

УДК 665.775.4

О СВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

© 2025 г. Т. В. Дударева*, И. А. Красоткина, В. Н. Горбатова, И. В. Гордеева

Федеральный исследовательский Центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,

Москва, 119991 Россия

*E-mail: yanadva@mail.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2025 г.

После доработки 21 мая 2025 г.

Принята в печать 02 июля 2025 г.

Исследован групповой химический состав восьми российских дорожных битумов с диапазоном пениетрации от 60 до $115 \times 0,1$ мм, четыре из которых были подвергнуты процедурам кратковременного и долгосрочного термоокислительного старения. С целью оценки наличия взаимосвязей между структурными параметрами, реологическими параметрами и параметрами модели Кристенсена – Андерсона в температурном диапазоне от 35 до -11°C , выполнены реологические исследования двумя вариантами испытания частотной развертки. Оценено влияние сложности термопрерогического поведения образцов на сходимость экспериментальных и расчетных данных комплексного модуля. Показана связь коллоидного индекса Гестеля (CI_G) и температурной границы сближения принципа температурно-временной суперпозиции. Исследованы температурные зависимости параметра m , определяемого из первой части усталостного теста линейной амплитудной развертки, и показана корреляция этого параметра с обратной температурой, что позволяет рассматривать наклон кривой $m(1/T)$ пропорциональным энергии активации, связанной со стойкостью образца к нарастанию дефектов при циклической нагрузке. Показана корреляция наклона кривой $m(1/T)$ с реологическим индексом (R) в зависимости от сложности термопрерогического поведения образцов¹.

Ключевые слова: битум, групповой химический состав, частотная развертка, СА-модель, параметр m

DOI: 10.31857/S0028242125030022, **EDN:** LCXHNZ

Химический состав современного битума, применяемого в качестве вяжущего в дорожном строительстве, зависит от источника нефти и процесса производства и может сильно различаться при одной и той же марке битума, определяемой по пенетрации или по классификации PG (Performance Grade). В состав битума, кроме углеводородов, входит большое количество разнообразных гетероатомных соединений, различающихся по молекулярной массе и полярности. Групповой химический состав битума принято разделять на основные четыре фракции – SARA: насыщенные углеводороды (S), ароматические (Ar), смолы (R) и асфальтены (As) [1].

Среди структурных параметров, определяемых через различные варианты соотношений этих фракций, особое место занимает коллоидный индекс Гестеля (Gaestel Colloidal Index), также называемый индексом коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index), а также асфальтеновый индекс (Asphaltene Index). Большой объем исследований посвящен влиянию группового химического состава и структурных параметров битума на различные реологические параметры [2–10]. Особую роль в термопрерогическом поведении битума играют микроструктуры, образующиеся при фазовом разделении битума [11–12] и определяющиеся агрегацией при температурах 40–90°C асфальтенов и предельных углеводородов, формирующих Peri phase, окружающую достаточно протяженные (до не-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125030022

скольких микрон) кристаллические структуры Catana phase (Bee-like phase). Кроме того, при более низких температурах возможно формирование микрокристаллов циклоалканов или части предельных углеводородов [13–16].

Различная температурная чувствительность компонентов битума к перестройкам структуры определяет реологическое поведение битума при изменении температуры. Для одних битумов характерно простое термогеологическое поведение, когда выполняется принцип температурно-временной суперпозиции, для других – сложное. С этим явлением связаны трудности математического описания поведения битума в широком диапазоне частот и температур [17].

Оценка сложности термогеологического поведения материала проводится при измерении в области линейной вязкоупругости комплексного модуля (G^*) в некотором частотном диапазоне при нескольких температурах. Затем, в предположении, что материал термогеологически простой, т.е. подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции (TBC или TTS), строится эталонная, или основная (master), кривая $G^*(\omega_c)$. Для математического описания таких кривых предлагается несколько моделей [18]. Для средних температур широко используют модель Кристенсена–Андерсона (Christensen–Anderson, CA-модель) [19]:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + (\omega_c / \omega)^{\log 2 / R} \right]^{-R / \log 2} \quad (1)$$

где G^* – комплексный модуль (Па) при частоте ω (рад/с); G_g – модуль стеклования; ω_c – частота кроссовера, соответствующая значению фазового угла (δ) 45° при равенстве модуля упругости (G') и модуля потерь (G''); R – реологический индекс, определяемый как разница между модулем стеклования (G_g) и комплексным модулем (G^*) при ω_c . Считается, что реологический индекс (R) прямо пропорционален ширине спектра релаксации и указывает на реологический тип битума. G_g при сдвиге обычно принимается равным 1 ГПа.

Цель работы – оценка сложности термогеологического поведения российских битумов различных производителей, для которых характерно достаточно большое содержание предельных углеводородов. Учитывая то, что за время, прошедшее после разработки CA-модели, техноло-

гия нефтепереработки как в мире, так и в России претерпела значительные изменения, авторы ставили перед собой задачу оценить наличие взаимосвязи между структурными параметрами битумов различного группового состава, параметрами CA-модели – частотой кроссовера (ω_c) и реологическим индексом (R) – и реологическими параметрами, используемыми при оценке стойкости материала к усталостному растрескиванию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе было исследовано восемь нефтяных дорожных битумов российского производства. Основные характеристики битумов представлены в табл. 1, где они расположены в порядке возрастания пенетрации в направлении слева направо.

Четыре битума (B, D, E и F) были дополнительно подвергнуты процедурам RTFO- (ГОСТ 33140-2014) и PAV-старения (ГОСТ Р 58400.5-2019). За счет этого общее количество исследованных образцов увеличилось до 16. Для маркировки старения в дальнейшем использованы индексы: 1 – для несостаренных, 2 – для RTFO- и 3 – для PAV-состаренных образцов.

