

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ

ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Автомобильные дороги»

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

Методические указания

Ростов-на-Дону

ДГТУ

2018

УДК 69

Составители: С.А. Чернов, К.Д. Голубин, Е.А. Еременко

Научно-исследовательская работа : метод. указания. –  
Ростов-на-Дону : Донской гос. техн. ун-т, 2018. – 68 с.

Описаны цели и задачи научно-исследовательской работы.  
Изложены требования к содержанию и оформлению отчета.

Предназначены для обучающихся по направлению 08.04.01  
Строительство по программам «Автомобильные дороги» и  
«Проектирование, строительство автомагистралей и управление их  
состоянием».

УДК 69

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Донского государственного технического университета

Ответственный за выпуск зав. кафедрой «Автомобильные дороги»

д-р техн. наук, профессор Е.В. Углова

---

В печать 18.12.2018 г.

Формат 60x84/16. Объем 4,3 усл.п.л.

Тираж 50 экз. Заказ №1822

---

Издательский центр ДГТУ

Адрес университета и полиграфического предприятия:

344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

© Донской государственный  
технический университет, 2018

## Оглавление

1. Значение и задачи курса НИР в формировании магистров .....	4
2. Энергетика химических процессов. Термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия и энтропия.....	5
3. Тепловые эффекты процессов. Второй закон термодинамики. Энергия Гипса.....	10
4. Скорость протекания химических процессов. Закон действия масс. ....	11
5. Зависимость скорости протекания технологических процессов от температуры. ....	16
6. Органические вяжущие вещества исследования элементарного состава битума.....	18
7. Исследование структурообразования битумов. Структурные типы вязких дорожных битумов.....	22
8. Нормативные характеристики дорожных битумов и их обобщенные деформационные зависимости.....	29
9. Устойчивость битума к старению. Адгезионные и пластичные свойства битумов. ....	32
10. Грубодисперстные системы. Коллоидные растворы. ....	37
11. Строение коллоидных систем. Коагуляция и седиментация. ....	44
12. Коллоидные состояния как необходимая фаза всех вяжущих материалов .....	50
13. Щебеночно-мастичный асфальтобетон.....	53
14. Мастичные органоминеральные смеси .....	54
15. Шероховатые слои дорожных одежд .....	55
16. Литые цветные и холодные асфальтобетоны .....	57
17. Эмульсии и эмульсионно-минеральные смеси Битумы. ....	63
Литература .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>

## 1. Значение и задачи курса НИР в формировании магистров

Основной целью НИР магистранта является развитие способности самостоятельного осуществления научно-исследовательской работы, связанной с решением сложных профессиональных задач в инновационных условиях.

Научно-исследовательская работа в семестре выполняется студентом-магистрантом под руководством научного руководителя. Направление научно-исследовательских работ магистранта определяется в соответствии с магистерской программой и темой магистерской диссертации.

Задачами НИР является:

- обеспечение становления профессионального научно-исследовательского мышления магистрантов, формирование у них четкого представления об основных профессиональных задачах, способах их решения;

- формирование умений использовать современные технологии сбора информации, обработки и интерпретации полученных экспериментальных и эмпирических данных, владение современными методами исследований;

- формирование готовности проектировать и реализовывать в образовательной практике новое содержание учебных программ, осуществлять инновационные образовательные технологии;

- обеспечение готовности к профессиональному самосовершенствованию, развитию инновационного мышления и творческого потенциала, профессионального мастерства;

- самостоятельное формулирование и решение задач, возникающих в ходе научно-исследовательской и педагогической деятельности и требующих углубленных профессиональных знаний;

- проведение библиографической работы с привлечением современных информационных технологий.

Выпускающая кафедра, на которой реализуется магистерская программа, определяет специальные требования к подготовке магистранта по научно-исследовательской части программы. К числу специальных требований относятся:

- владение современной проблематикой данной отрасли знания;
- знание истории развития конкретной научной проблемы, ее роли и места в изучаемом научном направлении;
- наличие конкретных специфических знаний по научной проблеме, изучаемой магистрантом;
- умение практически осуществлять научные исследования, экспериментальные работы в той или иной научной сфере, связанной с

магистерской программой (магистерской диссертацией);

• умение работать с конкретными программными продуктами и конкретными ресурсами Интернета и т.п.

