

О.А. Воейко, к.т.н., доцент

Механизм воздействия агрессивных факторов на битум и причины разрушения структуры асфальтобетона при его работе в дорожных покрытиях

Известно, что материалы, используемые в конструктивных слоях дорожной одежды, в процессе эксплуатации должны сопротивляться комплексному воздействию механических нагрузок, изменению температуры и влажности, действию различных растворов солей, газов, совместному воздействию попеременного замораживания-оттаивания, растворов противогололедных солей и других эксплуатационных факторов в течение требуемого (проектного) срока службы. На долговечность асфальтобетона в агрессивной солевой среде большое влияние оказывают природа минерального материала, химическая стойкость битума, количество его в смеси и уплотняющая нагрузка, другие факторы.

Долгое время считалось, что противогололедные реагенты не оказывают какого-либо заметного воздействия на асфальтобетон. Однако анализ результатов систематических наблюдений за состоянием асфальтобетонных покрытий свидетельствуют, что при интенсивной обработке противогололедными материалами асфальтобетонные покрытия, как правило, имеют пониженные сроки эксплуатации.

Установлено, что химическая стойкость асфальтобетонного покрытия в отношении агрессивных растворов определяется в основном способностью битума противостоять агрессивному воздействию раствора [1].

Воздействие противогололедных реагентов способствует изменению группового состава нефтяных дорожных битумов. При этом происходят процессы, аналогичные процессам, протекающим при старении вяжущего, — переход масел в смолы, смол в асфальтены. В зависимости от длительности пребывания битума в агрессивной солевой среде этот переход ускоряется [3].

С целью продолжить исследования отечественных и зарубежных ученых было предложено изучить механизм химического взаимодействия битума и минеральных компонентов асфальтобетона с агрессивными растворами.

По мнению профессора И.М. Руденской, с химико-физической точки зрения битумы представляют собой сложный раствор высокомолекулярных органических соединений, смесь веществ, в которой асфальтеновая часть растворена в мальтеновой. Это как низко- и высокомолекулярные органические комплексы — мальтеновые смолы, петролены, асфальтены, карбены и карбоиды, различные функциональные группы.

Несмотря на сравнительно небольшое содержание кислорода, серы, азота, эти химические элементы оказывают большое влияние на образование сложных вы-

сокомолекулярных веществ, входящих в состав битума. Кроме того, эти элементы входят в состав различных активных функциональных групп: OH, COOH, CH=CH, NH₂, SH и других, которые оказывают большое влияние на поверхностную активность битумов и легтей, обуславливающую сцепление и прилипание их к каменным материалам.

Перечисленные функциональные группы — реакционноспособны и активны. От их содержания и распределения в групповом составе битума зависят важнейшие свойства битума как органического вяжущего материала. Содержание активных функциональных групп определяет интенсивность прилипания битума к поверхности каменных материалов. Некоторые группы — OH, COOH и в особенности не насыщенные углеводородом с двойными связями — CH=CH — определяют склонность битумов к процессам окисления и полимеризации.

Процессы старения битума связаны с окислением входящих в его состав органических молекул. В наиболее общем случае в качестве окислителя выступает гидропероксид-радикал OOH, образующийся из воды под действием света [2]:



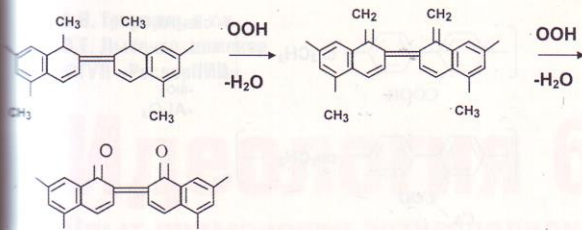
Растворенный в воде кислород также является сильным окислителем, механизм его окислительного действия включает образование гидропероксид-радикала. Окислительно-восстановительный потенциал (E, В) растворенного в воде кислорода зависит от кислотности среды:

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ рН} \quad (2)$$

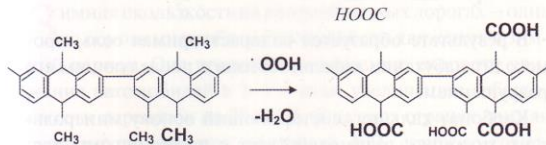
Под действием этих окислителей в составе битума появляются ионогенные группы, увеличивается содержание полярных групп. Это приводит к улучшению смачивания асфальтобетона, увеличению растворимости компонентов битума и дальнейшему их вымыванию из асфальтобетона, сопровождающемуся ростом пористости и обнажением части поверхности минеральных наполнителей с увеличением вероятности их взаимодействия с растворами агрессивных противогололедных реагентов.

Ниже приводятся наиболее типичные виды реакций взаимодействия гидропероксид-радикала с компонентами битума [1].