Реологические исследования образцов выполняли на реометре динамического сдвига MCR 702e фирмы Anton Paar (Австрия) методом частотной развертки двумя способами:

1) последовательные испытания одного образца при температурах 30, 20, 10, 0 и -10°C с терmostатированием при каждой температуре в течение 10 мин при деформации $\gamma = 0,05\%$ и частоте $\omega = 0,1\text{--}100$ рад/с;

Таблица 1. Физико-механические свойства различных битумов

Шифр образца	A	B	C	D	E	F	G	H
P_{25} , 0,1 мм*	60	67	74	75	90	103	110	115
$T_{\text{киш}}$, $^\circ\text{C}$ *	48	47	49	48	53	43	44	45
T_{xp} , $^\circ\text{C}$ *	-18	-18	-22	-29	-29	-9	-25	-23
D_0 , см*	6	0,5	3,7	4	4,3	0,5	5,2	5,2

* P_{25} – глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C ; $T_{\text{киш}}$ – температура размягчения по кольцу и шару; T_{xp} – температура хрупкости по Фраасу; D_0 – растяжимость при 0°C .

2) по протоколу первой части усталостного теста линейной амплитудной развертки (LAS) [20] ($\omega = 0,2\text{--}30$ Гц; деформация 0,1%) не менее, чем при пяти температурах с шагом не более 10°C при температурах выше 19°C и с шагом 3°C при температурах ниже 19°C. Для каждой температуры использовали новый образец. Время термостатирования при температуре испытаний составляло 10 мин. Общей для всех образцов была температура 10°C.

Для проведения реологических испытаний образцы предварительно разогревали в термошкафу в течение 8 мин для снятия стерического отверждения (несостаренные – при 155–160°C, состаренные – при 165–170°C), разливали в силиконовые формы и оставляли на 24 ч. Далее выполняли испытания с использованием параллельных пластин диаметром 8 мм. Укладку образцов в реометр и их обрезку проводили при температуре 58°C. Измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм.

На основе вариантов 1- и 2-х испытаний частотной развертки выполняли оценку сложности термореологического поведения образцов, анализируя графики Cole–Cole – зависимости модуля потерь (G'') от модуля накопления (G') и графики Van Gorp–Palmen – зависимости фазового угла (δ) от логарифма комплексного модуля (G^*).

На основе варианта 1-х испытаний частотной развертки выполняли построение основных кривых (Master Curve) комплексного модуля (G^*), используя программное обеспечение RheoPlus фирмы Anton Paar. В качестве опорной (reference) температуры принимали 10°C.

На основе варианта 2-х испытаний частотной развертки выполняли построение Master Curve комплексного модуля (G^*), для чего экспериментальные кривые $\lg G^*(\lg \omega)$ сдвигали вручную, определяя горизонтальные коэффициенты сдвига (horizontal shift-factor) α_T , используя частоту 2 Гц. В соответствии с [20] определяли параметр m как угол наклона кривой зависимости логарифма модуля накопления (G') от логарифма частоты (ω).

Далее строили Master Curve G' и Master Curve G'' с использованием значений горизонтальных коэффициентов сдвига α_T , определенных при построении Master Curve комплексного модуля,

и по их пересечению определяли параметр ω_c в модели Кристенсена–Андерсона (СА-модель).

Для всех образцов был определен групповой химический состав в соответствии с методикой измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением с использованием хроматографа «Градиент-М» (ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»). В процессе испытаний происходило ступенчатое градиентно-вытеснительное разделение битума на 7 групп (в т.ч. парафино-наftenовые, легкие ароматические, средние ароматические, тяжелые ароматические, смолы I, смолы II, асфальтены) с последующей их регистрацией детектором по теплопроводности.

Отметим, что для описания принципиального подхода к делению битума на 4 фракции используется термин SARA, являющийся аббревиатурой первых букв названий фракций. Традиционно групповой углеводородный состав определяют в соответствии со стандартными и исследовательскими хроматографическими методиками, существенно различающимися между собой, поэтому аналитические результаты, полученные с помощью разных подходов, могут отличаться [21–22]. Разработан ряд процедур для идентификации и измерения фракций SARA, например гравиметрическая адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (TLC-FID), высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC), автоматизированный определитель асфальтенов в сочетании с разделением насыщенных соединений, ароматических соединений и смол (SAR-AD), многомерная высокоэффективная жидкостная хроматография (AMD-HPLC) [23].

Результаты определения с использованием хроматографа «Градиент-М» содержания парафино-наftenовых углеводородов (saturates, S), ароматических углеводородов (aromatics, Ar), смол (resins, R), и асфальтенов (asphaltene, As), а также результаты расчета структурных параметров: коллоидный индекс Гестеля (Gaestel Colloidal Index, CI_G) [24], также называемый индексом коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index), определенный как $CI_G = (S + As)/(R + Ar)$, и асфальтеновый индекс (Asphaltene Index, AI), определенный как $AI = (As + R)/(S + Ar)$, приведены в табл. 2. При этом содержа-

Таблица 2. Групповой химический состав и структурные параметры исследованных образцов

Шифр образца	Групповой химический состав				Структурные параметры	
	S	Ar	R	As	коллоидный индекс Гестеля (CI_G)	асфальтеновый индекс (AI)
					As + S/Ar + R	As + R/S + Ar
A-1	19,0	33,2	32,2	15,6	0,53	0,91
B-1	17,9	71,5	5,2	5,4	0,30	0,12
B-2	17,4	68,1	7,2	7,3	0,33	0,17
B-3	17,0	65,0	7,3	10,7	0,38	0,22
C-1	14,7	32,3	30,0	23,0	0,61	1,13
D-1	17,0	58,3	5,4	19,3	0,57	0,33
D-2	17,3	57,5	6,0	19,2	0,57	0,34
D-3	16,9	52,9	6,9	23,3	0,67	0,43
E-1	21,2	56,9	2,9	19,0	0,67	0,28
E-2	21,9	55,0	2,4	20,7	0,74	0,3
E-3	20,7	49,1	5,9	24,3	0,82	0,43
F-1	10,9	75,5	6,1	7,5	0,23	0,16
F-2	10,0	74,4	6,6	9,0	0,24	0,18
F-3	9,1	67,8	8,7	14,4	0,31	0,3
G-1	23,0	35,0	26,5	15,5	0,63	0,73
H-1	16,3	39,8	28,1	15,8	0,47	0,78

ние ароматики и смол является суммарным, полученным сложением трех фракций ароматики и двух фракций смол.

