

ҚАРАҒАНДЫ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ ХАБАРШЫСЫ ВЕСТНИК

КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(78)/2015
Серия ХИМИЯ

Сәуір-мамыр-маусым
30 маусым 2015 ж.
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады
Апрель-май-июнь
30 июня 2015 г.
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП Карагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов,	редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук;
В.П.Мальшев,	д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук;
А.С.Уали,	отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор Ж.Т.Нурмуханова
Техн. редактор В.В.Бутиякин

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова:
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 29.06.2015 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,25 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 242.

Подписано в печать 29.06.2015 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,25 пл. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 242.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2015

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110-Ж от 23.10.2012 г.

А.Н.Дюрягина, Д.Ш.Бакаев, К.А.Островной

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: dootman230@gmail.com)**Исследование влияния модификаторов
на водоотталкивающие свойства битума**

В статье изучено воздействие модификаторов на водоотталкивающие свойства битумных пленок. Выявлено, что значения косинуса краевого угла смачивания минимальны при содержании 1 % полиизобутилена или 0,25 % хлорида кальция. Влияние других модификаторов на гидрофобизацию поверхности битума при равностепенных концентрациях выражено в меньшей степени.

Ключевые слова: битум, полимерные добавки, неорганические аддитивы, полиизобутилен, полистирол, хлорид кальция, хлорид натрия, хлорид железа, смачивание, краевой угол.

Низкое качество дорожных битумов является одной из главных причин преждевременного разрушения дорожных асфальтобетонных покрытий. Это приводит к неоправданно высоким затратам на ремонты, а следовательно, сдерживает развитие сети автомобильных дорог в Казахстане с твердым покрытием.

Как свидетельствует мировой опыт [1–3], технологии производства асфальтобетонных покрытий, применение модифицирующих добавок могут принципиально изменить качество автомобильных дорог.

Тонкое регулирование поверхностных свойств битума модифицирующими добавками может обеспечить ему водоотталкивающие свойства, что будет оказывать сопротивление отслаивающему действию воды, резкому перепаду температур в течение всего срока службы дорожного покрытия [4].

Существует множество различных типов добавок, но чаще всего в качестве модификаторов применяют катионные поверхностно-активные вещества, линейные и разветвленные полимеры, а также неорганические соли, синтетические или природные олигомеры [5].

Несмотря на такой широкий спектр используемых синтетических веществ, в Казахстане практически отсутствуют лаборатории и заводы, производящие в промышленном масштабе модифицирующие добавки. Поэтому создание отечественных модификаторов актуально, необходимо и стратегически важно.

Объекты и методы исследования

При проведении исследования использовали:

1. Битум марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245–90).

Битумы представляют собой сложную смесь углеводородов и гетеропроизводных соединений (табл.) самого разнообразного строения [6]. Температура размягчения 85 °С, температура вспышки 280 °С.

Т а б л и ц а**Элементный состав битума**

Элемент	C	H	O	S	N	V	Ni	Fe	Ca
% по массе	80–85	8–12,5	0,2–4	0,5–10	0,2–0,4	0,22	0,115	0,110	0,054

Исследования битумов физико-химическими и электрохимическими методами, а также методом рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, ЯМР, ЭПР, ЭСХА и т.п. позволили установить, что они содержат значительное количество ПАВ, имеют мицеллярную структуру (ядро — асфальтены, оболочка — смолы, среда — масло) со сложными межмолекулярными и межфазовыми взаимодействиями [7]. Структурной единицей смолисто-асфальтеновых веществ являются конденсированные бензольные кольца с гетероатомами (азот, кислород, сера), образующие плоскую геометрическую фигуру с боковыми заместителями в виде алкильных цепей и нафтеновых колец. Располага-

ясь параллельно друг другу, такие структуры образуют микроассоциаты (пачки, микромицеллы, глобулы), отделенные масляной прослойкой друг от друга (рис. 1) [8].

