

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙ АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Кортянович К.В., Евдокимова Н.Г., Жирнов Б.С.

*Филиал Уфимского государственного нефтяного
технического университета в г. Салавате*

Адгезия к минеральным материалам определяет важнейшее качество битумного вяжущего и является параметром, определяющим долговечность строительных конструкций и покрытий дорог [1, 2]. Она объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела плёнки битума и твёрдого минерального материала. Свойства тонкого слоя битума, адсорбционно (хемосорбционно) связанного с минеральным материалом, зависят от химического, минерального состава и структуры поверхности минерального материала, структуры и свойств битума, а также условий взаимодействия между ними на границе раздела фаз. Следовательно, адгезионные свойства битума будут зависеть от полярности его компонентов, так же используемого модификатора. Так как диэлектрическая проницаемость характеризует силы взаимодействия между зарядами в данной среде по отношению к вакууму, то этот показатель может косвенно характеризовать содержание полярных групп в битуме, а следовательно и адгезионные свойства.

Существует несколько методик определения адгезии битума к минеральным материалам. Наиболее распространенный качественный (визуальный) метод определения по ГОСТ 11508-74. Преимущества этого метода минимальные трудозатраты и хорошая воспроизводимость результатов [3]. К недостаткам относятся трудоёмкость, длительность и дискретность результатов.

На базе стандартного метода предложен количественный метод [4, 5], основанный на весовом определении массы битума, оставшегося на поверхности минерального материала после кипячения битумно-минеральной массы в воде. Авторами [6, 7] апробированы количественные методы определения адгезии, основанные на способности минеральных материалов адсорбировать полярные молекулы красителя метилового голубого и на радиоактивном методе измерения

избирательной адсорбции солей двухвалентных металлов. К недостаткам предложенных количественных методов относятся их дороговизна и длительность измерений (1,5 – 2 ч).

Целью исследований стало определение взаимосвязи количественного и качественного метода оценки адгезии битума к минеральному материалу и диэлектрической проницаемости битума. Адгезию определяли согласно ГОСТ 11508-74 по № образца и методом [4, 5], основанным на весовом определении массы битума, оставшегося на поверхности минералов после кипячения битумно-минеральной массы в воде. Сущность метода определения диэлектрической проницаемости битумов заключается в измерении электрической ёмкости битумного образца на аппарате RLC мостик TESLA TM 393 с точностью $\pm 0,2\%$. Для измерения электрической ёмкости расплавленный битум зажимается между двумя пластинами — датчиками аппарата до полного охлаждения. Излишки битума срезаются ножом по краям пластин — датчиков. Затем измеряется толщина полученного образца битума штангенциркулем, далее задается регулятором отклонение, а потенциометром восстанавливается баланс. Значение шкалы потенциометра есть искомая электроёмкость. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) рассчитывается по формуле:

$$\epsilon = \frac{cd}{\epsilon_0 S},$$

где C – измеряемая электроёмкость образца, Ф; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; d – толщина образца, м; S – площадь пластин-датчиков аппарата, m^2 .

Определение диэлектрической проницаемости данным методом составила 30 мин. В таблице представлены основные свойства битумов, использованных для исследований.

Для нахождения взаимосвязи между адгезией битума к минеральному материалу и диэлектрической проницаемости битумов, были исследован ряд добавок-модификаторов с различной диэлектрической проницаемостью. Выбор добавок был основан на их возможности распределяться в дисперсионной среде вяжущего или при определенных концентрациях создавать новую самостоятельную пространственную дисперсную структуру. Добавки оказывают большое влияние на поверхностное натяжение битумов, изменяя характер связи,

тем самым прочность связи между ними и минеральным материалом. Добавки, имеющие полярные группы в своих молекулах, позволяют улучшить условия смачивания поверхности минеральных материалов битумом, образуя адсорбционный слой, а также мономолекулярный хемосорбционный слой, способствующий образованию прочной связи битум - минеральный материал.

Были исследованы зависимости адгезии к минеральному материалу (гальке) и диэлектрической проницаемости *серобитумного* вяжущего от концентрации *серы* при температуре приготовления серобитума 130 °С. На рис.1 приведены зависимость адгезии и диэлектрической проницаемости серобитумов от количества серы.

Диэлектрическая проницаемость и адгезия битума при добавлении серы резко снижается. Это связано с преобладанием процессов диспергирования серы в объёме битума и в меньшей мере протеканием химических реакций, т.е. образуется неполярная дисперсия битума с серой (диэлектрическая проницаемость серы при 118 °С равна 3,53).