## **2. Энергетика химических процессов. Термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия и энтропия**

Химическое превращение материалов связано с качественным скачком – исчезают одни вещества, образуются другие. Такой процесс сопровождается перестройкой электронных структур атомов, ионов и молекул и заметным выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д., то есть происходит превращение химической энергии в другие виды энергии.

Энергетические эффекты химических процессов изучает наука химическая термодинамика.

Термодинамика - научная дисциплина, которая рассматривает переводы энергии из одной формы в другую. Все эти изменения наблюдаются при различных физических и химических процессах.

Термодинамика устанавливает возможность и пределы самопроизвольного (без затраты работы) течения процессов в данном направлении при заданных условиях. Ее ограниченность в том, что она не рассматривает механизм протекающих процессов и ничего не говорит о скоростях явлений. Но, не смотря на то, что выводы термодинамики являются общими, они имеют большое практическое значение, так как технологическую схему какого-либо процесса выбирают на основе термодинамических расчетов.

Объектом изучения в термодинамике является система.

Система - это тело или группа тел, мысленно обособляемых от окружающей среды. Она характеризуется определенным запасом энергии. Изолированная система не обменивается энергией с окружающей средой.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные (однородные) системы состоят из одной фазы, гетерогенные (разнородные) - из двух или нескольких фаз.

Фаза - это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор сульфата меди или какой-либо другой растворимой соли. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы сульфата меди, то рассматриваемая система гетерогенна. Другим примером гомогенной системы может служить вода, но вода с плавающим в ней льдом уже будет считаться системой гетерогенной.

В термодинамике состояние системы характеризуется при помощи ряда переменных, называемых параметрами: давление -  $p$ , объем -  $V$ , температура -  $T$ , масса -  $m$ .

На основе этих параметров могут быть выведены другие характеристики, зависящие от них и называемые термодинамическими функциями.

Термодинамические функции позволяют характеризовать состояние системы и происходящие в ней изменения. К этим функциям относятся:  $U$  - внутренняя энергия;  $H$  - энтальпия;  $S$  - энтропия;  $G$  - изобарно-изотермический потенциал.

Большое значение имеет функция, называемая внутренней энергией  $U$ .

Внутренняя энергия  $U$  - это общий запас энергии системы (или вещества) без учета потенциальной и кинетической энергий. Она складывается из энергии движения молекул, энергии движения электронов в атомах, энергии движения ядер и внутриядерной энергии межмолекулярного взаимодействия, т.е. сюда входят все виды энергии кроме потенциальной и кинетической.

Внутренняя энергия  $U$  зависит от массы и от тех условий, в которых вещество находится, например, от состояния (твердое, жидкое, газообразное) или от природы вещества. Равные массы различных газов  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $O_2$ , имеют разные значения внутренней энергии  $U$ , т.к. неодинакова природа этих газов и различно строение их молекул. Разным массам одного и того же газа соответствует тоже не одинаковая внутренняя энергия. К сожалению, непосредственно абсолютное значение внутренней энергии не может измерено, поэтому можно лишь говорить об изменении внутренней энергии процесса, т.е.  $\Delta U$ . Причем внутренняя энергия не зависит от пути, а лишь только от начального и конечного состояния системы.



$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

Такие функции, изменение которых не зависит от пути, называются функциями состояния.

### Энергетические эффекты реакций

Химические процессы, как правило, протекают либо с выделением, либо с поглощением тепла. Такие процессы называются:

- экзотермические (+  $Q$ ), которые сопровождаются выделением тепла;
- эндотермические (-  $Q$ ), которые сопровождаются поглощением тепла.

### Первый закон термодинамики

Тепло подводимое к некоторой системе тратится на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $A$

Это можно записать следующим образом:  $Q = \Delta U + A$ .

Данное уравнение является аналитическим выражением первого закона термодинамики. Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии. Сформулировать первый закон термодинамики можно следующим образом: в изолированной системе общий запас энергии системы – величина постоянная или разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.

Обратимся к выражению  $Q = \Delta U + A$ , тогда  $\Delta U = Q - A$ , где

$A$  – работа расширения при химической реакции.