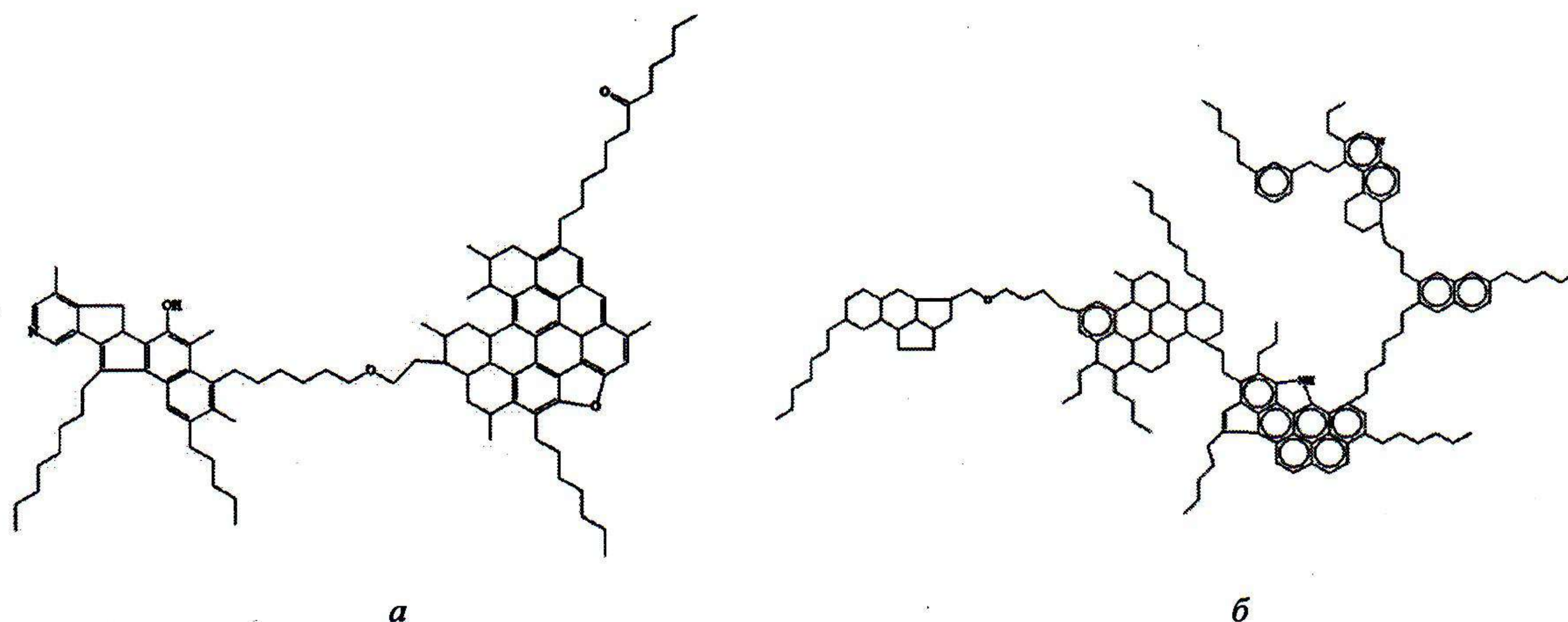


Рисунок 1. Пространственные структуры молекул смол (а) и асфальтенов (б) [9]

2. Модификаторы:

Органические аддитивы:

– полиизобутилен (ПИБ) (рис. 2) в составе отработанной герметизирующей жидкости АГ-4И (ТУ 2602592–83). Температура вспышки не менее 150 °С. Температура стеклования 70 °С. Состав однородный, без комков и сгустков. Плотность при 20 °С не более 900 кг/м³, содержание механических примесей 0,2 %. Растворим в ароматических, алифатических углеводородах, сложных эфирах, жирах, нерастворим в воде;

– полистирол (ПС) (рис. 3) (ТУ 2244–005–86901126–2012). Температура вспышки не менее 310 °С. Температура стеклования 100 °С. Гранулированный состав. Плотность при 20 °С 1060 кг/м³. Насыпная плотность гранул 550–560 кг/м³. Растворим в собственном мономере, ароматических углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах.

