

УДК 678.686

Е. Э. САМОЙЛОВА

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРУППОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ БИТУМА

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Способность битума смачивать минеральные материалы в значительной мере определяет технологию и свойства асфальтобетона [1]. Критерием смачивания является краевой угол смачивания (θ), определяемый с поверхностными свойствами битума:

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

где $\sigma_{\text{мв}}$, $\sigma_{\text{мб}}$, $\sigma_{\text{об}}$ – 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]:

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

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

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.) определяли по формуле (4) [2]:

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

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

© Е. Э. Самойлова, 2015

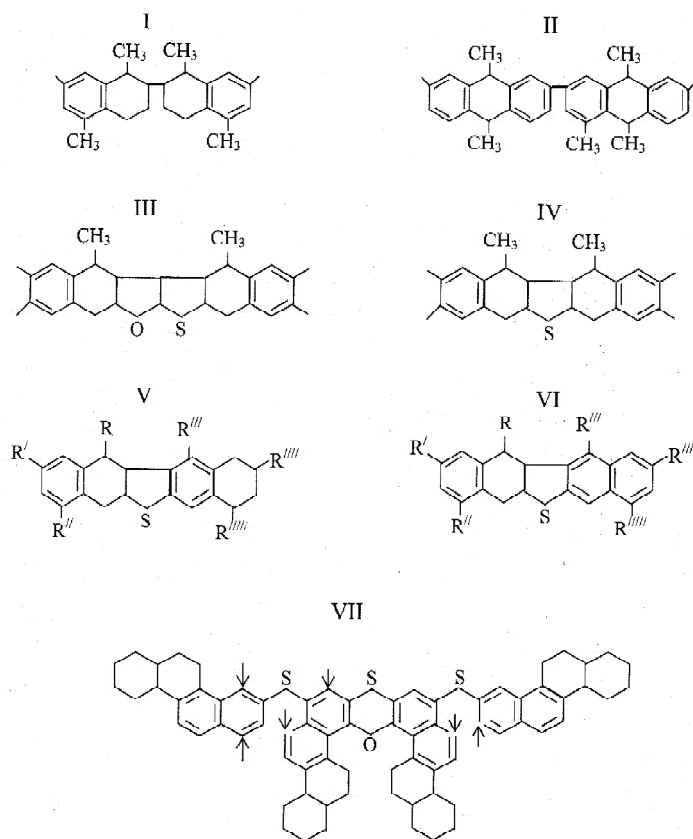


Рисунок – Звенья молекул смол и асфальтенов согласно [1, 3].

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^* приняты из табл. 43 [2, с. 328], V_i приняты из 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]:

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

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 приведены в табл. 1.

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.

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

ГХК	Структурная формула рис. 1	Эмпирическая формула	$M_{\text{ср}}$	С/Н	$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль	$\sum_i \Delta V_i$, Å^3	$\sigma_{\text{ов}}$, 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 $M_{\text{ср}}$ и $\sum_i \Delta V_i$ приведены в расчете на молекулу (для полимеров и олигомеров) или повторяющееся звено (для полимеров). То же относится к $\sum_i \Delta E_i^*$.

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

Таким образом, чем выше содержание масел в битуме, тем меньше его $\sigma_{\text{ов}}$. Экспериментальные данные ($\sigma_{\text{ов}}$, θ), приведенные в табл. 2, находятся в хорошем согласии с этим выводом.

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.

Таблица 2 – Поверхностные свойства битумов

Показатель	БНД 40/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 90/130	БНД 200/300	Литературный источник
$\sigma_{\text{ов}}$ при 120 °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 Δ_c в числителе равна таковой для БНД 200/300.

И, наоборот, при ухудшении смачивания (θ и $\sigma_{\text{ов}}$ 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. С использованием приемов компьютерного материаловедения выполнена оценка величины поверхностного натяжения групповых химических компонентов битума.

2. Сопоставление полученных данных с величиной работы адгезии и когезии свидетельствует 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 вязущих веществ и органобетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів [Текст] : Підручник для студентів вищих навчальних закладів / В. І. Братчун, В. О. Золотарьов, М. К. Пактер, В. Л. Беспалов ; МОН України, ДонНАБА, ХНАДУ. – Донецьк : Ноуліндж, 2013. – 338 с.
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, 3. – На заміну ГОСТ 22245-90 ; введ. 01.01.2002. – Київ : Мінрегіонбуд України. УкрНДІНП «МАСМА» ХДАДТУ, ТК 38, 2001. – 15 с.

Получено 01.12.2014

О. Е. САМОЙЛОВА МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯЖІННЯ ГРУПОВИХ ХІМІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ БІТУМУ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

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

бітуми, групові хімічні компоненти, когезія, адгезія, крайовий кут змочування, олії, смоли, асфальтени, поверхневий натяг, комп'ютерне матеріалознавство

HELEN SAMOYLOVA MODELLING OF A SUPERFICIAL TENSION GROUP CHEMICAL COMPONENTS OF BITUMEN

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The estimation of size of surface-tension of group chemical components of bitumen with the use of receptions of computer material and components science has been carried out. Advantage of bitumen having high maintenance of resins and relatively subzero maintenance of oils for making of bituminous concretes from position of providing of high cohesive and adhesion indexes has been shown.

bitumen, group chemical components, cohesion, adhesion, angle of contact moistening, oil, resin, asphaltenes, surfacetension

Самойлова Олена Едуардівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної екології і хімії, старший науковий співробітник ДП «УкрДержНДІпластмас». Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження полімерних композиційних матеріалів.

Самойлова Елена Эдуардовна – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии, старший научный сотрудник ГП «УкрГосНИИпластмасс». Научные интересы: физико-химические исследования полимерных композиционных материалов.

Samoylova Helen – PhD (Eng.), Associate Professor, Applied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, a senior research worker of DP «Ukrainian State Scientifically – Research Institute of Plastic the Masses». Scientific interests: physical and chemical researches of polymeric composition materials.