

ХИМИЯ

УДК 665.662.1

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

*М.М. МИХАЛЮК, канд. техн. наук, доц. С.М. ТКАЧЕВ,
д-р техн. наук, доц. С.Г. ЕХИЛЕВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)*

Изучено влияние способа получения на адгезионные свойства дорожных битумов. Адгезия образцов оценивалась визуально и с использованием метода красителя метиленового голубого, основанного на определении степени покрытия минерального материала битумом. В результате исследований определено, что более высокими адгезионными свойствами по сравнению с окисленным битумом являются модифицированный сульфонатной присадкой и полученный компаундированием нефтяных остатков. На основании изучения влияния процесса старения на адгезию битумов показано, что термическая обработка вяжущих приводит к значительному уменьшению их степени сцепления с минеральным материалом. Определено, что более высокая степень сцепления с кислым минеральным материалом независимо от процесса старения характерна для вяжущего, полученного на основе кислого гудрона, являющегося отходом производства сульфонатных присадок.

Введение. Долговечность дорожных покрытий во многом зависит от прочности сцепления битума с минеральным материалом. Для создания прочной асфальтобетонной композиции необходимо использовать вяжущий материал, наиболее стабильный к внешним воздействиям, в большей степени к действию воды, которая приводит к вымыванию компонентов битума с поверхности минерала, в результате чего происходит разрыв физических и химических связей между вяжущим и наполнителем.

Адгезией (прилипанием) называется межфазное взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями тел различной природы. В результате адгезии на поверхности твердого наполнителя формируется слой вяжущего, свойства которого зависят от химического, минералогического состава и структуры поверхности минерального материала, химического состава, структуры и свойств используемого битума, а также условий взаимодействия между ними на общей границе раздела.

Неудовлетворительное сцепление нефтяных битумов с минеральным наполнителем из кислых пород, которые являются преобладающим видом сырья для изготовления асфальтобетонных смесей в странах СНГ, – одна из основных причин преждевременного разрушения асфальтобетонного покрытия [1]. Для увеличения степени сцепления вяжущих с наполнителями широко применяют адгезионные присадки катион- и анионоактивного действия. Значительно увеличить адгезию с кислым минеральным материалом возможно введением в битум катионоактивных присадок, чаще представленных аминоксодержащими веществами. Основным недостатком таких добавок является их невысокая термостабильность в условиях приготовления асфальтобетонных смесей. Кроме того, использование присадок приводит к увеличению стоимости вяжущего. Поэтому важным является разработка или усовершенствование технологий с целью производства высококачественных битумных материалов.

На сегодняшний день основное количество битумов в общем объеме производят путем окисления нефтяных остатков кислородом воздуха. Перспективным направлением является получение неокисленных вяжущих. К ним относятся остаточные и компаундированные битумы, которые отличаются высокими показателями эластичности и пластичности. В качестве сырья также рассматриваются и побочные продукты нефтеперерабатывающей промышленности, такие как остаток висбрекинга, тяжелая смола пиролиза, кислый гудрон. Однако в связи с сопутствующими производству трудностями такие варианты не находят широкого применения в промышленности.

В зависимости от способа получения и вида исходного сырья битумы отличаются химическим составом и типом дисперсной структуры, что непосредственно отражается на их качестве. Неокисленные битумы имеют более высокое содержание тяжелых ароматических углеводородов и смол. Группа ученых [2, 3] отмечает, что такие вяжущие характеризуются хорошими адгезионными свойствами, высокой растяжимостью, но им свойственны повышенные значения температуры хрупкости. Для окисленных битумов характерны повышенное содержание парафинафтеновых углеводородов и пониженное со-

держание тяжелых ароматических углеводородов, вследствие чего такие вяжущие обладают лучшими низкотемпературными свойствами, но более низкими значениями растяжимости и адгезии.

Рассматривая битумы с позиции их структуры, в работе [4] отмечается, что вяжущие I типа (гель) характеризуются прочным и устойчивым сцеплением с минеральными материалами карбонатной и основной пород. Битумы II типа (золь) характеризуются высокой адгезией лишь с наполнителями, содержащими более 50 % оксидов тяжелых и щелочноземельных металлов. С остальными минеральными материалами прочное сцепление достигается только при наличии в составе вяжущего адгезионной добавки. Битумы III типа занимают промежуточное положение по величине адгезии.

