

УДК 678.686

Е. Э. САМОЙЛОВА, С. В. МОИСЕЕНКО

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРУППОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ БИТУМА

Аннотация. С использованием приемов компьютерного материаловедения выполнена оценка величины поверхностного натяжения групповых химических компонентов (ГХК) битума. Показано преимущество битумов с высоким содержанием смол и относительно низким содержанием масел для изготовления асфальтобетонов с позиции обеспечения высоких когезионных и адгезионных показателей.

Ключевые слова: битумы, групповые химические компоненты, когезия, адгезия, краевой угол смачивания, масла, смолы, асфальтены, поверхностное натяжение, компьютерное материаловедение.

Одним из основных условий сцепления минерального материала и вяжущего является способность вяжущего смачивать данный минеральный материал. Смачивание – это первое, что вызывает избирательную адсорбцию и хемосорбцию отдельных компонентов битума с поверхностью минеральных материалов, а также ряд других процессов на поверхности твердого тела, а именно, увеличение концентрации наиболее полярных молекул жидкости. Способность битума смачивать минеральные материалы в значительной мере определяет технологию и свойства асфальтобетона [1].

Критерием смачивания является краевой угол смачивания (θ), связанный с поверхностными свойствами битума:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{мв}} - \sigma_{\text{мб}}) / \sigma_{\text{бв}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{мв}}$, $\sigma_{\text{мб}}$, $\sigma_{\text{бв}}$ – поверхностное натяжение на границе «минеральный материал «(ММ) – воздух»; «ММ-битум»; «битум – воздух», соответственно.

С поверхностными свойствами битума связаны работа когезии ($W_{\text{к}}$) и работа адгезии ($W_{\text{а}}$), определяющие механические характеристики, водостойкость и долговечность асфальтобетона [1]:

$$W_{\text{к}} = 2 \sigma_{\text{бв}}, \quad (2)$$

$$W_{\text{а}} = \sigma_{\text{бв}} (1 + \cos \theta). \quad (3)$$

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Групповые химические компоненты (ГХК) битума (М – масла, С – смолы, А – асфальтены) различаются химическим строением и молекулярной массой, которые претерпевают изменения в процессе получения и эксплуатации асфальтобетона. Приемы компьютерного материаловедения [2] позволяют моделировать поверхностные свойства битумов и изучить тенденции их изменения под влиянием различных факторов, вплоть до направленного регулирования $W_{\text{к}}$ и $W_{\text{а}}$.

Цель данной работы – оценить величину поверхностного натяжения ГХК битума. Для его расчета использованы структуры ГХК, приведенные в [1, 3] (представлены на рис.).

Поверхностное натяжение мономеров масел (молекулярные массы ($M_{\text{ср}}$) от 200 до 600 а.е.м.) оценивали по формуле [2]:

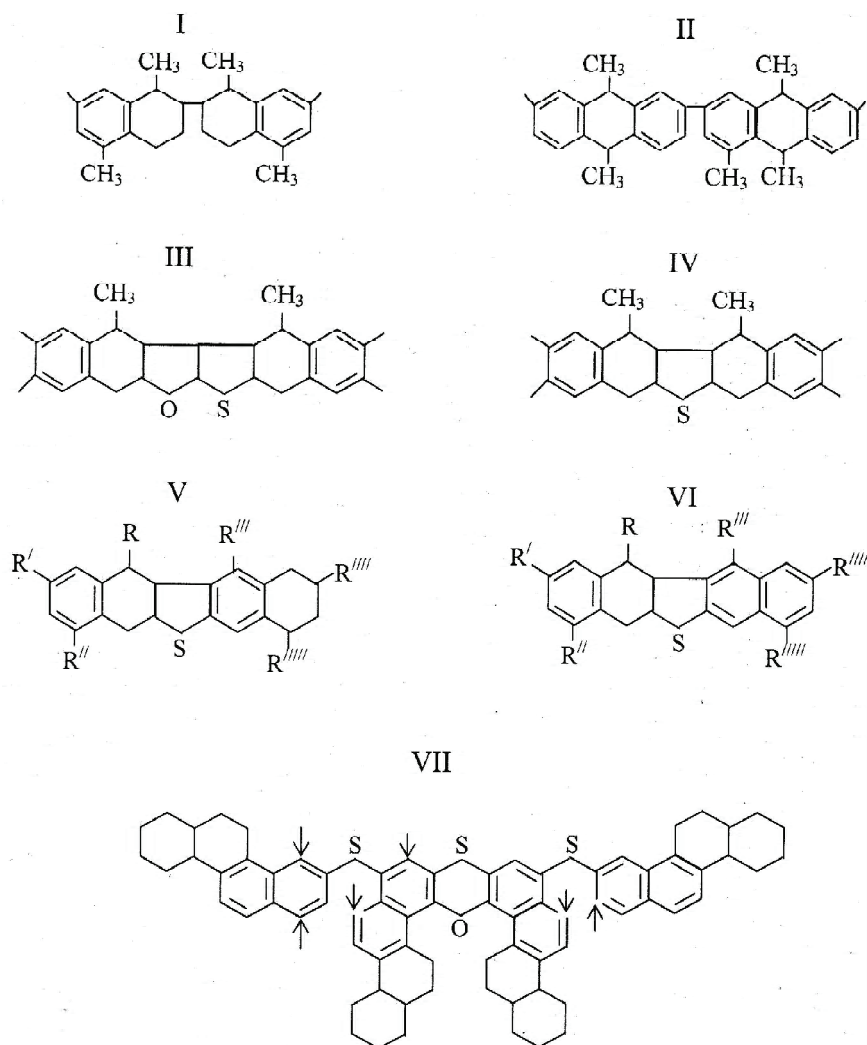


Рисунок – Звенья молекул смол и асфальтенов согласно [1, 3].