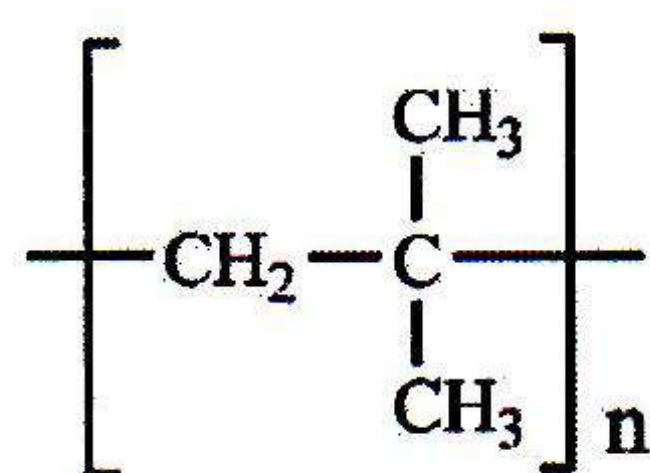


Рисунок 2. Полиизобутилен

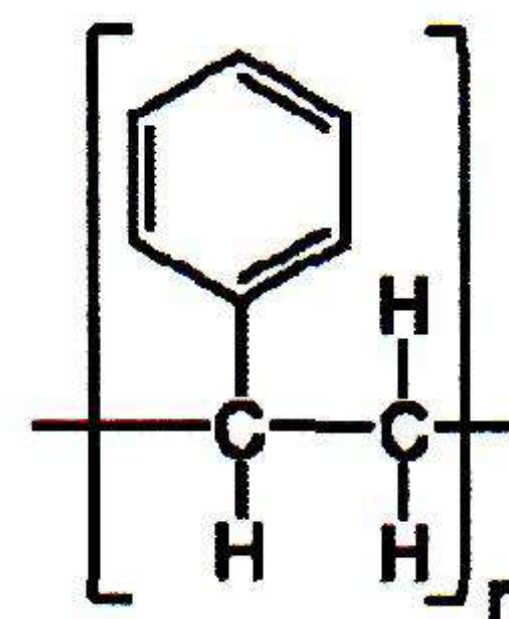


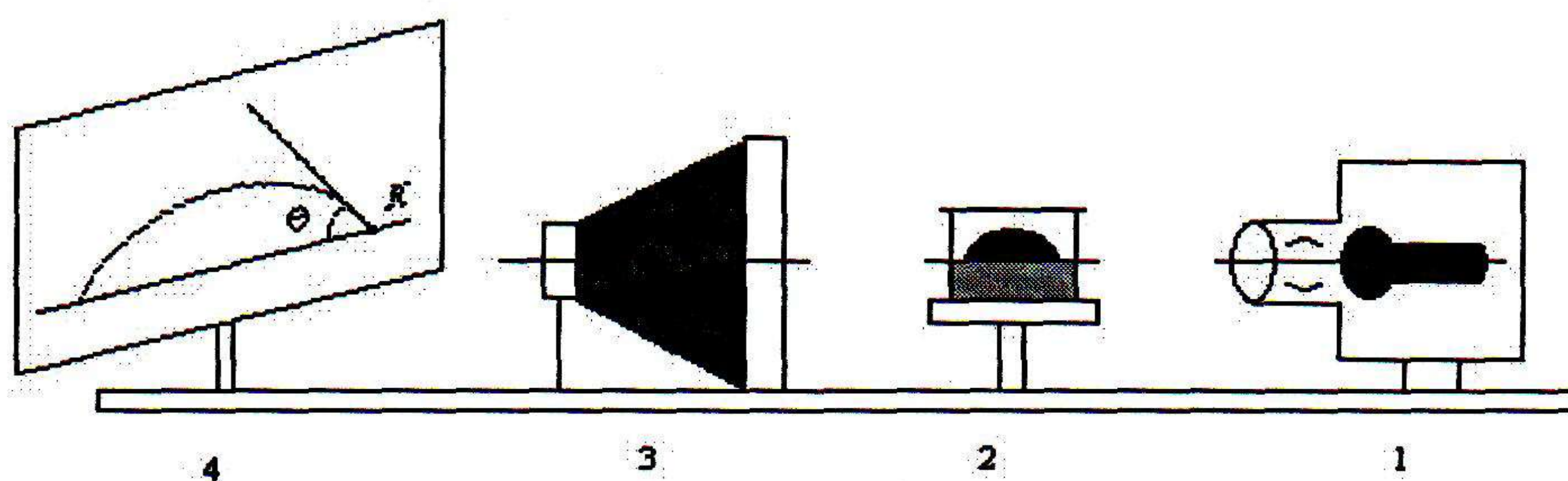
Рисунок 3. Полистирол

Неорганические аддитивы:

- хлорид натрия (ГОСТ 4233–77), $T_{\text{пл}}=801$ °С;
- хлорид кальция (ТУ 6–09–5077–87), $T_{\text{пл}}=306$ °С;
- хлорид железа (III) (ГОСТ 4147–74); $T_{\text{пл}}=772$ °С.

Исследовали влияние модифицирующих добавок на смачиваемость водой битумной поверхности. Содержание аддитивов в битумных композициях варьировали $C_{\text{аддитивов}} = 0 \div 4$ %.

Измерения краевых углов смачивания (θ) водой поверхности битума осуществляли по методу лежащей капли (рис. 4) [10]. Качество поверхности битума, который наносили на предметное стекло методом налива, оценивали по параметру шероховатости (R_z) с применением компьютерно-оптического метода (на базе микроскопа МИС-11). Образцы с параметром шероховатости 1,8–2 мкм отбраковывали.



1 — источник света; 2 — испытываемая поверхность; 3 — увеличитель; 4 — экран

Рисунок 4. Схема установки для определения краевого угла

По контуру зафиксированного изображения капли воды (в области её контакта с поверхностью битума) определяли высоту h и диаметр d (рис. 5).