Принимая во внимание комплекс эксплуатационных свойств, оптимальную структуру имеют вяжущие III типа.

Согласно данным [2] остаточные битумы, содержащие в своем составе мелкодисперсные частицы, следует отнести к типу золь, а окисленные, отличающиеся наличием грубодисперсных частиц, – к типу золь-гель. На сегодняшний день прямой зависимости величины адгезии от технологии производства битумных материалов пока не выявлено.

Основная часть. В работе проведено изучение адгезионных свойств битумов в зависимости от способа получения. В качестве объектов исследования были выбраны:

- окисленный битум марки БНД 90/130 (БО);
- битум, полученный компаундированием гудрона с установки ВТ-1 ОАО «Нафтан» и строительного битума марки БН 90/10 в соотношении 68:32 % масс. (БК);
- битум (БС), полученный модифицированием образца БО сульфонатной присадкой С-150 в количестве около 0,75 % масс. [5];
- битум, полученный компаундированием прямогонного гудрона и кислого гудрона, являющегося отходом производства сульфонатных присадок (БКГ). Содержание кислого гудрона в образце составляет около 13 % масс.

Адгезия образцов определялась по методу кипячения, основанному на ГОСТ 11508-74, в соответствии с которым подготовленная битумо-минеральная смесь подвергалась кипячению в течение 30 минут. В отличие от ГОСТ 11508-74 в качестве минерального материала была использована не мраморная крошка, а песчано-гравийная смесь фракции 2...5 мм. Под действием кипящей воды вяжущее частично отслаивалось и всплывало на поверхность воды, в результате чего на наполнителе появлялись открытые участки, не покрытые битумом. После испытаний битумо-минеральные смеси сравнивались с контрольными образцами по ГОСТ 11508-74. Однако данный метод предусматривает лишь три состояния, определяющие прочность сцепления, что недостаточно информативно при сравнении образцов с близкими по величине адгезионными свойствами.

С целью количественной оценки по методу красителей определялась адсорбция метиленового голубого в течение заданного времени на поверхности наполнителя, не покрытой вяжущим после кипячения. Для сопоставления адгезионных свойств образцов по формулам (1) и (2) рассчитывалась степень покрытия битумом поверхности минерального материала в % до (S_0) и после (S) кипячения:

$$S_0 = 100 - \frac{\bar{q}_2}{\bar{q}_1} \cdot 100; \quad (1)$$

$$S = 100 - \frac{\bar{q}_3}{\bar{q}_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где \bar{q}_1 , \bar{q}_2 и \bar{q}_3 – среднеарифметическое значение двух параллельных измерений адсорбции красителя поверхностью соответственно минерального материала и битумо-минеральной смеси до и после кипячения.

Более устойчивым к воздействию воды принимается битум, для которого характерно более высокое значение степени покрытия после кипячения. Такой образец будет отличаться более прочным сцеплением с минеральным материалом. Кроме того, оценку сцепления с наполнителем можно проводить и по величине изменения степени покрытия в результате кипячения (ΔS), которая определяется как разность величин степени покрытия до и после кипячения ($S_0 - S$). В данном случае желательно, чтобы величина ΔS была минимальной.

Образцы битумо-минеральных смесей, приготовленных на основе исследуемых битумов и песчано-гравийной смеси, после воздействия кипящей воды по ГОСТ 11508-74 представлены на рисунке 1.

Согласно визуальной оценке сцепления с песчано-гравийной смесью битумы БО, БК и БС соответствуют контрольному образцу № 3, так как после кипячения менее 75 % поверхности минерального

материала покрыто вяжущим. Однако практически вся поверхность минерального материала (> 75 %) после испытания покрыта битумом БКГ. Для него сцепление с песчано-гравийной смесью соответствует контрольному образцу № 2.



Рис. 1. Образцы битумоминеральной смеси после кипячения:
а – БО; б – БК; в – БС; г – БКГ

Оценка по методу красителя позволила сопоставить изучаемые образцы, что представляет важность при сравнении битумов БО, БК и БС. Полученные результаты иллюстрирует рисунок 2.