Рисунок 1. Зависимость адгезионных свойств и диэлектрической проницаемости серобитумов от количества серы

На рис. 2 и 3 представлены зависимости адгезии и диэлектрической проницаемости битума при использовании в качестве модификатора

поливинилбутирала (ПВБ – отход ОАО “Салаватстекло”). Диэлектрическая проницаемость ПВБ при 50 Гц составляет 4,2 - 4,5. В качестве минерального материала были использованы песок, мрамор, галька. При увеличении концентрации ПВБ в битуме адгезия на всех видах минерального материала и диэлектрическая проницаемость модифицированного битума увеличиваются.

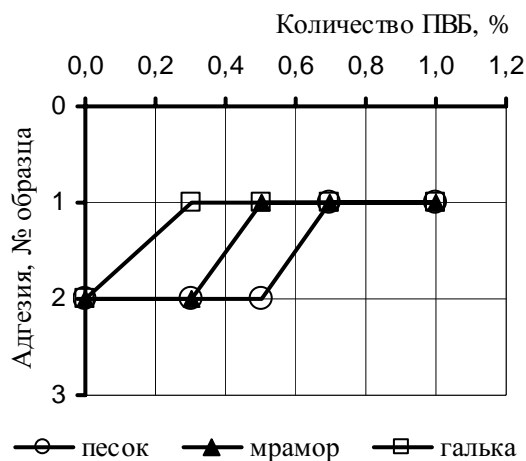


Рисунок 2. Зависимости адгезии модифицированных битумов от количества ПВБ

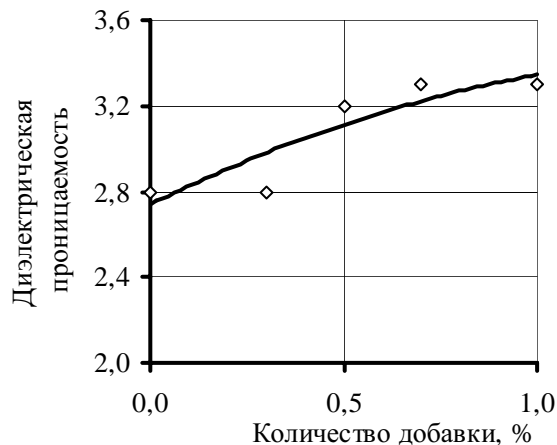
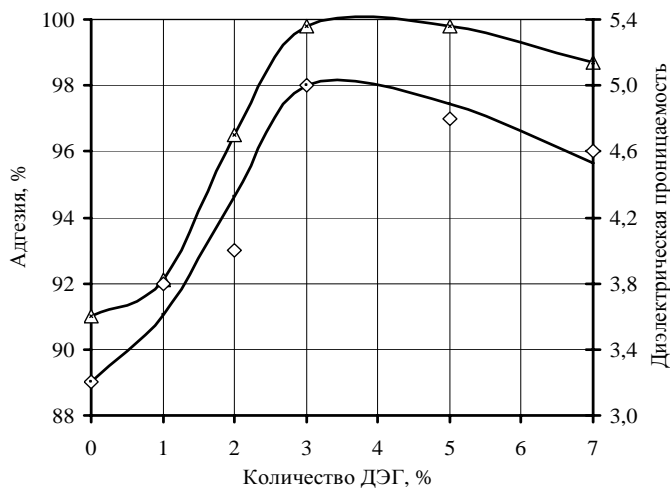


Рисунок 3. Зависимость диэлектрической проницаемости модифицированных битумов от количества ПВБ

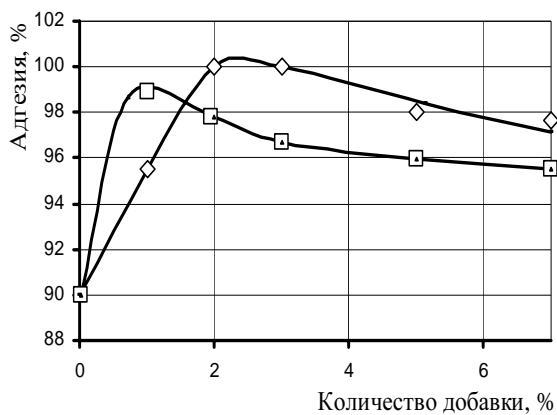
Результаты исследований адгезии к гальке и диэлектрической проницаемости битумов, модифицированных ДЭГ (*диэтиленгликолем*) приведены на рис. 4. Диэлектрическая проницаемость ДЭГ равна 29,6. Анализ представленных зависимостей показал не линейный характер этих показателей от содержания добавки в битуме. При модифицировании битума ДЭГ наблюдается постепенное увеличение адгезионных свойств и диэлектрической проницаемости битумов, а при добавлении ДЭГ в битум более 5 % масс. происходит некоторое снижение адгезии. Диэлектрические свойства битумов изменяются аналогично. ДЭГ обладая небольшим дипольным моментом и высоким значением диэлектрической проницаемости, способствует образованию в битуме как мелкодисперсной, так и крупнодисперсной системы, тем самым регулирует показатели качества битума.