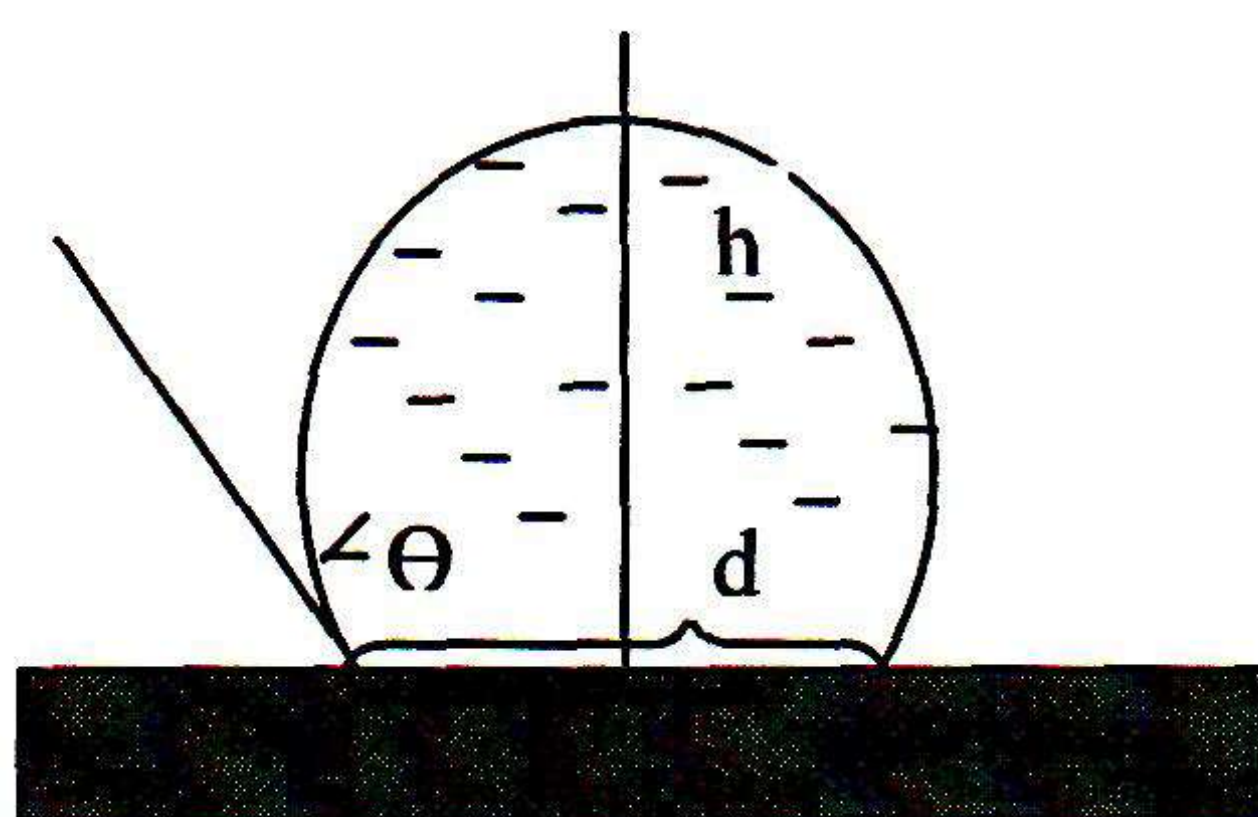


Рисунок 5. Проекция капли на экране

Краевой угол смачивания рассчитывали, усредняя результаты параллельных (не менее 5) измерений, по формуле

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Анализ и обсуждение результатов

Особенности изменения смачиваемости водой поверхности битума при введении двух разновидностей термопластичных полимеров наглядно отражают различающиеся по интенсивности и вектору экстремумы на зависимостях, представленных на рисунке 6.