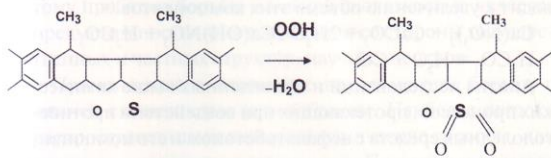
При окислении полиарилатов образуются сначала хиноидные структуры, а затем — асфальтеновые кислоты, легко растворимые в щелочных средах:



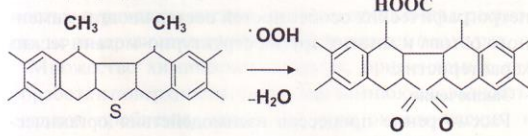
HOOC **COOH**
 Антраценовые производные превращаются в поликарбоновые кислоты:



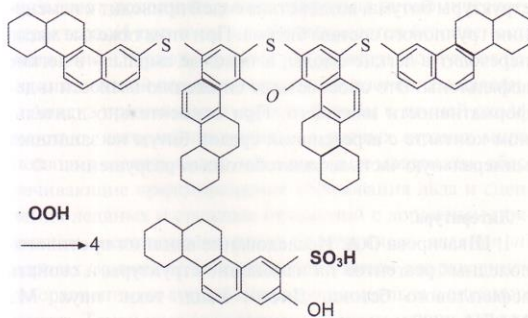
Кислород- и серосодержащие полиарилаты превращаются в органические карбоновые кислоты, представляющие собой низкомолекулярные лестничные полимеры:



Малополярные органические сульфиды превращаются в высокополярные сульфоны, сульфоксиды, диоксисульфиды:



При окислении производных антрацена и нафталина образуются растворимые арилсульфокислоты, например:

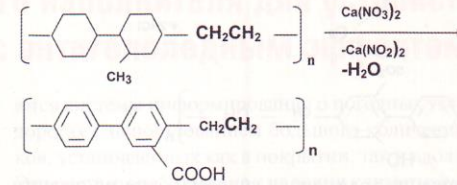


В состав противогололедных реагентов входят соли: хлористый натрий (NaCl), хлористый кальций (CaCl₂), хлористый магний (MgCl₂), нитрат кальция (Ca(NO₃)₂), нитрат магния (Mg(NO₃)₂) и неионогенные вещества, например мочевины (NH₂)₂CO.

Реакции между этими веществами и компонентами битума сложны и многообразны. Как правило, это окисли-

тельно-восстановительные реакции и реакции замещения и обмена, идущие под действием тепла, ультрафиолетового и видимого излучения, механических напряжений (последние могут снижать энергию активации).

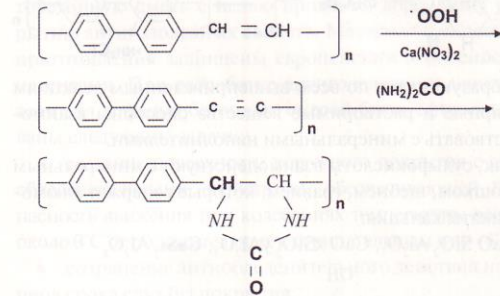
Наиболее активными компонентами противогололедных препаратов являются нитраты, способные окислять битум. Например, при реакции с нафтенами образуются карбоновые кислоты:



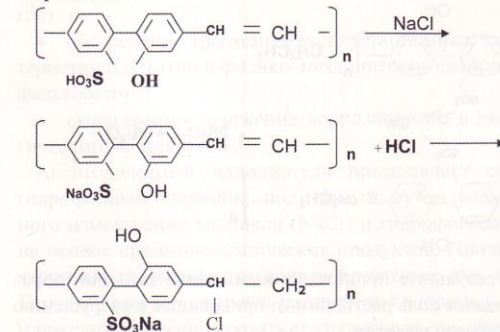
Окислительно-восстановительный потенциал нитратов зависит от их концентрации и кислотности среды:
 $E = 0,94 - 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \lg(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$ (3)

Этот потенциал сопоставим с потенциалом растворенного в воде кислорода, т.е. при использовании в противогололедных реагентах нитратов скорость старения битума возрастает. Кроме того, все используемые в противогололедных реагентах соли катализируют основные реакции окисления компонентов битума гидропероксид-радикалами.