$$\sigma_M = A_j \left(\frac{\sum \Delta E_i^*}{\left(\sum V_i \right)^{2/3}} \right), \quad (4)$$

где ΔE^* – энергия когезии жидкости (мономера или олигомера).

Величина ΔE^* является аддитивной:

$$\Delta E^* = \sum_i \Delta E_i^*,$$

где ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в ΔE^* .

ΔV_i – инкременты Ван-дер-Ваальсового объема атомов. Согласно [2] коэффициенты A_j равны:

$A_y = 0,0287$ для углеводородов, сложных эфиров, альдегидов, кетонов;

$A_k = 0,0181$ для кислот и спиртов.

Эту же формулу использовали для расчета σ олигомерных молекул, содержащих малое число звеньев ($M < 1\ 000$ а.е.м.).

Результаты расчетов (E_i^* взяты из табл. 43 [2, с. 328], V_i взяты по табл. 3 [2, с. 33]) приведены в табл. 1.

Поверхностное натяжение смол и асфальтенов ($M_{cp} = 1\ 000 - 5\ 000$) оценивали по формуле, рекомендованной для полимеров [2, с. 362]:

$$\sigma_c = C_j \left(\sum \Delta E_i^* / \left(\sum \Delta V_i \right)^{2/3} \cdot m^{1/3} \right), \quad (5)$$

где m – число атомов в повторяющемся звене молекулы полимера;
 C_j для неполярных полимеров I группы (углеводороды, простые полиэфиры), принимали
 $C_{1n} = 0,1277$, для полярных полимеров I группы (сложные полиэфиры),
 $C_{1n} = 0,0751$, для полимеров с кислотными и спиртовыми группами $C_2 = 0,0476$;
 если полимер содержит только ароматические ядра (полистирол), то $C_4 = 0,1014$.

$\sum \Delta E_i^*$ и $\sum \Delta V_i$ относятся к повторяющемуся звену полимерной цепи.
 Результаты расчетов также приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Поверхностное натяжение ГХК битумов на границе с воздухом ($\sigma_{об}$)

ГХК	Структурная формула рис. 1	Эмпирическая формула	M_{cp}	С/Н	$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$\sigma_{об}$, мН/м расчет по формуле	
							(4) мономеры и олигомеры	(5) полимеры
М	I	$C_{24}H_{30}$	270	0,80	67,3	394,4	35,9	42,8
М	IV	$C_{22}H_{24}S$	320	0,91	87,0	415,5	35,0	56,0
М	V	$C_{25}H_{32}S$	364	0,78	70,3	412,2	36,4	42,4
М	III	$C_{24}H_{28}OS$	364	0,86	74,9	406,2	42,4	46,7
М	VI	$C_{26}H_{29}S$	373	0,89	79,6	401,4	41,9	49,4
М	II	$C_{33}H_{32}$	428	1,03	94,5	410,0	49,0	54,9
С	II-II	$C_{66}H_{69}$	855	1,03	189	820,0	49,0	54,9
С	VII	$C_{70}H_{78}S_3O$	1 030	0,89	210,7	998,9	–	50,9
С	II-II-II	$C_{99}H_{94}$	1 280	1,03	283,5	1 230,0	–	54,9
А	(I) _n	$(-C_{24}H_{28}-)$	268	0,86	67,3	394,4	–	42,8
А	(II) _n	$(-C_{33}H_{30}-)$	426	1,10	94,5	410,0	–	54,9
А	(III) _n	$(-C_{24}H_{26}OS-)$	362	0,92	74,9	406,2	–	46,7
А	(VII) _n	$(-C_{70}H_{76}S_3O-)_n$	1 028	0,92	210,7	998,9	–	50,9

Примечания: значения M_{cp} и $\sum_i \Delta V_i$ приведены в расчете на молекулу (для полимеров и олигомеров) или повторяющееся звено (для полимеров). То же относится к $\sum_i \Delta E_i^*$.

Согласно [2, с. 362], формула (5) позволяет оценить значение σ для полимерного состояния вещества (как отличного от мономерного и олигомерного [4]), что также видно из табл. 1.

Как видно из табл. 1, с повышением степени конденсации ГХК ($M \rightarrow C \rightarrow A$) молекулярная масса (M_{cp}) и отношение С/Н (степень обуглероженности) повышаются. Этот процесс приводит к повышению поверхностного натяжения ГХК на границе с воздухом (σ соответствует $\sigma_{об}$ в формуле (1)).