Под работой против внешних сил подразумевается работа против внешнего давления. Она равна:  $A = P \cdot \Delta V = P(V_2 - V_1)$ , где:  $\Delta V = (V_2 - V_1)$ ;

$\Delta V$  изменение объема,  $P$  – давление.

Итак, первый закон термодинамики может быть представлен в виде уравнения:

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V.$$

Проанализируем данное выражение для круговых, изохорных и изобарных процессов.

### 1. Для круговых процессов

Совершив процесс (работу), система вернулась в исходное состояние. Изменение внутренней энергии  $U$  в этом процессе равно нулю  $\Delta U = 0$ , так как  $U_1 = U_2$  и, следовательно,  $Q = A = P \cdot \Delta V$ .

Таким образом, для круговых процессов подводимое к системе тепло тратится на совершение внешней работы.

### 2. Для изохорных процессов

Для изохорных процессов  $V = const$ ,  $\Delta V = 0$  и, следовательно,  $Q_V = \Delta U$

Таким образом, для изохорных процессов подводимое к системе тепло расходуется на изменение внутренней энергии системы.

### 3. Для изобарных процессов

Для изобарных процессов  $P = const$ ,  $Q_p = \Delta U + P \Delta V$ , таким образом

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1), \text{ а значит } Q_p = (U_2 + P V_2) - U_1 + P V_1$$

Обозначим  $U + P V = H$ , где  $H$  – энтальпия.

Тогда получим, что  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .  $Q_p = \Delta H$

Функция  $H$  – данная энтальпия является функцией состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути, а только зависит от начального и конечного состояния системы.

$H = U + P V$  – энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но еще включает  $P V$ , энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления.

Таким образом, энтальпия характеризует состояние системы при постоянном давлении ( $P = const$ ). Сравнивая  $Q_v = \Delta U$  и  $Q_p = \Delta H = \Delta U + PV$ , можно заключить, что  $Q_p > Q_v$  на величину  $PV$ .

### **Стандартные энтальпии образования**

Энтальпии элементарных (простых) веществ в стандартных условиях принимаются равными нулю. Пример:



Для простых веществ хлора и водорода стандартная энтальпия  $\Delta H^\circ$  образования равна нулю. Стандартные условия:  $T = 298^\circ\text{К}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ .  $\Delta H^\circ \text{Cl}_2 = 0$   $\Delta H^\circ \text{H}_2 = 0$

Для многих веществ важной характеристикой является энтальпия сгорания (теплота сгораний), которая дается для стандартных условий. Энтальпии образования и сгорания для многих веществ известны и сведены в справочные таблицы. Существование таких таблиц (справочников) упрощает расчеты, так как благодаря знанию теплоты образования и сгорания можно рассчитать тепловые эффекты для многих тысяч реакций.

В настоящее время известны энтальпии образования примерно для 4 тысяч веществ.

### **Направленность процессов. Второй закон термодинамики Энтропия**

Любая форма энергии (механическая, электрическая, химическая и др.) может полностью перейти в теплоту. Однако вся теплота не может полностью переходить в работу или иную форму энергий. Та доля теплоты, которая в данных условиях не способна превращаться в другие формы энергии, является как бы связанной, т.е. как бы обесцененной. Мера такого обесценивания выражает термодинамическая функция, называемая энтропией и обозначаемая буквой  $S$ .

Следовательно, энтропия ( $S$ ) - это мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может переходить самопроизвольно в другие формы. Отсюда связанная энергия и энтропия отражают одно и то же явление.

Понятие энтропии как термодинамической функции было введено Р. Клаузиусом в 1850 г. Энтропия может быть представлена в виде выражения  $S = Q/T$ ,  $S = \frac{Q}{T} = \frac{\text{дж/моль}}{\text{град}} = \frac{\text{кал/моль}}{\text{град}}$ , где  $Q$  - теплота процесса, а  $T$  - температура

Из уравнения следует, что чем больше тепловой энергии участвует в процессе, тем выше энтропия.

Энтропия является функцией состояния, а, следовательно, её изменение не зависит от пути, но зависит от начального и конечного состояния системы.  $\Delta S = S_2 - S_1$ , если  $S_2 > S_1$ .

Работа, внутренняя энергия и т.д. - все они легко и наглядно могут быть представлены. Понятие энтропии не обладает такой характеристикой.

