рис. 13.2). Под действием кислорода при такой температуре происходят сложные реакции конденсации, которые приводят к обогащению битума асфальтенами за счет уменьшения содержания масел и

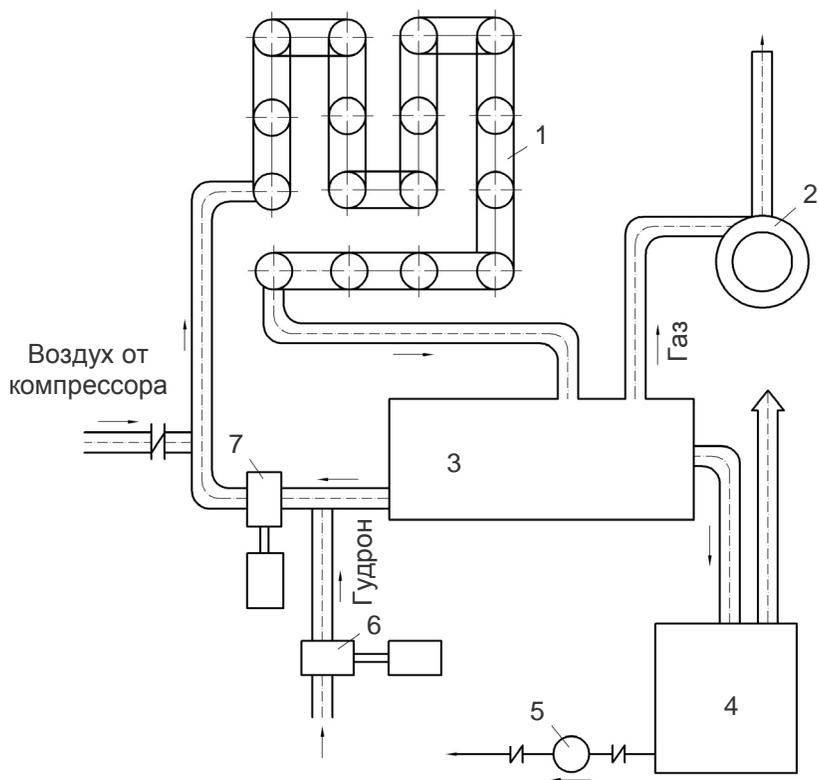
смол. Увеличение части асфальтенов в окисленных битумах приводит к соответствующему изменению их физико-механических свойств – повышению температуры размягчения и вспышки, уменьшению пенетрации и растяжимости.



**Рис. 13.1.** Технологическая схема производства остаточного битума:

- 1 – мерный измеритель для сырья; 2 – трубчатая печь;
- 3 – вакуумная колона; 4 – бак для готового продукта;
- 5 – конденсаторы

Для производства *крекинговых битумов* используют нефтепродукты, которые подвергаются действию высоких температур (до 450°C) и давления (до 5МПа). Сырье распадается на более легкие и устойчивые углеводороды и на продукты распада, образующие асфальтеносмолистые вещества. Остаточные крекинг-битумы получают путем перегонки под вакуумом крекинг-остатков, окисленные окислением тех же остатков в кубовых или трубчатых установках воздухом. Крекинг-битумы имеют невысокую погодоустойчивость и растяжимость.



**Рис. 13.2.** Технологическая схема окисления битума на непрерывно действующей трубчатой установке:  
 1 – реактор; 2 – циклонная печь для сжигания газа;  
 3 – сепаратор; 4 – бак для готового продукта; 5, 6, 7 – насосы

*Природные битумы* наиболее часто пропитывают некоторые (асфальтовые) горные породы (известняки, доломиты, песчаники). Извлечение битума из асфальтовых пород целесообразно лишь, когда его содержание составляет не менее 10-15%. С этой целью применяют после измельчения породы вываривание битума с помощью горячей воды или экстракцией органическими растворителями. При меньшем содержании битумов в породах их перерабатывают в порошок и используют для получения асфальтовых мастик и бетонов.

Битумы – термопластичные материалы и их механические свойства изменяются в широких пределах при переходе от жидкого состояния к твердому. Под воздействием нагрузок в битумах возникают одновременно упругие и пластические деформации. В связи с тем, что развитие обратимых и необратимых деформаций подчиняется разным закономерностям, общая картина поведения битумов может быть весьма сложной.

Для описания поведения битумов под действием нагрузок И.М. Руденская и А.В. Руденский предложили уравнение:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\varphi} \tau^p, \quad (13.1)$$

где  $\varepsilon$  – деформация;  $\sigma$  – напряжение;  $\varphi$  – модуль сопротивления;  $\tau$  – время;  $p$  – показатель степени пластичности материала.