Δ - адгезия; ◇ - диэлектрическая проницаемость

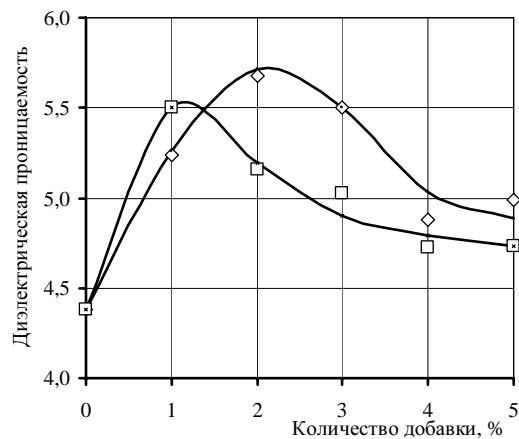
Рисунок 4. Зависимости адгезии и диэлектрической проницаемости модифицированных битумов от количества гликолей

На рис. 5 и 6 представлены результаты исследований адгезии, определенной количественным методом, и диэлектрической проницаемости модифицированных битумов *аминами* (МЭА – моноэтаноломином и ДЭА – диэтаноломином). Диэлектрическая проницаемость аминов равна 37,7- 40,5.



□ - МЭА ◇ - ДЭА

Рисунок 5. Зависимости адгезии модифицированных битумов от количества аминов



◇ - ДЭА □ - МЭА

Рисунок 6. Зависимость диэлектрической проницаемости модифицированного битума от количества аминов

Из рисунков видно, что изменение адгезионных свойств и диэлектрической проницаемости модифицированных битумов аналогичны как при использовании МЭА так и ДЭА.

На основании предварительных исследований были приготовлены **комбинированные добавки** на основе **резиновой крошки и смолы пиролиза** в соотношениях 1:1,5; 1:2 и 1:3. На основе полученных добавок были приготовлены модифицированные битумы. На рис. 7 и 8 показаны зависимости адгезионных свойств и диэлектрической проницаемости модифицированных битумов от содержания комбинированных добавок.

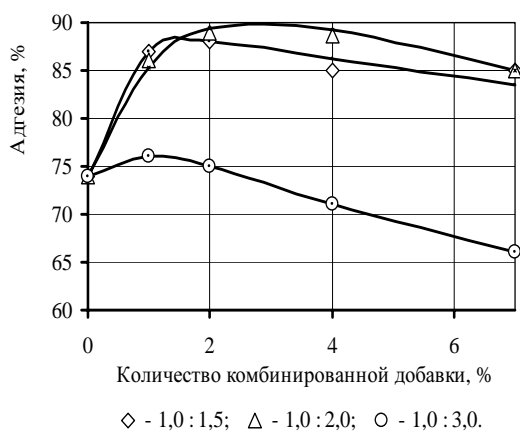


Рисунок 7. Зависимость адгезии модифицированных битумов от концентрации комбинированной добавки

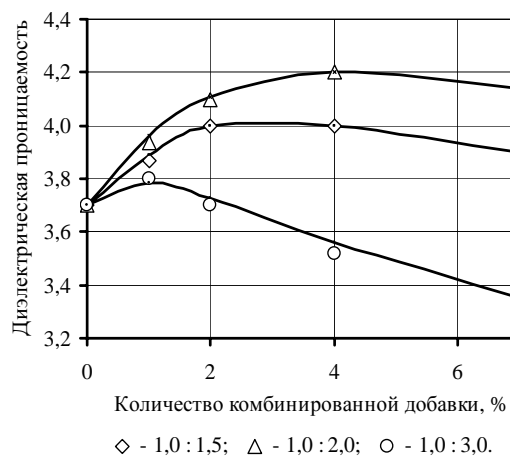


Рисунок 8. Зависимость диэлектрической проницаемости модифицированных битумов от концентрации комбинированных добавок

Значительно повышают адгезионные свойства битумов комбинированные добавки в количественном соотношении резины и смолы пиролиза 1:1,5 и 1:2 (рис. 7). Это, видимо, связано с небольшим количеством смолы пиролиза в комбинированной добавке, которая имеет небольшую диэлектрическую проницаемость (2,7) по сравнению с резиной (5,2). При использовании комбинированной добавки при соотношении компонентов 1:3 диэлектрическая проницаемость понижается (рис. 8), как и адгезия битума к минеральному наполнителю, а при соотношении компонентов в добавке 1,0:1,5 и 1:2 диэлектрическая проницаемость и адгезия повышаются. Т.е. с увеличением

диэлектрических свойств модифицированных битумов улучшаются и их адгезионные свойства.