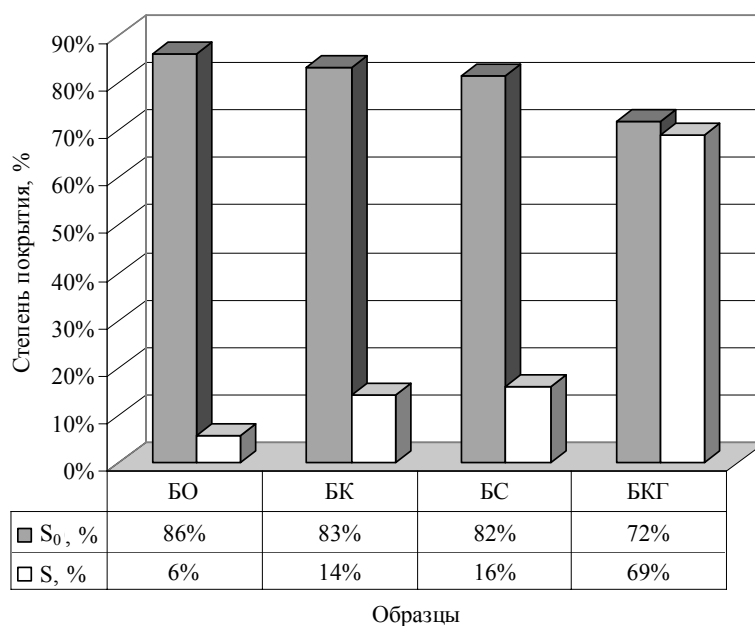


Рис. 2. Степень покрытия минерального материала битумом до (S₀) и после (S) кипячения

Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что исследуемые образцы незначительно отличаются по величине степени покрытия до кипячения. Хотя при этом максимальное значение S₀ характерно для окисленного битума, что косвенно свидетельствует о его более низком поверхностном натяжении и, следовательно, лучшей смачивающей способности. Значительная разница для образцов проявляется в величинах степени покрытия минерала после кипячения (S) и ее изменения в результате кипячения (ΔS).

Определено, что наименьшая степень покрытия после кипячения и максимальная величина ΔS соответствуют окисленному битуму, на основании чего можно заключить, что для него характерно менее прочное сцепление с наполнителем. Увеличить адгезию позволяет модифицирование окисленного битума сульфонатной присадкой. Так, для образца БС величина S возрастает на 10 %, а ΔS меньше на 14 %, чем для исходного битума БО. Увеличение адгезии в данном случае, по-видимому, объясняется присутствием присадке поверхностно-активными свойствами, в результате чего она способствует улучшению процесса смачивания битумом поверхности наполнителя, что является важной предпосылкой для образования прочных связей между компонентами взаимодействующих фаз.

Адгезионные свойства компаундированного битума также превосходят таковые для битума, полученного по окислительной технологии. Степень покрытия минерального материала для образца БК после кипячения на 8 % выше, чем для битума БО. Такая закономерность также подтверждается результатами работ Ю.А. Кутьина и других [2, 3].

Результаты исследования показали, что наибольшее значение S (69 %) и минимальная величина ΔS (3 %) соответствуют битуму, полученному на основе кислого гудрона (см. рис. 2), что количественно подтверждает его высокие адгезионные свойства.

Таким образом, на основании полученных результатов битумы можно расположить в ряд по увеличению их адгезии к наполнителям кислой природы: БО < БК < БС < БКГ. В данном направлении возрастает численное значение S и уменьшается величина изменения степени покрытия ΔS в результате кипячения.

По-видимому, в связи с небольшим содержанием кислотных групп в битумах БО, БК и БС по сравнению с образцом БКГ на кислом минеральном материале происходит преимущественно физическая адсорбция компонентов за счет ориентационного и индукционного взаимодействий, образования водородных связей или передачи протона в результате кислотно-основного взаимодействия кислот битума и основных льюсовских центров поверхности песчано-гравийной смеси $\text{RCOOH}\cdots\text{O}=\text{Si}=\text{}$.

Для перечисленных битумов хемосорбционные связи образуются в незначительном количестве, в результате чего под действием кипящей воды довольно легко разрушается соединение между вяжущими и частицами наполнителя.

Более прочные химические связи формируются между функциональными группами битума БКГ и минеральным материалом. Следует отметить, что этот образец существенно отличается по своей природе от других вяжущих.