При  $p=0$  уравнение обращается в закон Гука для идеально упругих тел, при  $p=1$  – в закон Ньютона для идеальных жидкостей.

При низких температурах и коротких сроках загрузки все битумы ведут себя как упругие тела. Модуль деформации в этом случае идентичен модулю упругости и имеет для всех битумов значение около  $3 \cdot 10^3$  МПа. С увеличением температуры, длительности действия нагрузки и ее величины модуль деформации битумов существенно увеличивается.

Одним из важнейших строительно-технологических свойств битумов, от которого зависят условия приготовления и уплотнения асфальтовых бетонов и других материалов на его основе, а также поведение их в конструкциях является вязкость. Вязкость битумов в значительной степени определяется их составом и структурой, в первую очередь – содержанием асфальтенов и их средней молекулярной массой.

Вязкость растворов высокомолекулярных соединений к которым можно отнести и битумы, пропорциональна молекулярной массе растворенного соединения:

$$\eta = K\mu^a, \quad (13.2)$$

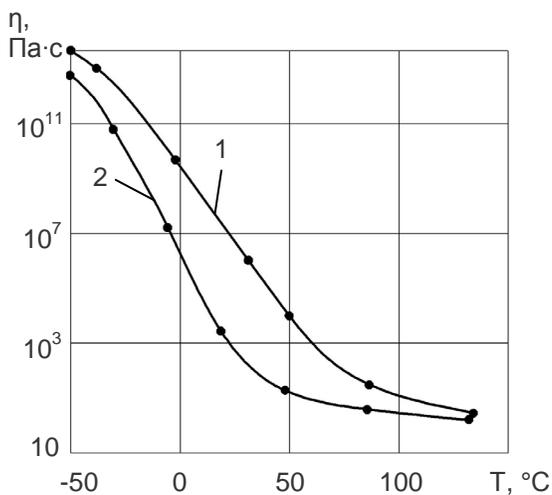
где  $\mu$  – молекулярная масса;  $a$  и  $K$  – константы, зависящие от свойств высокомолекулярного соединения. Влияние температуры на вязкость битумов в широком диапазоне показано на рис. 13.3.

При анализе изменения вязкости битумов необходимо учитывать не только температуру, но и уровень действующей нагрузки. Вяз-

### 13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

кость битумов изменяется во времени в результате комплекса физико-химических процессов или “старения”. Старение битумов, проходящее под влиянием кислорода и температуры, сводится к образованию из коагуляционной структуры жесткой пространственной структуры асфальтенов с последующим ее разупрочнением и разрушением.

Вязкость твердых и вязких битумов характеризуется условным показателем – глубиной проникания стандартной иглы (*пенетрацией*) при действии на нее груза массой 100 г в течение 5 с при температуре



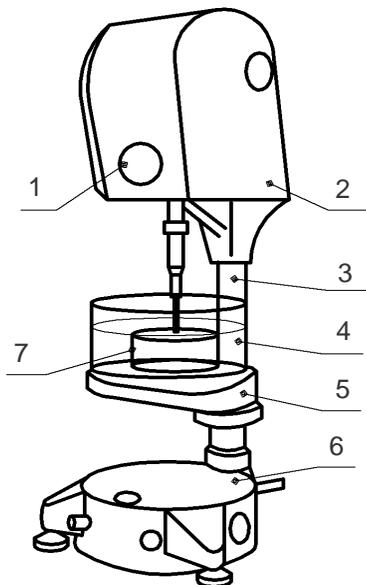
**Рис. 13.3.** Зависимость вязкости битума от температуры: 1 – битум БНД 60-90; 2 – битум БНД 130/200

25°C и при 0°C (масса 200 г) в течение 60 с. Пенетрацию измеряют в градусах ( $1^0=0,1$  мм) на специальных приборах – пенетрометрах (рис. 13.4).

Вязкость жидких битумов определяют с помощью стандартного вискозиметра по времени истечения 50 мл вяжущего через калиброванное отверстие стандартного диаметра.

Для оценки прочностных свойств битумов в условиях растяжения проводят испытание на растяжимость (*дуктильность*) при 25°C и скорости растяжения 50 мм/мин. Рекомендуется также определять растяжимость битумов при 0°C. Показателем растяжимости битума служит длина нити битума в момент разрыва, см. Испытания проводят на дуктилометре (рис. 13.5) при скорости деформации  $v=8,3 \cdot 10^{-3}$  м/с (5 см/мин). Растяжимость битумов также как и вязкость зависит от состава, характера структуры и температуры. Высокие пластические свойства вязких битумов наблюдаются при значительном содержании смол, оптимальном со-

держании асфальтенов и незначительном содержании карбенов и карбоидов. С увеличением вязкости растяжимость битумов уменьшается.