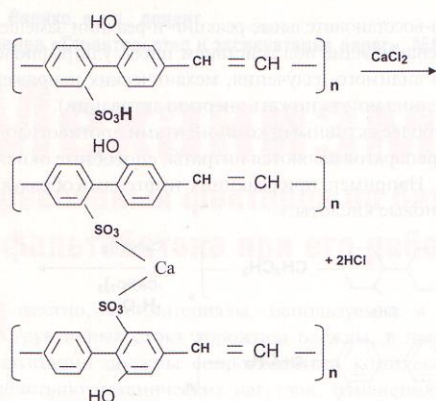
Неионогенные компоненты противогололедных реагентов также могут встраиваться в молекулы битума и повышать их полярность, например мочевины:



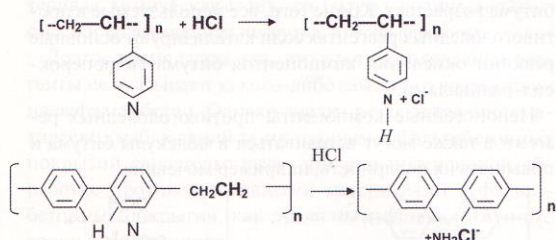
Присутствие хлоридов также способствует введению в молекулы битума полярных групп и повышению их растворимости:



Образующаяся в результате водорастворимая соль сульфокислоты вымывается из дорожного покрытия. ▶

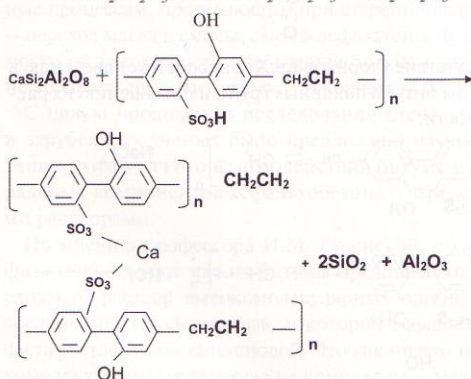
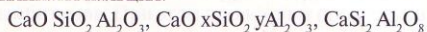


Превращение полимерной кислоты в соль приводит к повышению растворимости. Аналогично превращение полимерных оснований в соли также приводит к повышению растворимости. Так, азотсодержащие компоненты битума (производные пиридина, карбазола) под действием кислотных осадков ионизируются, при этом их растворимость возрастает:



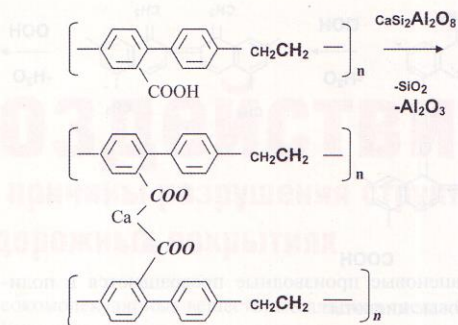
Образующиеся по всем вышеприведенным реакциям полярные и растворимые вещества способны взаимодействовать с минеральными наполнителями.

Так, сульфокислоты взаимодействуют с минеральным порошком, щебнем, гравием, которые содержат алюмосиликаты кальция:



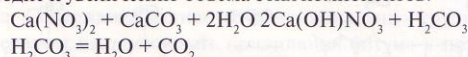
В результате происходит вымывание кальция (образующаяся соль растворима), приводящее к разрушению дорожного полотна.

Аналогично действуют и карбоновые кислоты, образующиеся под действием растворенного в воде кислорода:



В результате образуется водорастворимая соль, происходит набухание асфальтобетона с последующим его разрушением.

Карбонат кальция, составляющий основу минерального порошка, взаимодействует с агрессивными растворами. Карбонат кальция может разлагаться водным раствором нитрата кальция, в результате чего образуются гидроксо-соединения меньшей плотности, что приводит к увеличению объема этих компонентов.



Анализ исследований и приведенных выше химических процессов, протекающих при воздействии противогололедных средств с асфальтобетоном и его компонентами, показывает, что разрушение структуры материала может протекать различным путем. Это зависит от состава асфальтобетона и свойств компонентов, группового и химического составов битума, генетических и петрографических особенностей составляющих каменного остова и многих других структурно-механических характеристик.

Заключение

Рассмотрение процессов взаимодействия органических вяжущих материалов с агрессивными противогололедными реагентами позволяет утверждать, что воздействие агрессивной среды способствует разрушению структуры битума, воздействие солей приводит к изменению группового состава битума. При этом тяжелые масла переходят в легкие смолы, а тяжелые смолы — в легкие асфальтены. Это способствует снижению вязкости и деформативности вяжущего. При относительно длительном контакте с агрессивной средой битум не защищает минеральную часть асфальтобетона от разрушения. ●

Литература

1. Швагирева О.А. Исследование влияния противогололедных реагентов на изменение структуры и свойств асфальтового бетона. Дисс... канд. техн. наук. М.: МАДИ, 1999.
2. Котлярский Э.В., Воейко О.А. Влияние противогололедных реагентов на свойства битумов и асфальтобетона // Наука и техника в дорожной отрасли. 2008. № 4.
3. Котлярский Э.В., Воейко О.А. Долговечность дорожных асфальтобетонных покрытий и факторы, способствующие разрушению структуры асфальтобетона в процессе эксплуатации. М.: МАДИ, 2007.