Энтропию можно объяснить еще таким образом. Мы уже рассмотрели, что большинство процессов стремится к выравниванию (например, температуры, давления, концентрации и т.д.), рассеянию, диффузии, т.е. стремиться к достижению равновесия. Во всех этих процессах выравнивания система стремится перейти из состояния с меньшим беспорядком. Количественной мерой разупорядоченности системы является  $S$  – энтропия. При переходе из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, энтропия возрастает, этот процесс идет самопроизвольно. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц.

$\Delta S$  возрастает при нагревании, испарении, плавлении, расширении. Процессы, связанные с упорядоченностью системы, ведут к уменьшению энтропии.  $\Delta S$  убывает при конденсации, кристаллизации, полимеризации, увеличении давления.

Рассчитаем изменение энтропии в некотором процессе. Например, при плавлении льда, которое, как известно, происходит при  $0^\circ\text{C}$ . Теплота плавления одного моля льда равна  $6,010$  Кдж/моль. Итак,  $T = 0 + 273\text{ K} = 273\text{ K}$ .  $Q_{пл} = 6,010$  Кдж/моль.

Следовательно, при плавлении одного моля льда энтропия возрастает на  $22$  джоуля.

Давление способствует упорядоченности системы и следовательно уменьшает энтропию. Возьмем  $1$  грамм-моль  $\text{NH}_3$  при  $T = 500\text{ K}$  и разным давлением:

$$S: \text{NH}_3(\text{г}) \text{---} 500^\circ\text{C}, 1 \text{ атм. ---} 50,7 \text{ кал/моль град} = 200 \text{ дж/моль К.}$$

$$S: \text{NH}_3(\text{г}) \text{--} 500^\circ\text{C}, 300 \text{ атм. ---} 35,0 \text{ кал/моль град} = 140 \text{ дж/моль К.}$$

Давление вызывает упорядоченность системы, а следовательно, с увеличением давления энтропия ( $S$ ) уменьшается, правда незначительно.

Изменение энтропии в химических процессах вычисляется следующим образом. Имеем реакцию (в общем виде)  $aA + bB = cC + dD$ .

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} = [dS_d + cS_c] - [aS_a + bS_b]$$

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} = \sum S_{\text{конечн.}} - \sum S_{\text{исходн.}}$$

Чтобы энтропии веществ были сравнимы как и энтальпии, образования принято относить к определенным условиям: температура  $25^\circ\text{C}$  или  $298\text{ K}$ , давление  $1$  атмосфера или  $101,3\text{ кПа}$ . Это стандартные условия.

Энтропия при этих условиях обозначается -  $\Delta S^\circ_{298}$  и называется стандартной энтропией.

### 3. Тепловые эффекты процессов. Второй закон термодинамики. Энергия Гипса.

Раздел термодинамики, где изучаются тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. Измерение тепловых эффектов производится в приборах, называемых калориметрами.

Основной закон термохимии был установлен в 1840 г, петербургским академиком Генрихом Ивановичей Гессом, который гласит, что тепловой эффект реакции не зависит от пути, а только от начального и конечного состояния и вида веществ, участвующих в реакции (при  $P=const$  и  $V=const$ )

Необходимо подчеркнуть, что закон Гесса справедлив лишь при  $V=const$  и  $P=const$  так как в этих условиях  $Q_v = \Delta U$ . Обе функции  $U$  и  $H$  – функции состояния, их изменение не зависит от пути и однозначно определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций, которые не могут быть определены опытным путем. Из закона Гесса вытекает ряд следствий, среди которых наиболее важным является: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом энтальпий образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакций. Например, для реакции  $aA + bB = cC + dD$ .

Пример:  $\Delta H_{хим.р} = [c\Delta H_c + d\Delta H_d] - [a\Delta H_a + b\Delta H_b]$ , тогда выражение можно представить таким образом  $\Delta H_{хим.р} = \sum \Delta H_{пр.р.} - \sum \Delta H_{пр.в.}$

Первый закон термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет протекать процесс и до какого предела, ответ на этот вопрос может дать только второй закон термодинамики. Многочисленные наблюдения выявили определенную направленность самопроизвольно, без затраты внешней работы, протекающих процессов:

- тепло не может переходить от холодного к нагретому телу;
- диффузия идет от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией;
- электрический ток течет от более высокого потенциала к более низкому;
- раствор не может разделиться на составляющие вещества и т.д.