Учитывая технологию получения битума БКГ, можно заключить, что в его составе среди кислотных групп преобладают сульфогруппы, наличие которых и обуславливает высокое кислотное число образца, равное 1,9 мг КОН/г (таблица).

Физико-химические свойства битумов, полученных различными способами

Показатель, ед. изм.	Образец			
	БО	БК	БС	БКГ
Кислотное число, мг КОН/ г				
до старения	0,10	0,11	0,03	1,9
после старения	0,12	0,13	0,06	0,76
Индекс пенетрации				
до старения	минус 1,3	минус 1,7	минус 1,4	минус 1,2
после старения	минус 1,0	минус 1,4	минус 1,0	минус 0,8
Сцепление с песчано-гравийной смесью по ГОСТ 11508-74, соответствует контрольному образцу				
до старения	№ 3	№ 3	№ 3	№ 2
после старения	№ 3	№ 3	№ 3	№ 2

Согласно работе [6] сульфогруппы SO_3H^+ , являющиеся льюсовскими кислотами, способны реагировать с электронодонорными основаниями Льюиса ($\text{pK}_a < 0$), имеющимися на поверхности наполнителя. Кроме того, дисперсная структура битума БКГ наиболее приближена к типу золь-гель, оптимальному с точки зрения качества битумных материалов, по сравнению с другими образцами. Такому битуму соответствует максимальное значение индекса пенетрации, равное минус 1,2 (см. табл.).

Для исследуемых образцов также было изучено влияние процесса старения на их адгезионные свойства. Битумы подвергались термообработке по методу ГОСТ 18180-72, после чего для них определялась степень сцепления с песчано-гравийной смесью.

Визуальная оценка образцов битумо-минеральных композиций после кипячения не показала значительных отличий по сравнению с образцами на основе вяжущих, не подвергнутых старению. Определено, что сцепление с песчано-гравийной смесью для БО, БК и БС соответствует контрольному образцу № 3, для битума БКГ – контрольному образцу № 2 (см. табл.).

Количественная оценка адгезионных свойств битумов по методу красителя позволила выявить тенденции изменения степени сцепления в процессе старения. Результаты исследований представлены на рисунках 3, 4.

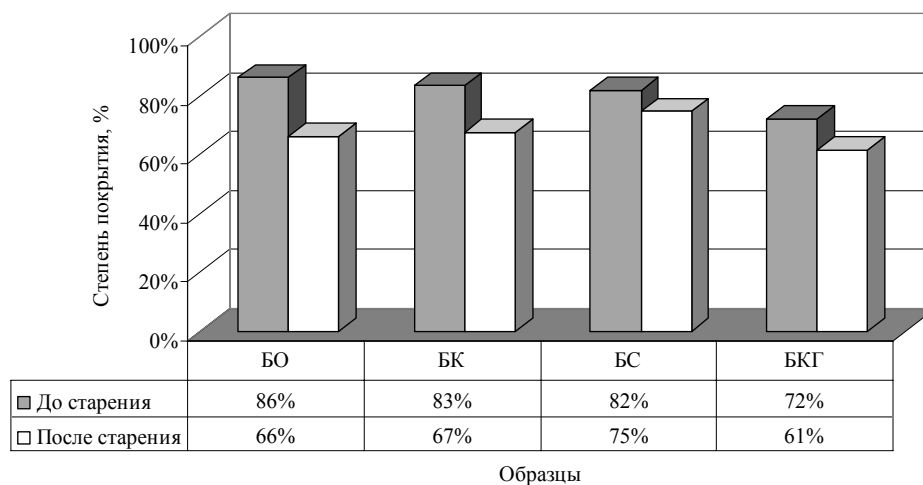


Рис. 3. Изменение в результате старения степени покрытия (S_0) битумами минерального материала до кипячения