**Рис. 13.4.** Автоматический пенетрометр для определения глубины проникания иглы в битум:

1 – окуляр для наблюдения за отсчетами;

2 – автоматическое устройство для погружения иглы в битум; 3 – игла со стержнем; 4 – кристаллизатор с водой; 5 – установочный столик; 6 – подставка; 7 – чашечка с битумом

Переход битумов из жидкого в вязкопластическое, а затем в твердое состояние и обратно протекает в определенном интервале температур (например, для дорожного битума в интервале – 30...+60°C). Разность между температурой размягчения ( $T_p$ ) и температурой хрупкости ( $T_{xp}$ ) характеризует условный интервал пластичности битумов (ИП):

$$\text{ИП} = T_p - T_{xp}. \quad (13.3)$$

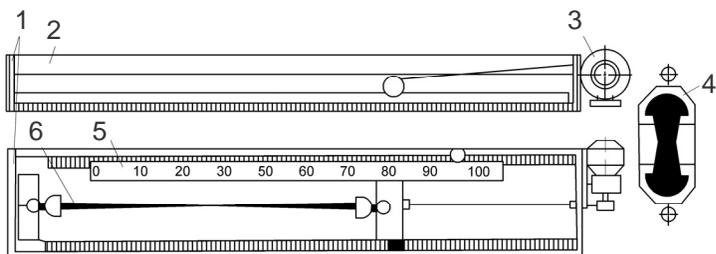
Температура размягчения, определяемая на приборе “Кольцо и шар” (рис. 13.6), соответствует вязкости битума равной примерно  $1 \cdot 10^3$  Па·с. Она возрастает при повышенном содержании асфальтенов и смол.

За *температуру хрупкости* принимают температуру, определяемую на приборе Фрааса в момент появления первой трещины на битуме при изгибании пластинки. Чем ниже температура хрупкости битумов, тем выше трещиностойкость материалов на их основе.

В технологии битумных материалов учитывают *температуру вспышки* битумов. Для вязких и твердых битумов она должна быть

### 13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

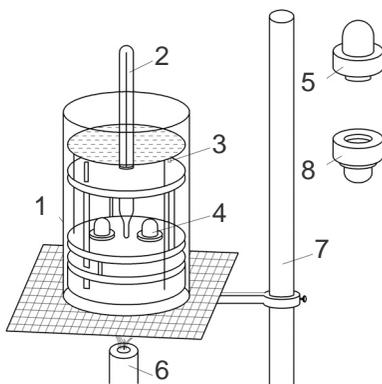
не ниже 180-200, жидких среднегустеющих – 37-60 и медленно густеющих – 100-110°С.



**Рис. 13.5.** Дуктилометр:

1 – сосуд; 2 – уровень воды; 3 – электродвигатель; 4 – вяжущее; 5 – линейка; 6 – нить вяжущего в момент разрыва

Пенетрация, растяжимость и температура размягчения - основные нормируемые свойства битумов, используемых в различных отраслях строительства.



**Рис. 13.6.** Прибор «Кольцо и шар» для определения температуры размягчения битума:

1 – стеклянный сосуд; 2 – термометр; 3 – подставка стандартная; 4 – кольцо и шар; 5 – начальное положение шара до нагрева; 6 – газовая горелка; 7 – штатив; 8 – положение шара в момент нагрева

В зависимости от назначения различают дорожные, строительные, кровельные и изоляционные битумы, основные требования к которым приведены в табл. 13.1 и 31.2.

Для жидких битумов одним из важнейших свойств является скорость формирования их структуры в зависимости от которой их подразделяют на три класса: быстрогустеющие (БГ), густеющие со средней скоростью (СГ) и медленно густеющие (МГ).

Адгезионные свойства битума, влияющие на долговечность битумно-минеральных материалов, характеризуются его *активностью*, т.е. способностью к прочному сцеплению с по-

верхностью минеральных частиц. Активность битумов зависит от содержания в них поверхностно-активных соединений – асфальтеновых кислот и их ангидридов. Недостаточная активность битумов в необходимых случаях компенсируется добавками поверхностно-активных веществ, которые разделяют на катионо- и анионоактивные. В катионоактивных ПАВ углеводородная часть молекул входит в состав катиона, в анионоактивных – в состав аниона. К первым относятся амины и их соли, четырехзамещенные аммониевые основания, ко вторым – органические кислоты и их производные. Катионоактивные ПАВ обеспечивают повышенное сцепление битумов со всеми горными породами, но особенно эффективны с кислыми, анионоактивные повышают сцепление с карбонатными породами.