Таким образом, чем выше содержание масел в битуме, тем меньше его $\sigma_{об}$. Экспериментальные данные ($\sigma_{об}$, θ), приведенные в табл. 2, что соответствует этому выводу.

В то же время данные табл. 2 свидетельствуют о том, что снижение поверхностного натяжения битума, улучшая смачивание (снижение θ , повышение $\cos \theta$), не должно приводить к повышению характеристик асфальтобетона (W_A и W_K понижаются). Действительно, показатель «сцепление с поверхностью стекла» (С) при улучшении смачивания снижается.

И, наоборот, при ухудшении смачивания (θ и $\sigma_{об}$ повышаются) работа адгезии повышается. Т. е. с позиции обеспечения высоких когезионных и адгезионных показателей битумов целесообразно использовать битумы с высоким содержанием смол и относительно невысоким содержанием масел, что находится в согласии с современными представлениями.

ВЫВОДЫ

1. Выполнена оценка величины поверхностного натяжения групповых химических компонентов битума с использованием приемов компьютерного материаловедения.

Таблица 2 – Поверхностные свойства битумов

Показатель	БНД 40/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 90/130	БНД 200/300	Литературный источник
$\sigma_{\text{об}}$ при 120 ⁰ С	33	32	31	30	28	[1, с. 151]
θ^0 при $\eta = 0,5$ Па·с						
– гранит	35	32	29	26	15	[1, с. 153]*
– мрамор	34	31	27	23	10	
W_K , мДж/м ²	66	64	62	60	56	Расчет по формуле (2)
W_A , мДж/м ²						
– гранит	60,1	59,0	58,1	57,1	55,0	Расчет по формуле (3)
– мрамор	60,5	59,5	57,6	57,6	55,6	
Сцепление с поверхностью стекла, %, не менее	32	20	17	13	-	[5]
*) Расчет по формуле (1), в предположении, что величина $\Delta\sigma$ в числителе равна таковой для БНД 200/300.						

2. Сопоставив полученные данные с величиной работы адгезии и когезии, получили представление о преимуществах битумов с высоким содержанием смол и относительно низким содержанием масел для изготовления асфальтобетонов.

3. Приведенные данные и их анализ свидетельствуют о перспективности приемов компьютерного моделирования для решения задач физико-химической механики органических вяжущих веществ и органобетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів: підручник для студентів вищих навчальних закладів [Текст] / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; під редакцією д. т. н. В. І. Братчуна. – Макіївка : ДонНАБА ; Харків : ХНАДУ, 2013. – 338 с. – ISBN 5-7763-0351-6.
2. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров, т.1. Атомно-молекулярный уровень [Текст] / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М. : Научный мир, 1999. – 544 с.
3. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы [Текст] / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 432 с.
4. Межиковский, С. М. Олигомерное состояние вещества [Текст] / С. М. Межиковский, А. Э. Аринштейн, Р. Я. Дебердеев. – М. : Наука, 2005. – 252 с.
5. ДСТУ 4044-2001. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови [Текст]. – Зі змінами № 1, 2. – Замінює ГОСТ 22245-90 ; чинний від 2002-01-01. – К. : Держстандарт України, 2001. – 15 с.

Получено 26.01.2018

О. Е. САМОЙЛОВА, С. В. МОИСЕЕНКО
ОЦІНКА ВЕЛИЧИНИ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ГРУПОВИХ ХІМІЧНИХ
КОМПОНЕНТІВ БІТУМУ
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Виконано оцінку величини поверхневого натягу групових хімічних компонентів (ГХК) бітуму з використанням прийомів комп'ютерного матеріалознавства. Показано перевагу бітумів з високим вмістом смол та відносно низьким вмістом масел для виготовлення асфальтобетонів з позиції забезпечення високих когезійних й адгезійних показників.

Ключові слова: бітуми, групові хімічні компоненти, когезія, адгезія, крайовий кут змочування, масла, смоли, асфальтени, поверхневий натяг, комп'ютерне матеріалознавство.

ELENA SAMOYLOVA, SVETLANA MOISEYENKO
ESTIMATION OF THE SURFACE TENSION OF GROUP CHEMICAL
COMPONENTS OF BITUMEN

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. Using the methods of computer material science, the value of the surface tension of group chemical components (MCC) of bitumen was estimated. The advantage of bitumen with a high tar content and a relatively low content of oils for the manufacture of asphalt-concrete from the position of providing high cohesive and adhesion properties.

Key words: bitumen, group chemical components, cohesion, adhesion, wetting contact angle, oils, resins, asphaltenes, surface tension, computer materials science.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной химии ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Моисеевко Светлана Викторовна – магистрант кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної хімії ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Моїсеєнко Світлана Вікторівна – магістрант кафедри техносферної безпеки ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Samoylova Elena – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Applied Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physicochemical studies of polymer composite materials.

Moiseyenko Svetlana – graduate student, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physicochemical studies of polymer composite materials.