Диапазон значений коллоидного индекса Гестеля (CI_G) исследованных образцов составил 0,23–0,82. Учитывая отсутствие резких скачков изменения CI_G , этот структурный параметр при дальнейшем рассмотрении был выбран в качестве базового для характеристики исследованных образцов. Можно отметить основную тенденцию к росту CI_G по мере старения образцов. Также можно отметить различие в ранжировании образцов: по CI_G и по AI (см. рис. Д1), по CI_G и по пенетрации несостаренных образцов (см. табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из целей анализа экспериментальных данных частотной развертки – оценка сложности термореологического поведения образцов. Проблема российских битумов и отличие их

от многих зарубежных состоит в том, что в них содержится большой процент кристаллизующихся в области средних температур насыщенных углеводородов, и из-за мультимолекулярной структуры битумов все переходы занимают достаточно широкую область температур. В этом случае может не соблюдаться принцип температурно-временной суперпозиции. Гладкость основной кривой, полученной путем горизонтального сдвига зависимостей комплексного модуля от частоты при разных температурах, еще не дает возможность судить о применимости для этого материала принципа температурно-временной суперпозиции. Оценка термореологической сложности поведения битума может быть сделана на основе графиков, построенных по данным частотной развертки при разных температурах: графика Cole–Cole – зависимости модуля потерь (G'') от модуля упругости (G') и Black diagram – зависимость логарифма комплексного модуля (G^*) от фазового угла (δ) или графика Van Gorp–Palmen (зависимости δ от $\lg G^*$). Для термореологически простых материалов эти

графики не имеют разрывов, что в других случаях указывает на термомеханическую сложность и несоблюдение принципа температурно-временной суперпозиции [25], связанное с плавлением (кристаллизацией) и/или стеклованием некоторых SARA-фракций [14–16, 26–27].

На рис. 1а и 1б для образцов с крайними значениями CI_G – E-3 ($\text{CI}_G = 0,82$) и F-1 ($\text{CI}_G = 0,23$) приведены графики Cole–Cole, построенные на основе данных испытаний по первому способу частотной развертки, выполненной в диапазоне 30– -10°C с шагом в 10°C с использованием одного образца для всех температур испытаний. Как можно видеть, зависимости G'' от G' , полученные при разных температурах, хорошо совме-

щаются, формируя непрерывные кривые. Также хорошее совмещение было получено для всех несостаренных и состаренных образцов, приведенных в табл. 2. При анализе рис. 1б можно отметить плато при температуре -10°C , что может быть связано с процессом низкотемпературного стеклования образца F-1 с учетом того, что температура хрупкости по Фраасу данного образца составляет -9°C (см. табл. 1).

Далее для тех же образцов были построены графики Van Garp–Palmen (см. рис. 1в и 1г). Как можно видеть в обоих случаях графики имеют разрывы между кривыми, полученными при разных температурах. Но если для образца E-3 совмещение отсутствует во всем исследованном