Таким образом, второй закон определяет направленность превращения энергии. Второй закон термодинамики так же, как и первый, подтверждается всем накопленным опытом человечества и имеет несколько формулировок. Первая из них, правда, высказанная в несколько иной форме еще М.В. Ломоносовым (1747 г) и Р. Клаузиусом (1850 г), имеет следующую

формулировку: теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплему. Отсюда, следует, что в замкнутой системе переход тепла в работу будет совершаться только при наличии разности температур и только при наличии нагревателя и холодильника, обуславливающих переход от более нагретого тела к более холодному.

Следовательно, при  $T = Const$ , теплота не может самопроизвольно превращаться в работу. Было установлено, что даже в самой идеальной машине в работу превращается только часть той теплоты, которая отдается от нагревателя холодильнику.

#### **4. Скорость протекания химических процессов. Закон действия масс.**

Многое удастся узнать о химических реакциях, изучая скорость их протекания и факторы, от которых она зависит. Этим занимается раздел химии, называемый ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКОЙ.

Вспомним уже известное нам определение скорости химической реакции:

Скоростью химической реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы.

Количество вещества выражают в МОЛЯХ, а объем в ЛИТРАХ. В этом случае мы получаем удобную для работы величину - КОНЦЕНТРАЦИЮ вещества в моль/л, которая ИЗМЕНЯЕТСЯ в ходе реакции.

Таким образом, скоростью реакции называют изменение концентрации какого-нибудь вещества, участвующего в реакции, за единицу времени (например, за секунду или за минуту). Отсюда другое определение скорости реакции:

Скоростью химической реакции называется ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ реагента или продукта в единицу времени.

Разницу между тем, что было и тем, что стало, часто обозначают буквой греческого алфавита  $\Delta$  (дельта) Следовательно, только что приведенное определение математически можно выразить так:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

где  $v$  - скорость реакции,  $\Delta C$  - изменение концентрации (в моль/л), а  $\Delta t$  - интервал времени, в течение которого это изменение произошло (сек). Следовательно, размерность у скорости реакции такая: "моль/л · сек".

За скоростью реакции  $A + B = V$  можно следить по расходованию одного из реагентов (А или В), либо по накоплению продукта (В). Здесь мы сталкиваемся с серьезной проблемой: скорость реакции может постоянно МЕНЯТЬСЯ. Действительно, в начале реакции, когда молекул А и В еще много,

столкновения между ними происходят гораздо чаще, чем в конце реакции, когда молекул А и Б уже намного меньше. Как мы знаем, столкновения молекул являются поводом для реакции между ними. На рис. 9-10 показана упрощенная модель реакции  $A + B = V$ , в которой каждое столкновение приводит к химической реакции между двумя частицами. Впрочем, такие реакции тоже есть. Например, практически каждое столкновение ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе приводит к образованию молекулы  $H_2O$  (у этой реакции низкая энергия активации).

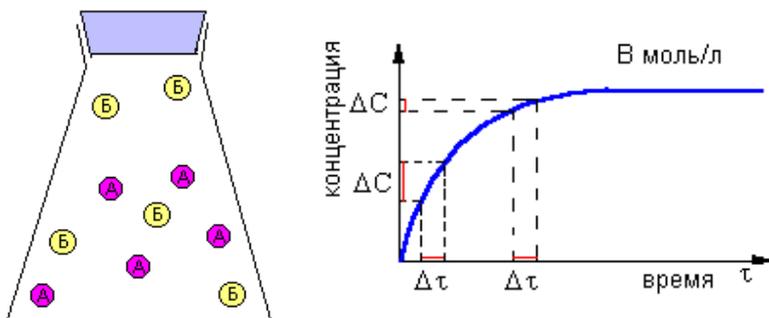


Рис. 9-10. Модель реакции  $A + B = V$ .

Образование продукта (В) происходит быстро в начале реакции и замедляется ближе к концу реакции. На графике накопления продукта (В) в смеси хорошо видно, что при одном и том же интервале времени  $\Delta t$  изменение концентрации  $\Delta C$  в начале реакции больше, чем в конце реакции. Таким образом, скорость химического превращения может постоянно меняться в ходе реакции.