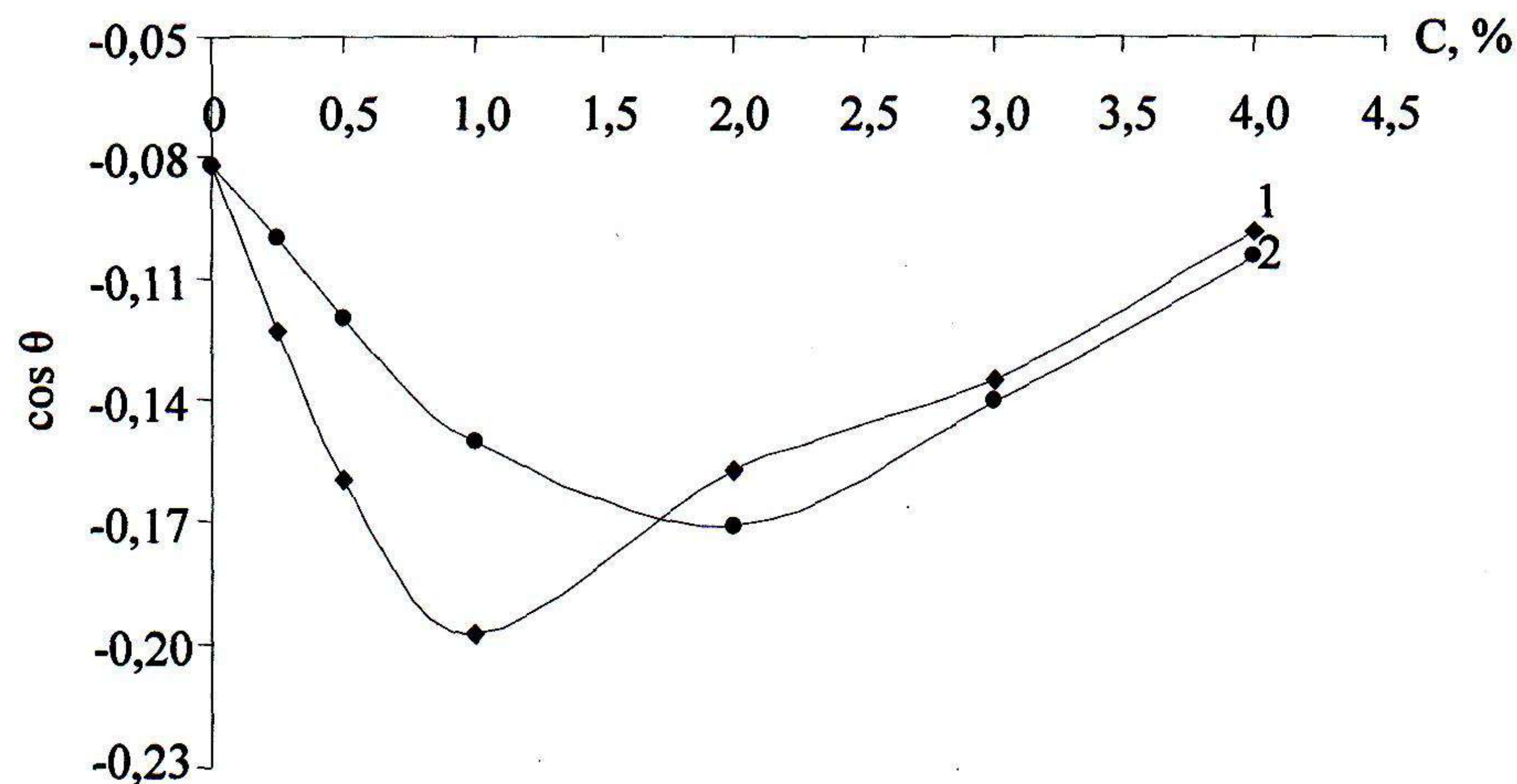


Рисунок 6. Зависимость косинуса угла θ от концентраций полиизобутилена (1) и полистирола (2) в битумных системах

Первый экстремум, направленный в область отрицательных значений косинуса краевого угла смачивания θ (рис. 6, 1), демонстрирует усиление гидрофобизации твердой поверхности при увеличении концентрации полиизобутилена в системе вплоть до 1 % ($\cos\theta$ уменьшился в 2,5 раза и составил $-0,20$). Восходящий участок изотермы смачивания показывает противоположную тенденцию — ослабление водовытесняющих свойств при большем содержании ПИБ ($C > 1\%$) в битуме. Последнее сопровождалось увеличением показателя смачивания до значения $\cos\theta = -0,01$ (при $C_{\text{ПИБ}} = 4\%$).

В присутствии полистирола (рис. 6, 2) наблюдается меньшая интенсивность гидрофобизации ($\cos\theta$ уменьшился не более, чем в 2,0 раза) и одновременно более широкий концентрационный участок экстремума (от 1,5 до 2,5 %).

С целью выяснения возможности достижения синергетического эффекта провели дополнительную серию опытов с битумными системами, в которые вводили оба полимера одновременно. Полученные результаты показывают (рис. 7), что при совместном содержании полистирола (1 %) и полиизобутилена (1 %) гидрофобность уменьшается в сравнении с битумной системой, содержащей 2 % полистирола, т.е. синергизма нет.