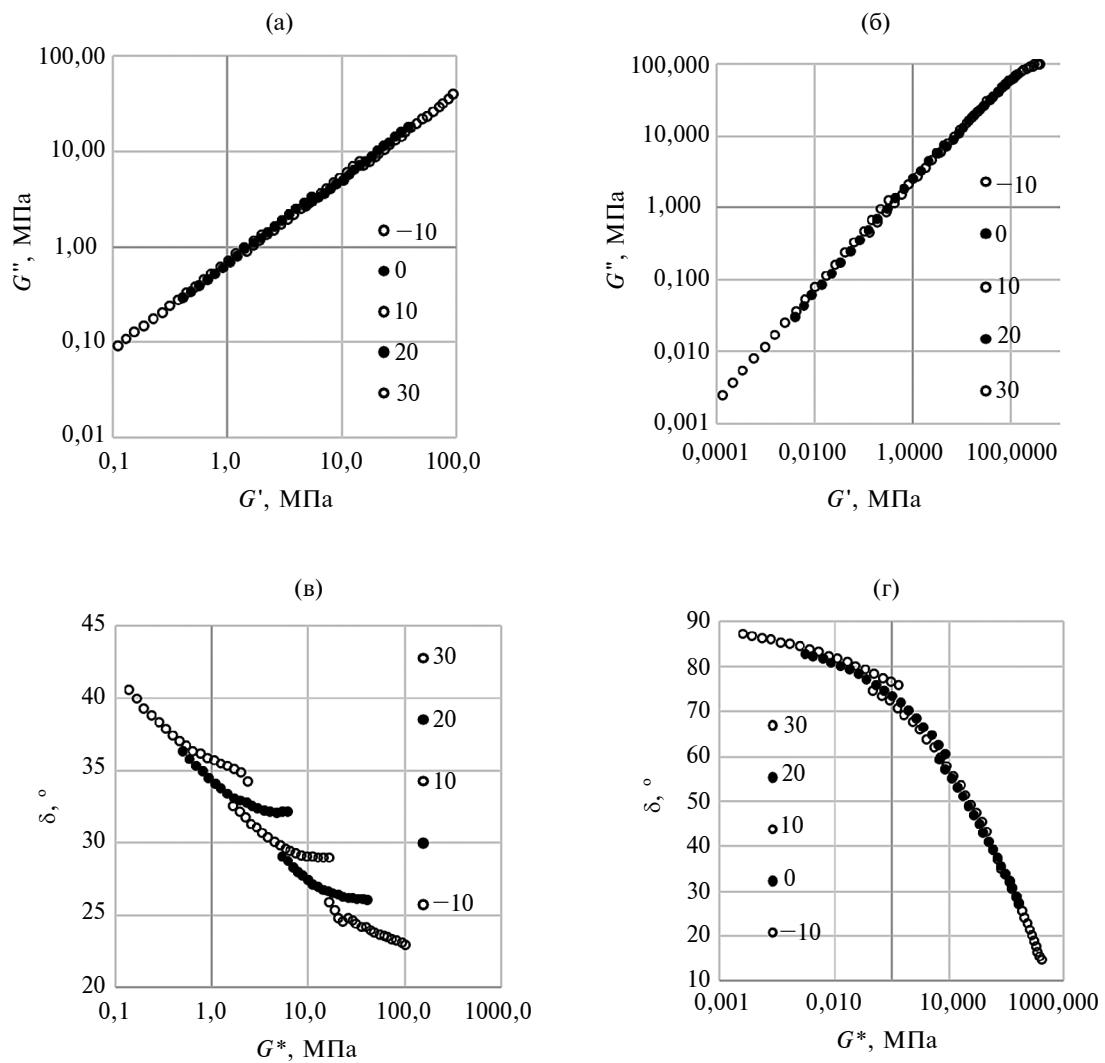


Рис. 1. Графики Cole–Cole при температурах (сверху вниз) 30, 20, 10, 0, -10°C (а, б); графики Van-Garp – Palmen при температурах (сверху вниз) 30, 20, 10, 0, -10°C (в, г) для битума E-3 ($\text{CI}_G = 0,82$) (а, в) и для битума F-1 ($\text{CI}_G = 0,23$) (б, г).

температурном интервале, то для образца F-1 в области температур 20–10°C кривые совмещаются достаточно хорошо. Графики Van-Garp-Palmen остальных образцов занимали промежуточное положение между двумя рассмотренными случаями.

Чтобы обеспечить одинаковую термоисторию образцов для каждого испытания, а также за счет меньшего шага уточнить температуру, ниже которой соблюдается принцип температурно-временной суперпозиции, было принято решение провести испытания частотной развертки вторым способом, т.е. по протоколу первой части теста линейной амплитудной развертки (LAS) [20], используя шаг 3°C при испытаниях ниже температуры 19°C и новый образец для каждой температуры. Общей для всех образцов была температура испытаний 10°C.

Было отмечено, что и в данном варианте частотной развертки вплоть до -8°C можно говорить о сложном термореологическом поведении образца E-3 ($CI_G = 0,82$) (см. рис. D2a). RTFO-состаренный и несостаренный образцы того же битума (E-2 ($CI_G = 0,74$); E-1 ($CI_G = 0,67$), были испытаны до -11°C и также продемонстрировали сложное термореологическое поведение.

Простое термореологическое поведение было отмечено для образцов: D-3 ($CI_G = 0,67$) при температурах ниже 1°C; G-1 ($CI_G = 0,63$), C-1 ($CI_G = 0,61$), D-2 ($CI_G = 0,57$) и D-1 ($CI_G = 0,57$) – ниже 4°C; A-1 ($CI_G = 0,53$) и H-1

($CI_G = 0,47$) (см. рис. D2b) при температурах ниже 13°C; B-3 ($CI_G = 0,38$), B-2 ($CI_G = 0,33$) – ниже 16°C; F-3 ($CI_G = 0,31$), B-1 ($CI_G = 0,3$) – ниже 22°C; F-2 ($CI_G = 0,24$) и F-1 ($CI_G = 0,23$) – ниже 19°C. При этом уменьшение коллоидного индекса Гестеля сдвигает температурную границу, разделяющую сложное и простое термореологическое поведение, в сторону более высоких температур.

Вместе с тем не удалось проследить связь температурной границы соблюдения принципа температурно-временной суперпозиции с групповым химическим составом образцов, что не удивительно, поскольку SARA-анализ не разделяет парафино-нафтеновые фракции с различной химической структурой (алканы или циклоалканы) и/или с разной длиной цепи, кристаллизация которых происходит в разных температурных областях [14, 17, 28–29].

На рис. 2 на примере трех образцов, различающихся значениями коллоидного индекса Гестеля: H-1 ($CI_G = 0,47$), F-1 ($CI_G = 0,23$), E-3 ($CI_G = 0,82$), для опорной (reference) температуры 10°C представлены графики экспериментальных и расчетных (по CA-модели) значений комплексного модуля (G^*). Для образца H-1 ($CI_G = 0,47$) (рис. 2a) можно отметить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Также хорошая сходимость экспериментальных и расчетных значений G^* при опорной температуре 10°C наблюдалась при значениях CI_G от 0,67 до 0,35.