Как же быть в таком случае? Что принимать за истинную скорость реакции? К счастью, существует подход, который позволяет устранить эту трудность в изучении скоростей химических реакций.

Чем больше концентрация молекул (А) или (Б) в смеси, тем больше вероятность столкновения между ними. Если обозначить буквами А и Б (в квадратных скобках) молярные концентрации этих веществ, то скорость реакции будет пропорциональна произведению этих молярных концентраций:

$$v = [A \text{ моль/л}][B \text{ моль/л}] \quad (1)$$

В дальнейшем обозначения "моль/л" в квадратных скобках мы уже писать не будем. Заметим, что в полученном нами выражении (1) для скорости химической реакции размерности левой и правой части не совпадают. Действительно, размерность скорости реакции, как мы уже знаем, "моль/л · сек", а размерность произведения в правой части уравнения другая: "моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>". Для того чтобы выровнять размерности в правой и левой частях уравнения, нужен коэффициент пропорциональности. Обозначим его буквой  $k$  и присвоим ему размерность "л/моль · сек". Тогда уравнение (1) примет такой вид:

$$v = k[A][B] \quad (2)$$

Оказалось, что коэффициент пропорциональности  $k$  способен выполнять гораздо более полезную функцию, чем простое выравнивание размерностей в левой и правой частях уравнения (2). Коэффициент  $k$  НЕ ЗАВИСИТ от концентраций  $[A]$  и  $[B]$ . Эти концентрации (как и скорость) могут изменяться в ходе реакции, но значение  $k$  сохраняется ПОСТОЯННЫМ для данной реакции в выбранных условиях. Поэтому коэффициент  $k$  называют КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ. Уравнение (2) называется КИНЕТИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ для реакций типа  $A + B = V$  (или  $A + B = V + \Gamma + \dots$ ).

Интересно, что в кинетическом уравнении скорость реакции не зависит от количества ПРОДУКТОВ реакции и их концентраций. Это и понятно: ведь скорость реакции в данном случае определяется только столкновениями молекул реагентов (A) и (B).

Константу скорости  $k$  можно определить экспериментально: она численно равна скорости реакции в тот момент, когда концентрации исходных веществ равны 1 моль/л:

$$v = k[A][B] = k[1][1], \text{ следовательно, в этот момент } v = k.$$

Константа скорости  $k$  дает химикам возможность КОЛИЧЕСТВЕННО обсуждать вопросы, связанные с изучением скоростей реакций. Приведем примеры:

Реакция	Условия	Кинетическое уравнение	$k$
$H^+ + OH^- = H_2O$	20 °C	$v = k[H^+][OH^-]$	$1,4 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек
$NH_4^+ = NH_3 + H^+$	20 °C	$v = k[NH_4^+]$	24 сек <sup>-1</sup>

Измеренные константы скоростей приведенных реакций позволяют уже не просто говорить о том, что реакция нейтрализации ( $H^+ + OH^-$ ) протекает намного быстрее реакции разложения иона аммония. Можно рассуждать количественно: при 20 °C реакция нейтрализации протекает в  $6 \cdot 10^9$  раз быстрее, чем реакция распада иона аммония на аммиак и ион водорода.

Интересен вопрос о том, почему в кинетическом уравнении (2) фигурирует именно ПРОИЗВЕДЕНИЕ молярных концентраций реагентов? Почему, например, не сумма? Ответ можно получить экспериментально и теоретически. Эксперимент подтверждает правильность кинетического уравнения, но к нему можно прийти и из теории вероятностей.

Для того чтобы столкнуться, молекулы (A) и (B) должны оказаться одновременно в какой-то точке пространства. Вероятность того, что два независимых события произойдут одновременно (молекулы A и B окажутся в одно время в одном и том же месте) равна ПРОИЗВЕДЕНИЮ вероятностей каждого из этих событий по отдельности. Это положение теории вероятностей

легко проверяется. Наибольшую вероятность обозначают единицей. Например, вероятность того, что подброшенная вверх монета упадет плашмя, практически равна 1. Вероятность того, что монета упадет орлом вверх, равна 1/2. Если мы подбросим одновременно две монеты, то вероятность того, что обе они упадут орлом вверх, составляет  $1/2 \cdot 1/2 = 1/4$ . Это означает, что в серии из 4-х опытов с подбрасыванием монет только один раз выпадут два орла. Если в маленькой серии опытов и произойдет отклонение от теории, то в большой серии (например, из 100 опытов), таких отклонений уже практически не наблюдается. Можете проверить сами.