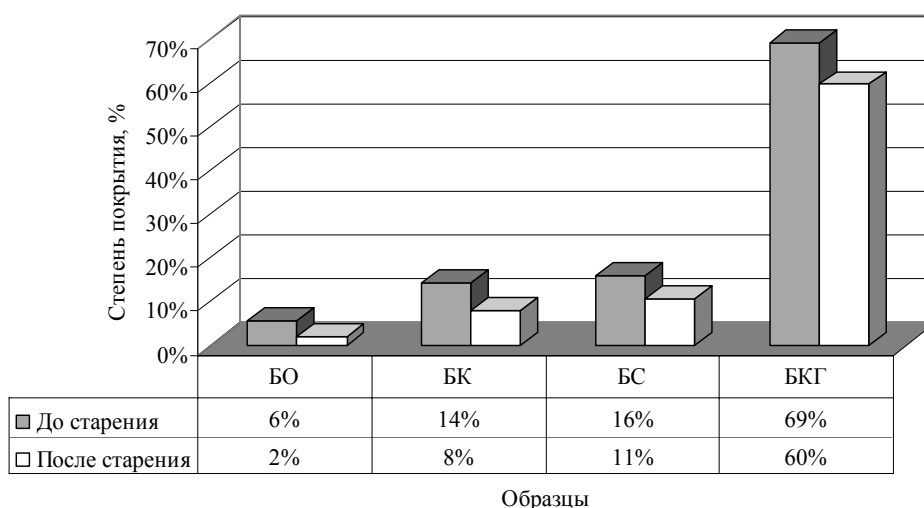


Рис. 4. Изменение в результате старения степени покрытия (S) битумами минерального материала после кипячения

Показано, что в результате термообработки для всех образцов наблюдается уменьшение степени покрытия до и после кипячения (см. рис. 3, 4), что косвенно свидетельствует об ухудшении смачивающей способности вяжущих. Наименьшее влияние старения на величину S_0 характерно для модифицированного битума БС, что, по-видимому, обусловлено способностью сульфонатной присадки увеличивать термоокислительную стабильность, которая характеризует устойчивость структуры и свойств вяжущего к старению, в том числе и сцепления с минеральным материалом.

Если сравнивать образцы после старения по величинам S и ΔS , то можно сказать, что их адгезионные свойства усиливаются в ряду: БО < БК < БС < БКГ.

Аналогично результатам до старения для битума, полученного на основе кислого гудрона, после старения характерно максимальное значение степени покрытия минерала после кипячения S (60 %) и наименьшая величина изменения степени покрытия ΔS (1 %) (см. рис. 4). В результате исследований показано, что независимо от процесса старения закономерность изменения адгезии для изучаемых битумов остается одинаковой.

Заключение. В результате изучения адгезионных свойств образцов до и после старения и их оценки по двум методам определено, что наиболее высокой степенью сцепления с кислым минеральным материалом характеризуется битум, полученный компаундированием в оптимальном соотношении нефтяного гудрона и кислого гудрона, являющегося отходом производства сульфонатных присадок. Степень сцепления вяжущего с частицами песчано-гравийной смеси уменьшается в ряду: битум, полученный с использованием кислого гудрона; модифицированный сульфонатной присадкой; компаундированный и окисленный битум.

Процесс старения вяжущих приводит к ухудшению их сцепления с наполнителем, поэтому возникает проблема сохранения адгезионной способности битумов при их высокотемпературном хранении и транспортировке. Одним из путей решения для окисленных битумов является их модифицирование сульфонатной присадкой либо переход на производство компаундированных битумов. Более эффективным способом является использование кислого гудрона в качестве сырьевого компонента, что позволит не только решить вопрос утилизации данного отхода производства, но и, главное, получать вяжущее, отличающееся высокими адгезионными свойствами, в том числе и после термического воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Худякова, Т.С. Адгезионные свойства нефтяных битумов и способы их корректировки / Т.С. Худякова, Д.А. Розенталь, И.А. Машкова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 40 с.
2. Производство и применение неокисленных дорожных битумов / Ю.А. Кутьин [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 9. – С. 20 – 24.
3. Разработка технологии производства неокисленных битумов / Ю.А. Кутьин [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 11. – С. 16 – 19.
4. Колбановская, А.С. Дорожные битумы / А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 262 с.
5. Термоокислительная стабильность битума в присутствии присадок к маслам / М.М. Кульпо, С.М. Ткачев // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. – 2005. – № 5. – С. 63 – 65.
6. Ядыкина, В.В. Влияние активных поверхностных центров кремнеземсодержащих минеральных компонентов на взаимодействие с битумом / В.В. Ядыкина // Изв. вузов. Строительство. – 2003. – № 9. – С. 75 – 79.

Поступила 14.05.2007