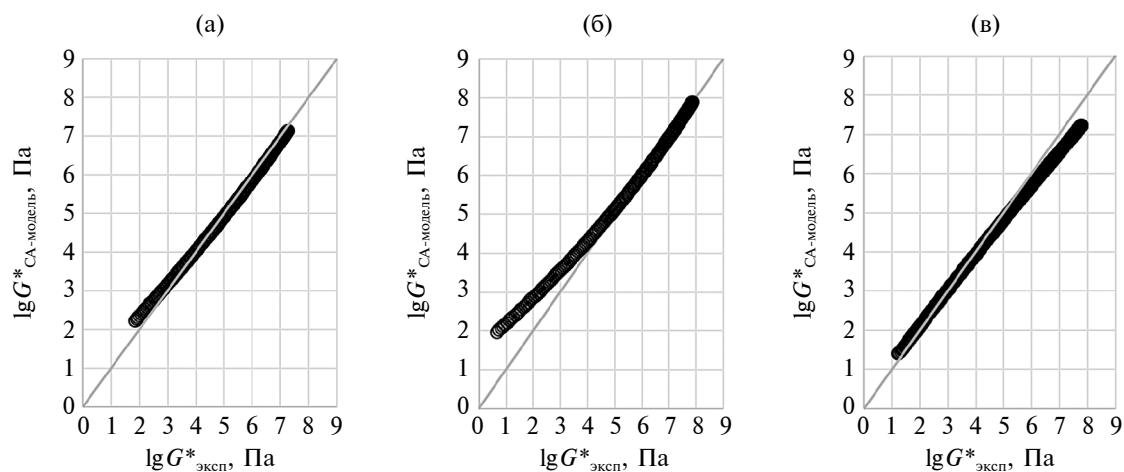


Рис. 2. Соответствие экспериментальных (Master Curve) (черный круг) и рассчитанных по модели Кристенсена–Андерсона (CA-модель) (серая кривая) значений комплексного модуля (G^*) для опорной (reference) температуры 10°C: (а) для образца H-1 ($CI_G = 0,47$); (б) для образца F-1 ($CI_G = 0,23$); (в) для образца E-3 ($CI_G = 0,82$).

В ряде случаев расчетные значения G^* демонстрировали отклонение от экспериментальных данных. Некоторое завышение расчетных значений G^* наблюдали при малых частотах (высоких температурах) для образцов с $CI_G < 0,35$ (см. рис. 2б), демонстрировавших простое термореологическое поведение при 10°C. Занижение расчетных значений G^* отмечалось для образцов с $CI_G > 0,67$ (см. рис. 2в) для образцов, демонстрировавших сложное термореологическое поведение при 10°C.

Анализ параметров СА-модели всех исследованных образцов при опорной температуре 10°C (см. табл. Д1) подтверждает, что старение приводит к уменьшению частоты кроссовера (ω_c) и, следовательно, к увеличению R (см. табл. Д1). Для частоты ω_c при 10°C не удалось найти удовлетворительной корреляции ни с одним структурным параметром ($R^2 < 0,3$).

В то же время для комплексного модуля при ω_c наблюдаем аппроксимацию с коллоидным индексом Гестеля (CI_G) при рассмотрении всего массива образцов в виде экспоненциальной функции с $R^2 = 0,86$ (рис. 3а). Однако при перестроении графика в виде зависимости реологического индекса $R = \lg G_g^* - \lg G_{\omega_c}^*$ от CI_G (рис. 3б) можно считать, что для двух групп образцов (проявляющих термореологически простое и термореологически сложное поведение при 10°C) налаживается достаточно неплохая корреляция в виде линейных функций.

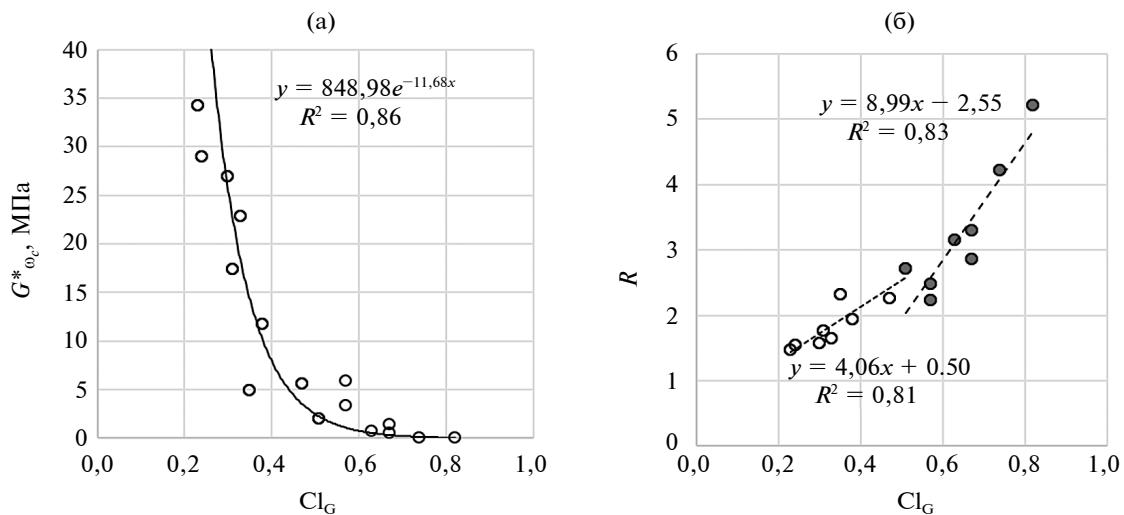


Рис. 3. Зависимость комплексного модуля при частоте кроссовера ($G^*\omega_c$) от коллоидного индекса Гестеля (CI_G): (а) для всего массива образцов; (б) зависимость реологического индекса (R) от коллоидного индекса Гестеля (CI_G) для образцов, проявляющих термореологически простое (белый круг) и термореологически сложное поведение (черный круг).

Особый интерес представило исследование связи между структурными параметрами исследованных битумов и параметром B , который при определении усталостной долговечности дорожного покрытия в результате накопления повреждений при циклических нагрузках с определенной деформацией характеризует запас прочности материала – уравнение (2) [30]:

$$N_f = A \times (\gamma_{\max})^{-B}. \quad (2)$$

Теория Шапери (Schapery) [31] полагает постоянный рост возникающих дефектов от начальной ненарушенной структуры вязкоупругого материала при циклических нагрузках, определяемый зависимостью модуля релаксации от времени. Выражение этого запаса прочности через параметр m наклон (slope) кривой зависимости логарифма модуля упругости (G') от логарифма частоты (ω) в виде уравнений, применяемых для битума (3) или для асфальтобетона и битума (4):

$$B = 2 \left(1 + \frac{1}{m} \right), \quad (3)$$

$$B = \frac{2}{m}, \quad (4)$$

подробно рассмотрено в работе [32].