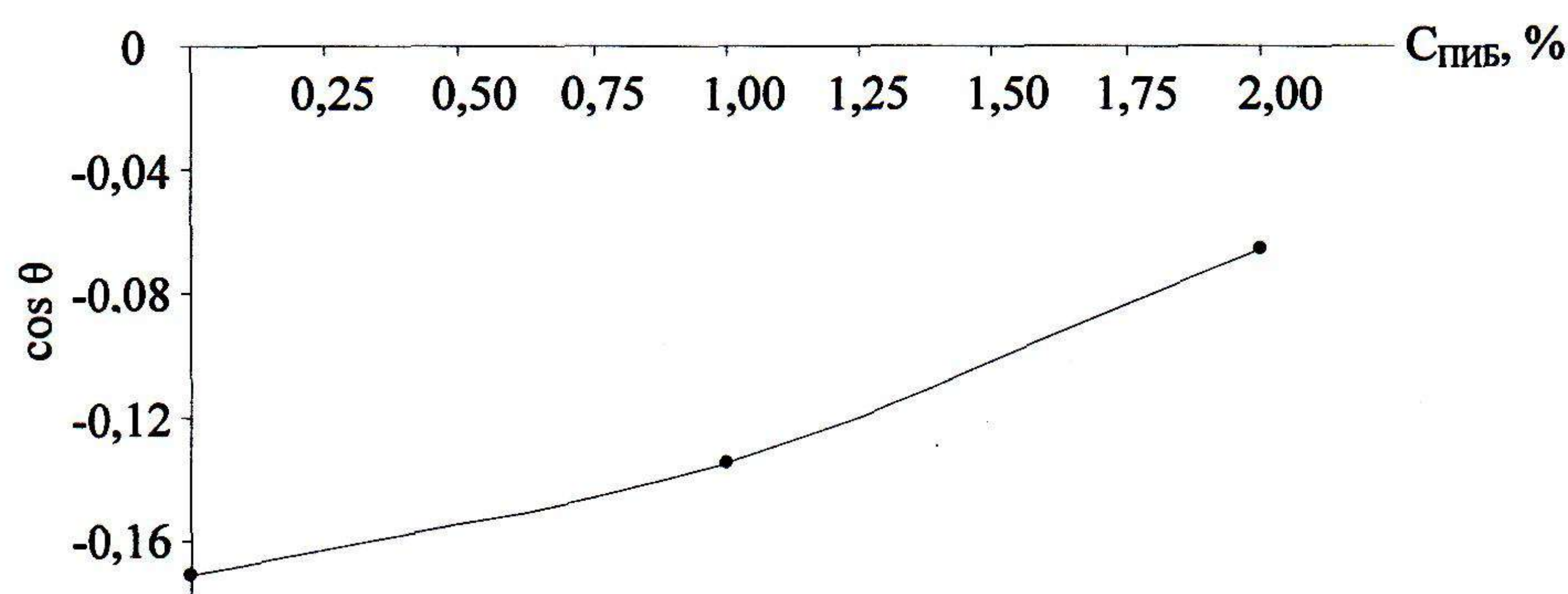
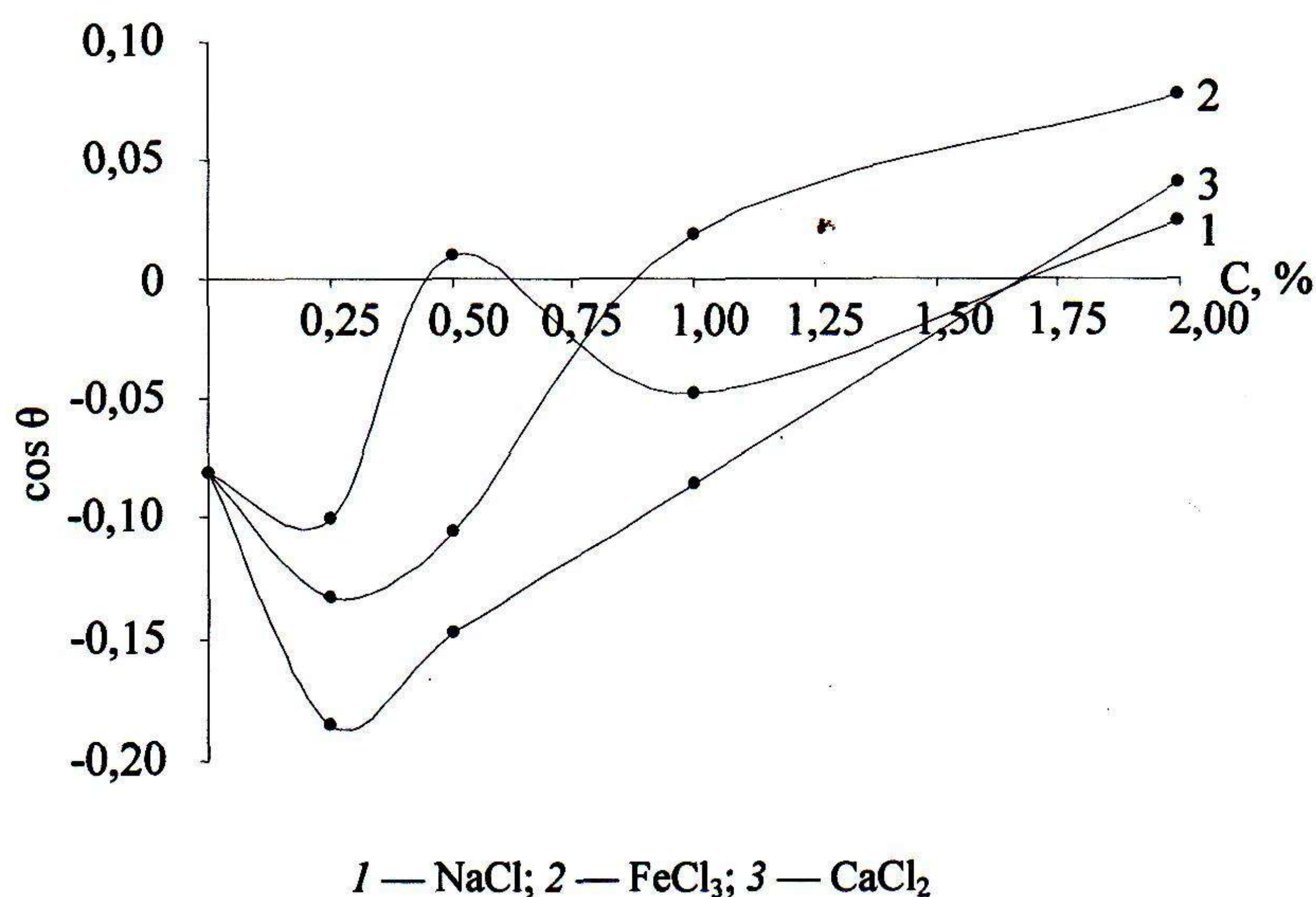