Зависимости адгезионных и диэлектрических свойств битумов модифицированных **НМПЭ** (*низкомолекулярным полиэтиленом*) показаны на рис. 9. НМПЭ имеет низкую диэлектрическую проницаемость (0,8). В связи с этим, у битумов с повышенным содержанием в них добавки наблюдается снижение диэлектрической проницаемости, и как следствие снижаются и адгезионные свойства.



Рисунок 9. Зависимость диэлектрической проницаемости и адгезионных свойств модифицированных битумов от количества НМПЭ

Таким образом, исследования ряда битумов, модифицированных различными добавками показали, что такие показатели качества как адгезия и диэлектрические свойства битумов коррелируются. Установлена зависимость адгезионных и диэлектрических свойств модифицированных битумов, которая показана на рис. 10. Необходимо отметить, что это достаточно обобщенная зависимость, однако позволяет сделать следующий вывод, что наилучшей адгезией обладают битумы с диэлектрической проницаемостью от 2,9 и выше (соответствуют образцам №1 и №2 по ГОСТ 11508-74). Битумы, имеющие значение диэлектрической проницаемости ниже 2,9 относятся к образцу №3.

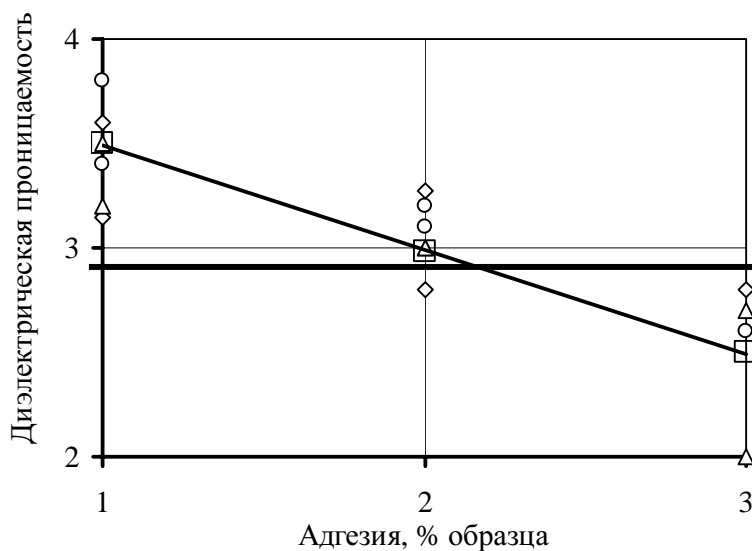


Рисунок 10. Области значений диэлектрической проницаемости модифицированных битумов, соответствующие стандартным образцам

По результатам исследований можно сделать вывод, что такой показатель как диэлектрическая проницаемость можно использовать для оценки качества битумного вяжущего. При использовании диэлектрического метода возможно значительно интенсифицировать процесс определения адгезионных свойств битумов.

Свойства нефтяных окисленных битумов, использованных для исследований

Добавки	Битум				Адгезия
	Температура, °С		Пенетрация, *0,1 мм		
	размягчения	хрупкости	при 25 °С	при 0 °С	
Сера	44,5	-14	98,6	51	3
ПВБ	45	-30	103	47,3	2
Резина + СП: 1:1,5 1:2 1:3	45	-35	79	27	3
МЭА	49,5	-11,2	70	16	2
ДЭА	49,5	-11,2	70	16	2
ДЭГ, НМПЭ	50,5	-22	61	37	2

Литература

1. Карташевский А.И., Кашина А.Г. Определение адгезии битумов к минеральным материалам //Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. –№4.– С.11-13.
2. Розенталь Д.А., Сыроежко А.М. Изменение свойств дорожных битумов. //Химия и технология топлив и масел.- 2000.- №4.-С.41-43.
3. Никитин Е.Е., Васильев В.В. и др. Определение прочности сцепления дорожных битумов с минеральными материалами //Нефтепереработка и нефтехимия.- 2002.- №9.- С.28-33.
4. Худякова Т.С., Розенталь Д.А. и др. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом //Химия и технология топлив и масел.- 1987.- №6.-С.35-38.
5. Розенталь Д.А., Голованова Т.А., Нарубина С.П. //Химия и технология топлив и масел.- 1998.- №4.-С.48-49.
6. Колбановская А.С. //Метод красителей для определения сцепления битума с минеральными материалами. – М.: Автотрансиздат.– 1959.– С.32-35.
7. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. – М.: Транспорт.– 1973.– 250 с.