Из данных частотной развертки при разных температурах был определен реологический параметр m , как наклон кривой $\lg G'$ ($\lg \omega$) в соот-

ветствии с [20], а также зависимость параметра m от обратной температуры испытаний ($1/T$) (см. рис. Д3). Для всех образцов была отмечена линейная зависимость m от $1/T$ с коэффициентом корреляции больше 0,9. Принимая во внимание то, что параметр m связан с неразрушенной структурой образца, наклон кривой $m(1/T)$ можно считать пропорциональным энергии активации процесса нарастания дефектов в исследованном температурном интервале при циклической нагрузке.

Наклон кривой $m(1/T)$, как можно видеть из рис. 4, имеет хорошую корреляцию с CI_G ($R^2=0,9328$) и с содержанием асфальтенов ($R^2=0,8087$) и отсутствие корреляции с содержанием парафино-нафтеновых углеводородов ($R^2<0,2$) (график не приводится). Это позволяет предположить, что рост дефектов структуры при циклической нагрузке образцов в исследованном температурном интервале определяется дефектами сборки жестких компонентов битума (As и S) в Peri phase.

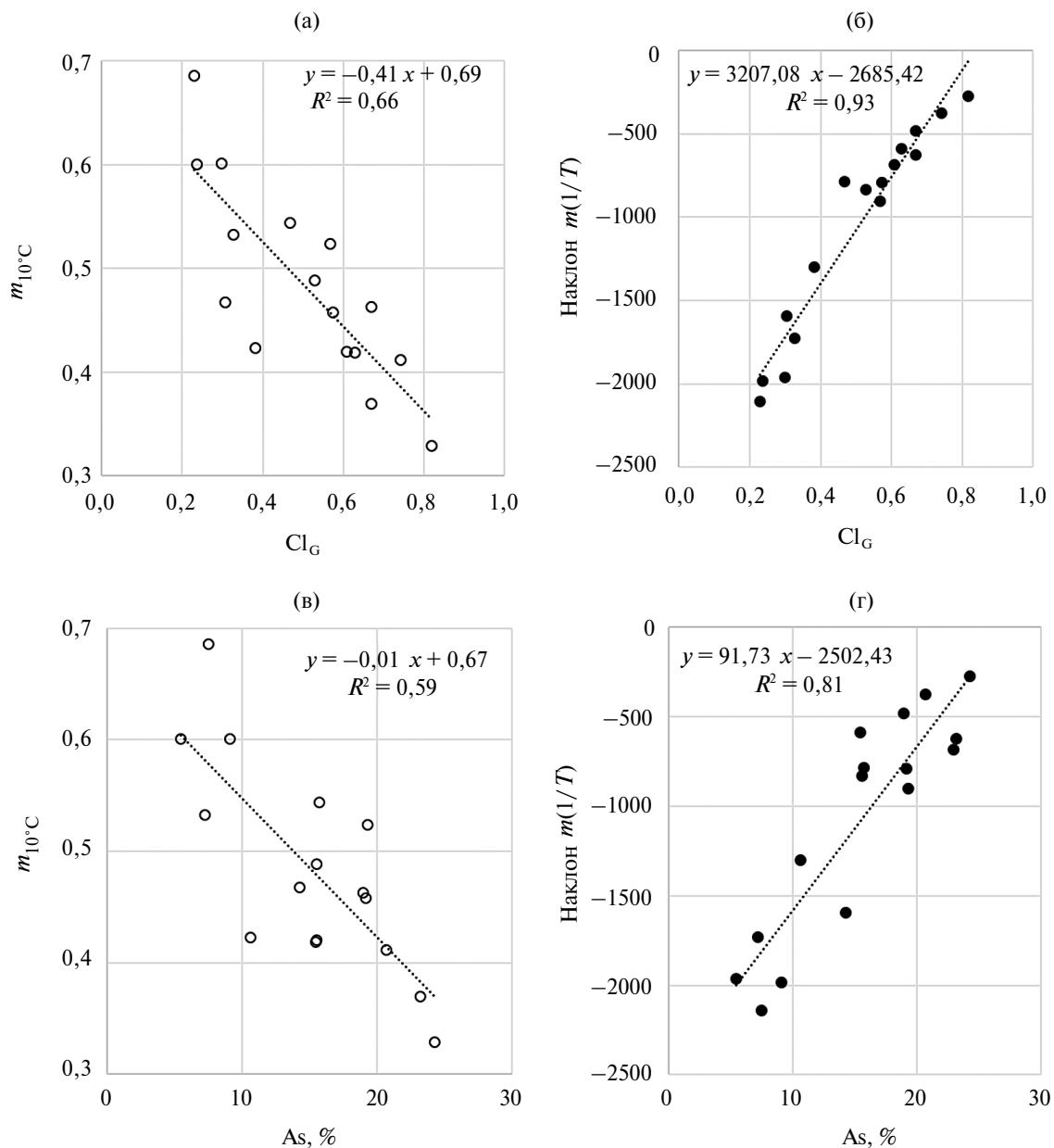


Рис. 4. Зависимости значений параметра m при 10°C (а, в) и наклона кривой параметра m от обратной температуры ($1/T$) (б, г) от коллоидного индекса Гестеля (а, б) и от содержания асфальтенов (As) (в, г).