Вероятность для молекул А одновременно оказаться в одном и том же месте прямо пропорциональна молярной концентрации этих молекул [А]. Это же можно сказать о молекулах В. Следовательно, вероятность их столкновения должна быть пропорциональна ПРОИЗВЕДЕНИЮ молярных концентраций [А][В].

Бывают случаи, когда реакция происходит в результате одновременного столкновения трех частиц. Например, для реакции  $2A + B = V$  (или  $2A + B = V + \Gamma + \dots$ ) кинетическое уравнение должно выглядеть так:

$$v = k[A][A][B] \text{ или } v = k[A]^2[B]$$

В общем случае, для реакции



кинетическое уравнение для скорости реакции записывается следующим образом:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (3)$$

Оно представляет собой произведение концентраций реагентов, каждая из которых взята в степени, равной числу молей соответствующего вещества в полном уравнении реакции. Это не что иное, как математическая запись ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС.

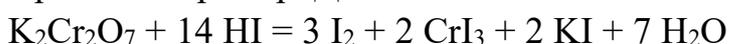
Часто встречается и термин ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС, причем можно использовать любое из этих названий. Закон действующих масс и его математическое выражение - кинетическое уравнение - называют основным законом химической кинетики. Этот закон можно сформулировать так:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов.

Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских ученых Гульдберга и Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Этими исследователями было экспериментально показано, что скорость реакции пропорциональна произведению "масс реагентов в реакции", то есть "действующих масс", откуда и возникло название.

Общее уравнение (3) потребуется нам только для обсуждения в последующих параграфах вопросов, связанных с химическим равновесием. В реальных химических реакциях одновременное столкновение между собой уже трех реагирующих частиц - редкое событие, поэтому таких реакций немного. Большинство химических реакций происходит либо при распаде одной частицы ( $A = B + B + \Gamma \dots$ ), либо при столкновении между собой двух частиц ( $A + B = B + \Gamma \dots$ ). Если уравнение реакции сложное, то, скорее всего, она включает в себя несколько более простых реакций, каждая из которых происходит путем попарных столкновений, либо путем распада одной частицы. Эти простые реакции называют элементарными реакциями. Только для таких элементарных реакций справедливо кинетическое уравнение (3).

Приведем пример. Для окислительно-восстановительной реакции:



не следует торопиться записать кинетическое уравнение:

$$v = k[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7][\text{HI}]^{14} \text{ (неправильно!)}$$

Эта сложная реакция на самом деле включает в себя несколько простых (элементарных) реакций. Трудно представить, что для образования продуктов должны одновременно столкнуться между собой одна молекула  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 14 молекул  $\text{HI}$ . Это совершенно невероятное событие! Кроме того, оба исходных соединения распадаются в растворе на ионы, поэтому трудно даже ожидать, что между собой должны столкнуться частицы восстановителя ( $\text{I}^-$ ) и окислителя ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) в виде анионов (ведь они отталкиваются друг от друга). Ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  должен претерпеть ряд сложных превращений, прежде чем превратится в частицу, столкновение которой с ионом иода действительно приведет к химической реакции. Для этого должно произойти несколько элементарных реакций, каждая из которых описывается своим собственным (простым) кинетическим уравнением и имеет свою константу скорости.

В итоге общую скорость реакции определяет какая-то самая медленная элементарная реакция. Такая реакция называется лимитирующей стадией. Как же найти общее кинетическое уравнение для нашей окислительно-восстановительной реакции? Сделать это можно только экспериментально. Оказалось, что скорость данной реакции при  $25^\circ\text{C}$  зависит только от концентрации бихромата калия и НЕ ЗАВИСИТ от концентрации иодоводородной кислоты  $\text{HI}$ :

$$v = k[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

Следовательно, лимитирующая стадия связана с каким-то превращением бихромата калия. Так кинетика помогает узнать механизм реакции. Если написать не просто уравнение реакции, включающее только исходные вещества и конечные продукты, но и все промежуточные вещества в этой реакции (часто

они неустойчивы и выделить их невозможно), то мы получим запись механизма реакции. Именно промежуточные вещества определяют выбор того или иного возможного направления реакции. Поэтому знание механизма позволяет управлять реакцией по желанию химика. Для выяснения механизма требуются дополнительные исследования.