Рисунок 7. Зависимость косинуса угла θ от концентраций полиизобутилена и полистирола при совместном присутствии

Влияние неорганических модифицирующих добавок, в зависимости от катионного состава и их количественных содержаний в битуме, на водовытесняющие свойства представлено на рисунке 8.



1 — NaCl; 2 — FeCl_3 ; 3 — CaCl_2

Рисунок 8. Зависимость косинуса угла θ от концентраций неорганических солей

Отметим ряд существенных особенностей, отличающих изотермы смачивания таких композиций от битумно-полимерных.

Во-первых, максимум гидрофобности зафиксирован при меньшем содержании модификатора — 0,25 %. Во-вторых, в противовес битумно-полимерным композициям наблюдается инверсия в показателях смачивания — переход от несмачивания к смачиванию ($\cos\theta = 0$).

Сопоставительный анализ изотерм смачивания композиций битума с неорганическими аддитивами показал, что в присутствии однозарядных, двух- и трехзарядных хлоридов максимальная гидрофобизация возрастает в ряду: $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Na}^+$; показатели смачивания указанного катионного состава соотносятся следующим образом: $\text{Ca}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Na}^+ = -0,18 : -0,13 : -0,10$.

Таким образом, наибольшим водовытесняющим эффектом обладают добавки хлорида кальция, которые оказывают равностепенное с полиизобутиленом воздействие.

Полученные нами изотермы смачивания являются детекторами тех изменений, которые происходят в коллоидной системе битума при введении в нее модифицирующих добавок. Под их воздействием происходит изменение межмолекулярных взаимодействий внутри мицеллярной структуры битума. В соответствии с известным уравнением Дюпре-Юнга [11] уменьшение значений косинуса краевого угла смачивания свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий в области ограниченных содержаний модифицирующих добавок. Дальнейшее увеличение их концентраций делает систему дискретной и сопровождается соответствующим увеличением косинуса краевого угла смачивания. На этих концентрационных участках происходит разрушение битумных макроассоциатов с высвобождением значительного количества ПАВ, концентрирующихся на межфазной поверхности битум-вода, согласно правилу уравнивания полярности Ребиндера: углеводородным радикалом внутрь структуры, а полярной группой в воду. Такая ориентация молекул ПАВ приводит к постепенному уменьшению гидрофобности поверхностного слоя в композициях полимер-битум. В присутствии неорганических модификаторов молекулы ПАВ полностью экранируют поверхность, в результате этого она превращается из гидрофобной в гидрофильную. Гидрофилизация поверхности возрастает в соответствии с величиной заряда: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Согласно литературным данным [3, 8, 12], ответственными за поверхностную активность битума являются порфирины.