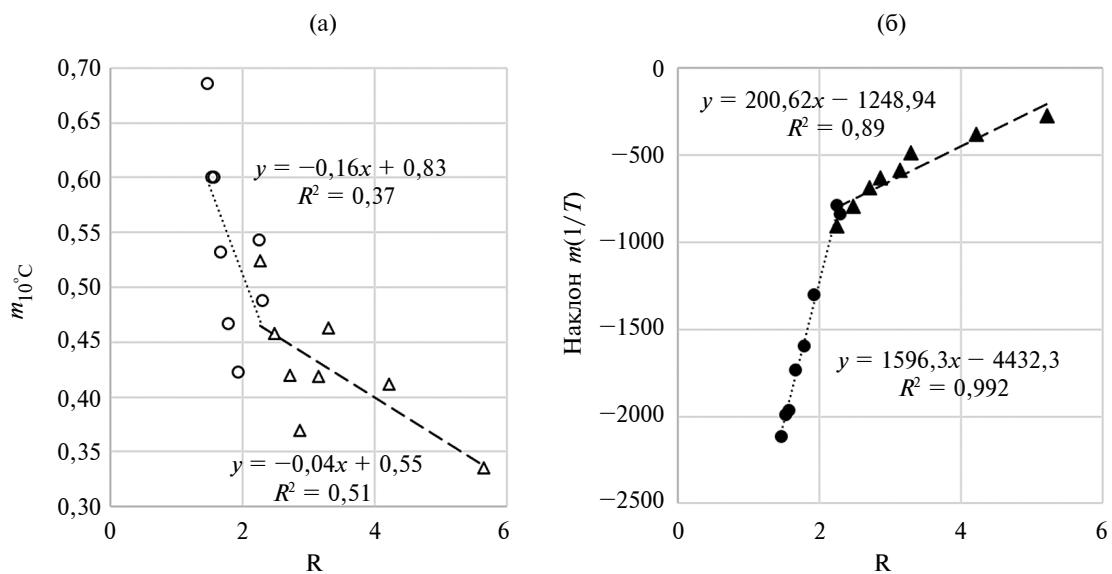


Рис. 5. Зависимости от реологического индекса (R): наклона кривой m от обратной температуры ($1/T$) (а); наклон параметра m при 10°C (б) для образцов, проявляющих термопрологически простое (круг) и термопрологически сложное (треугольник) поведение.

Вместе с тем параметры m , $1/m$ и $1+1/m$ (последние два используются в формулах (3) и (4)) не показали хорошей корреляции ни с групповым химическим составом, ни со структурными параметрами (см. рис. 4а и 4в для параметра m , остальные рисунки не приводятся), ни с реологическим индексом (R) исследованных битумов, определенным по СА-модели – во всех случаях $R^2 < 0,67$ (рисунки не приводятся). Так же для параметров наклон кривой $1/m$ от $1/T$ и наклон кривой $1+1/m$ от $1/T$ отсутствует корреляция с групповым химическим составом, структурными параметрами и реологическим индексом – во всех случаях $R^2 < 0,24$ (рисунки не приводятся).

В то же время параметр наклона кривой $m(1/T)$ имеет хорошую корреляцию с CI_G ($R^2 = 0,93$) и с содержанием асфальтенов ($R^2 = 0,81$). Зависимость наклона $m(1/T)$ от реологического индекса (R) можно аппроксимировать полиномиальным уравнением 4-й степени с корреляцией $R^2 = 0,99$, но из соображений, что температурная чувствительность параметра m от структуры образца должна коррелировать с этой структурой, она может быть представлена двумя прямыми: для образцов, проявляющих простое и сложное термопрологическое поведение (рис. 5а). Для сравнения на рис. 5б приведена зависимость m от R при опорной температуре 10°C , которая отражает только тенденцию к наличию двух прямых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для шестнадцати исследованных образцов битума (в т.ч. 8 несостаренных, 4 RTFO- и 4 PAV-состаренных) с коллоидным индексом Гестеля (CI_G) от 0,23 до 0,82 проанализирована связь реологического параметра m , определенного из данных частотной развертки как наклон кривой $\lg G'$ ($\lg \omega$), со структурными параметрами (CI_G и асфальтеновым индексом), групповым химическим составом и параметрами СА-модели – частотой кроссовера (ω_c) и реологическим индексом (R).

Выявлено нарушение принципа температурно-временной суперпозиции для образцов с $\text{CI}_G = 0,82–0,67$ вплоть до $-8…-11^\circ\text{C}$ и показано, что уменьшение коллоидного индекса Гестеля сдвигает температурную границу, разделяющую сложное и простое термопрологическое поведение образцов, в сторону более высоких температур.

Показано, что наклон кривой $m(1/T)$ имеет хорошую корреляцию с коллоидным индексом Гестеля ($R^2 > 0,93$) и с содержанием асфальтенов ($R^2 > 0,8$), а параметр m – плохую ($R^2 > 0,66$). Принимая во внимание то, что параметр m связан с неразрушенной структурой образца, наклон кривой $m(1/T)$ можно рассматривать как величину, пропорциональную энергии активации

процесса нарастания дефектов в исследованном температурном интервале при циклической нагрузке. Это ставит вопрос об обоснованности применения параметра m в виде $1/m$ или $1 + 1/m$ для определения параметра B при расчете усталостной долговечности.

При анализе взаимосвязи наклона кривой $m(1/T)$ и реологического индекса (R) показано, что образцы, проявляющие сложное термомеханическое поведение (несоблюдение принципа температурно-временной суперпозиции), имеют меньшие значения энергии активации процесса нарастания дефектов и большие значения R (более широкий спектр релаксации) по сравнению с образцами, проявляющими простое термомеханическое поведение.

Дальнейшая работа будет направлена на исследование взаимосвязи структурных параметров и параметров усталостной долговечности, получаемых при средних температурах в испытаниях битума методом линейной амплитудной развертки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 125012200641-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дударева Татьяна Владимировна, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9698-8591>, SPIN-код: 3351-9648

Красоткина Ирина Александровна, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1047-079X>, SPIN-код: 2762-5473

Горбатова Виктория Николаевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>, SPIN-код: 6985-5221

Гордеева Ирина Владимировна, и.о. зав. лабораторией, к.т.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>, SPIN-код: 9635-6367