Расход катионоактивных ПАВ составляет 0,5-2% от массы битума, анионоактивных – 3-5%. Значительное количество ПАВ входит в состав смол твердых видов топлив. Для улучшения адгезионной способности битумов к ним добавляют 7-12% смол твердых видов топлив. Некоторые ПАВ повышают стойкость битумов к старению.

Битумы – гидрофобные материалы, несмачиваемые и нерастворимые в воде, инертные к водным растворам минеральных солей и кислот, что позволяет их широко применять для гидроизоляционной и антикоррозионной защиты. Агрессивно влияют на эти материалы щелочные растворы (уже 10%-ный раствор щелочи вызывает омыление битума) и сильно концентрированные кислоты, обладающие окислительной способностью.

Битумы хорошо растворяются в органических растворителях особенно неполярного типа (дихлорэтано, уайт-спирте, хлороформе и др.).

Увеличение полярности битумов и улучшение адгезионных свойств достигается не только введением ПАВ, как указано выше. С этой целью возможна обработка битумов ультразвуком, приводящая к разрушению асфальтеновых комплексов. При использовании битумов, обработанных ультразвуком, существенно, увеличивается прочность асфальтобетонов, на 20-30% возрастает их водоустойчивость.

Для пластификации битума, снижения его температуры хрупкости, расширения интервала пластичности применяют добавки пла-

13. Битумные и дегтевые вяжущие. Материалы на их основе

стификаторы, в качестве которых используют жидкие фракции нефти или каменноугольной смолы, богатые ароматическими соединениями.

Таблица 13.1

Основные требования к нефтяным дорожным битумам  
(ГОСТ 22245-90)

Наименование показателя	Норма для битума марок								
	БНД 200/300	Б11Д 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН 200/300	БН 130/200	БН 90/130	БН 60/90
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:									
при 25 °С	201-300	131-200	91-130	61-90	40-60	201-300	131-200	91-130	60-90
при 0 °С, не менее	45	35	28	20	13	24	18	15	10
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	35	40	43	47	51	33	38	41	45
Растяжимость, см, не менее									
при 25 °С	-	70	65	55	45	-	80	80	70
при 0 °С	20	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6
Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	230	230	230	220	230	240	240
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	7	6	5	5	5	8	7	6	6

## Основные требования к строительным, кровельным и изоляционным битумам

Марка битума	Температура размягчения, °С, не менее	Глубина проникновения иглы, 0,1 мм при температуре 25°С, не менее	Растяжимость при температуре 25°С	Температура вспышки, °С, не ниже
Битумы нефтяные строительные (ГОСТ 6617-76)				
БН 50/50	50	41-60	40	230
БН 70/30	70	21-40	3,0	240
БН 90/10	90	5-20	1,0	240
Битумы нефтяные кровельные (ГОСТ 9548-74)				
БНК 40/180	37-44	160-210	не нормируется	60
БНК 45/190	40-50	160-220		60
БНК 90/130	85-95	25-35		70
Битумы нефтяные изоляционные (ГОСТ 9812-74)				
БНИ – IV-3	65-75	30-50	4,0	250
БНИ – IV	75-85	24-40	3,0	250
БНИ – V	90-100	20-40	2,0	240

Специальные добавки могут повышать или уменьшать вязкость битума. В первом случае применяют природные тугоплавкие битумы-асфальтиты, резиновую крошку, во втором разжижают битумы нефтью, продуктами углехимической промышленности.

Улучшение деформативных свойств битумов, расширение интервала их пластичности и улучшение адгезионных свойств обеспечивается также окислением нефтяного сырья в присутствии добавок окисленного петролатума, кубовых остатков производства синтетических жирных кислот и некоторых других веществ, содержащих тяжелые углеводороды. С этой же целью применяют добавки синтетических смол и каучуков в количестве 2-5% по массе.

Для предотвращения старения, сохранения прочности, эластичности, высокой адгезии битума в присутствии воды предложено обрабатывать битум SO<sub>3</sub>, нефтяными сульфонатами, карбоксилатами, AlCl<sub>3</sub>, гидрофобными ПАВ. Повышение стабильности окислен-