Резюмируя изложенное выше, можно констатировать:

1. Для достижения максимальной гидрофобности битума на межфазной границе с воздухом необходимо введение полиизобутилена в количестве 1 %; полистирол обеспечивает меньший водоотталкивающий эффект и при больших концентрациях (от 1,5 до 2,5 %).
2. Введение хлорида кальция в количестве 0,25 % обеспечивает равностепенный эффект с полиизобутиленом ($\cos\theta = -0,20 \div -0,18$); хлориды железа (III) и натрия менее эффективны.
3. Синергетического эффекта от совместного присутствия полимерных и неорганических модификаторов в битуме не обнаружено.

Список литературы

- 1 Технологические и стабилизирующие добавки в битум и асфальтобетон: плюсы и минусы // URL: <http://npro-promtek.ru/catalog/duroflex/dobavki-dlya-asfalta/>
- 2 Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. — Изд. 1-4-1/15. — М.: Транспорт, 1973. — 261 с.
- 3 Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. — 1-е изд. — М.: Синтез, 2005. — 154 с.
- 4 Адгезионные добавки для битума // AkzoNobel: Технический бюл. — 2009. — С. 6–7.
- 5 Пособие по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов (к СНиП 3.06.03–85 и СНиП 3.06.06–88). — М.: СоюзДорНИИ, 1991.
- 6 Гунн Р.Б. Нефтяные битумы. — 1-е изд. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
- 7 Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. — 1-е изд. — М., 1984.
- 8 Сваровская Н.А. Химия нефти и газа: Учеб. пособие. — Томск, 2003. — 111 с.
- 9 Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010. — С. 10–11.
- 10 Дюрягина А.Н. Коллоидная химия: Учеб. пособие. — Петропавловск, 2013. — 94 с.
- 11 Михеева Е.В., Пикулина Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие. — Томск, 2009. — 267 с.
- 12 Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. — 1-е изд. — М.: Химия, 1990. — 224 с.

А.Н.Дюрягина, Д.Ш.Бакаев, К.А.Островной

Битумның су тепкіш қасиетіне модификаторлардың әсерін зерттеу

Мақалада битум қабыршақтарының су тепкіш қасиеттеріне модификаторлардың әсері зерттелген. Ылғалданудың шеттік бұрышы косинусының мәндері 1 % полиизобутилен және 0,25 % кальций хлоридінің мөлшерінде минимал болатыны анықталды. Басқа модификаторлардың тең дәрежелі концентрациялардағы битум бетінің гидрофобтануына әсері аз дәрежеде көрінетіні белгілі болды.

A.N.Dyuryagina, D.Sh.Bakayev, K.A.Ostrovnoy

Investigation of the effect of modifiers on the water-repellent properties of bitumen

The effects of modifiers on the water-repellent properties of bitumen films is examined. Revealed, that the maximum water repellency is observed when the content of 1 % polyisobutylene or 0.25 % calcium chloride. Influence of other modifiers on a bitumen surface hidrofobization at equipotential concentration is expressed to a lesser extent.

References

- 1 *Technological and stabilizing additives in bitumen and asphalt: the pros and cons*. URL: <http://npo-promek.ru/catalog/duroflex/dobavki-dlya-asfalta/>
- 2 Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. *Road bitumen*, Ed. 1–4-1/15, Moscow: Transport, 1973, 261 p.
- 3 Pokonova Yu.V. *Oil bitumen*, 1st ed., Moscow: Sintez, 2005, 154 p.
- 4 *AkzoNobel: Technical Bulletin*, 2009, p. 6–7.
- 5 *Manual for the construction of asphalt concrete pavements and foundations of roads and airfields* (SNIP 3.06.03–85 and to SNIP 3.06.06–88), Moscow: SoyuzDorNII, 1991.
- 6 Gunn R.B. *Petroleum bitumen*, 1st ed., Moscow: Khimiya, 1973, 432 p.
- 7 Bogdanova T.I., Schechter Yu.N. *Inhibited oil formulations for corrosion protection*, 1st ed., Moscow, 1984.
- 8 Svarovskaya N.A. *Oil and gas chemistry*, Tutorial, Tomsk, 2003, 111 p.
- 9 Dmitriev D.E. *Thermal conversion of tar and asphaltenes heavy oils*: Dis. abstract ... PhD. chem. sciences, Tomsk, 2010, p. 10–11.
- 10 Dyuryagina A.N. *Colloid chemistry*, Manual, Petropavlovsk, 2013, 94 p.
- 11 Mikheev E.V., Pikulina N.P. *Physical and Colloid Chemistry*, Tutorial, Tomsk, 2009, 267 p.
- 12 Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. *Oil dispersion systems*, 1st ed., Moscow: Khimiya, 1990, 224 p.