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Porto M., Angelico R., Caputo P., Abe A.A., Teltayev B., Rossi C.O. The Structure of bitumen: conceptual models and experimental evidences // Materials. 2022. V. 15, № 3. ID 905. <https://doi.org/10.3390/ma15030905>*
2. *Hofko B., Eberhardtsteiner L., Füss J., Grothe H., Handke F., Hospodka M., Grossegger D., Nahar S., Schmets A., Skarpas A. Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen // Mater. Struct. 2015. V. 49. P. 829–841. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0541-6>*
3. *Wang J., Wang T., Hou X., Xiao F. Modelling of rheological and chemical properties of asphalt binder considering SARA fraction // Fuel. 2019. V. 238. P. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.126>*
4. *Sultana S., Bhasin A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder // Constr. Build. Mater. 2014. V. 72. P. 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022>*
5. *Soenen H., Redelius P. The effect of aromatic interactions on the elasticity of bituminous binders // Rheol. Acta. 2014. V. 53. P. 741–754. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0792-0>*
6. *Redelius P., Soenen H. Relation between bitumen chemistry and performance // Fuel. 2015. V. 140. P. 34–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.044>*
7. *Fischer H.R., Mookhoek S. A study of the influence of the microstructure of one type of bitumen grade on the performance as a binder // Constr. Build. Mater. 2016. V. 117. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.129>*
8. *Kumar V.K., Rajan N.K., Devi V.V., Kaushik G. Relationship between Gaestel Index and rheology of blended bitumens // AIP Conf. Proc. 2022. V. 2452. ID 020006. <https://doi.org/10.1063/5.0118092>*
9. *Remisova E., Briliak D., Holy M. Evaluation of Thermo-Viscous Properties of Bitumen Concerning the Chemical Composition // Materials. 2023. V. 16. ID 1379. <https://doi.org/10.3390/ma16041379>*
10. *Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Gorbatova V.N., Nikol'skii V.G., Zvereva U.G., Obukhov A.G. Bitumen Resistance to Plastic Deformation at High Temperatures // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63, № 5. P. 518–530. <https://doi.org/10.1134/S0965544123050080>*
11. *Soenen H., Besamusca J., Fischer H.R., Poulikakos L.D., Planche J.-P., Das P.K., Krings N., Grenfell J.R.A., Lu X., Chailleux E. Laboratory investigation of bitumen*

- based on round robin DSC and AFM tests. // Mater. Struct. 2014. V. 47. P. 1205–1220.
<https://doi.org/10.1617/s11527-013-0123-4>
12. Laukkonen O.-V., Soenen H. Rheological characterization of wax modified bituminous binders: Effect of specimen preparation and thermal history // Constr. Build. Maters. 2015. V. 95. P. 269–278.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.065>
 13. Masson J.-F., Leblond V., Margeson J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy // J. Microsc. 2006. V. 221, № 1. P. 17–29.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x>
 14. Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. Wax morphology in bitumen // J. Mater. Sci. 2005. V. 40 P. 1893–1900.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1208-4>
 15. De Moraes M.B., Pereira R.B., Simão R.A., Leite L.F. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen // J. Microsc. 2010. V. 239, № 1. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03354.x>
 16. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганшин М.А., Охомникова Е.С., Фирсин А.А. Особенности формирования коллоидной дисперсной структуры в нефтяном битуме // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78, № 5. С. 650–654.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216050062>
 17. Yousefi A.A. The thermo-rheological behavior of bitumen // Prog. Color, Color. Coat. 2008. V. 1. P. 45–55.
<https://doi.org/10.30509/pccc.2008.75707>
 18. Md. Yusoff N.I., Jakarni F.M., Nguyen V.H., Hainin M.R. Modelling the rheological properties of bituminous binders using mathematical equations // Constr. Build. Maters. 2013. V. 40. P. 174–188.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.105>
 19. Petersen J.C., Robertson R.E., Branthaver J.F., Harsberger P.M., Duvall J.J., Kim S.S., Anderson D.A., Christiansen D.W., Bahia H.U. Binder characterization and evaluation. V. 1 (SHRP-A-367). National Academy of Sciences, Washington, DC, 1994.
 20. Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. AASHTO designation T391-20. Washington, DC, 2021.
 21. Панюкова Д.И., Осипов К., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Сравнение результатов определения группового углеводородного состава нефтяных образцов, полученных с применением различных методик жидкостной адсорбционной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2025. Т. 91, № 1. С. 5–14.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2025-91-1-5-14>
 22. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. Paper presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 2002.
<https://doi.org/10.2118/75228-MS>
 23. Bissada K.K., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) // Organic Geochemistry. 2016. V. 95. P. 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
 24. Gaestel C., Smadja R., Lamminan K.A. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers // Rev. Generale Routes Aérodromes. 1971. V. 466. P. 85–97.
 25. Polacco G., Filippi S. Master curves construction for viscoelastic functions of bituminous materials // Appl. Rheol. 2024. V. 34, № 1. ID 20230117.
<https://doi.org/10.1515/arh-2023-0117>
 26. Masson J.-F., Leblond V., Margeson J., Bundalo-Perc S. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano-and micro-domains by cryogenic AFM and PDM // J. Microsc. 2007. V. 227, № 3. P. 191–202.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2007.01796.x>
 27. Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krassotkina I.A., Nikolskii V.G., Egorov V.M. Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures // Nanotechnol. Constr. 2023. V. 15, № 1. P. 72–83.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
 28. Musser B.J., Kilpatrick P.K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils // Energy Fuels. 1998. V. 12, № 4. P. 715–725.
<https://doi.org/10.1021/ef970206u>
 29. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow // Fuel. 2003. V. 82, № 2. P. 127–135.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00222-3)
 30. Hintz C., Velasquez R., Johnson C., Bahia H. Modification and validation of linear amplitude sweep test for binder fatigue specification // Transportation Research Record (TRR). 2011. V. 2207, № 1. P. 99–106
<https://doi.org/10.3141/2207-13>
 31. Schapery R.A. A theory of mechanical behavior of elastic media with growing damage and other changes in structure // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38, № 2. P. 215–253.
[https://doi.org/10.1016/0022-5096\(90\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(90)90035-3)
 32. Johnson C.M. Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method. PhD Diss. 2010. University of Wisconsin – Madison.
https://uwmarc.wisc.edu/files/linearamplitudesweep/CMJ_PhD_Thesis-100608_Final.pdf
(дата обращения: 17.04.2025)