Приведем другой пример. Изучение реакции окисления NO кислородом показало, что в этом случае кинетическое уравнение соответствует полному химическому уравнению:



$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Это редкий пример тримолекулярной реакции. Молекулярность реакции - это число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Например, реакция  $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$  является мономолекулярной, а реакция  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  - бимолекулярной.

О кинетическом уравнении  $v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c$  говорят, что оно имеет порядок по каждому из входящих в него веществ. Порядок реакции по данному веществу - это показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении. Например, уравнение  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  имеет второй порядок по NO и первый порядок по O<sub>2</sub>. Сумма порядков по всем веществам ( $a + b + c$ ) называется общим или суммарным порядком реакции. Например, кинетическое уравнение  $v = k[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  имеет общий второй порядок. Уравнение  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  имеет общий третий порядок. Уравнения типа  $v = k[\text{NH}_4^+]$  или  $v = k[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  - первого порядка.

Для элементарных реакций порядок реакции - целочисленная величина, совпадающая с молекулярностью реакции. Для всех других (не элементарных, сложных) реакций их порядки **МОЖНО ОПРЕДЕЛИТЬ ТОЛЬКО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО**. Причем они могут иметь как целочисленные, так и дробные и (даже нулевое!) значение. В реальных кинетических исследованиях редко встречается порядок реакции выше третьего.

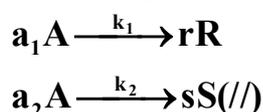
## **5. Зависимость скорости протекания технологических процессов от температуры.**

Как уже указывалось, скорость химической реакции зависит от большого числа различных факторов. Из кинетических уравнений следует прежде всего, что скорость простой реакции пропорциональна концентрациям веществ, являющихся реагентами в данной реакции. Следовательно, для простых реакций увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к

увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Если реакция, описываемая стехиометрическим уравнением (I), характеризуется различающимися частными порядками по компонентам А и В, то наибольшее влияние на скорость реакции будет оказывать изменение концентрации реагента, имеющего больший частный порядок. Например, если кинетическое уравнение реакции, в которой участвуют два реагента, имеет вид  $w_{rA} = kC_A^2 C_B^{0,25}$ , то увеличение концентрации реагента А в 2 раза вызовет рост скорости в 4 раза, а двухкратное увеличение концентрации реагента В приведет к увеличению скорости лишь в 1,19 раза.

Для сложных реакций, в частности для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом также не является однозначным. Рассмотрим для примера систему из двух параллельных реакций разного порядка (при постоянной температуре):



Говоря об увеличении скорости такой реакции, нужно сначала решить, какая реакция более важна, т. е. какая реакция приводит к образованию нужного целевого продукта. Нас интересует чаще всего не то, насколько быстро израсходуется реагент А, а насколько быстрее целевой продукт будет образовываться по сравнению с побочным продуктом.

Пусть в рассматриваемом примере целевым является продукт первой реакции R, а побочным продукт S.

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются мгновенной или дифференциальной селективностью [см. уравнение (I 24)], равной отношению скорости расходования реагента А на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции.

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется отношением скоростей реакций, а скорость реакции по мере ее протекания меняется. Таким образом, дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешения),  $\varphi'$  остается постоянной величиной.

При протекании химической реакции меняются концентрации реагентов и продуктов.

$$\phi' = \frac{1}{1 + \frac{k_{2,0} \exp(-E_2/RT)}{k_{1,0} \exp(-E_1/RT)}} = \frac{1}{1 + \sigma \exp(\Delta E/RT)} \quad (3.14)$$

Пренебрегая слабым влиянием температуры на предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса, считаем, что  $\sigma = k_{2,0}/k_{1,0}$  от температуры не зависит. Производная

$$\frac{d\phi'}{dT} = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2} \sigma \exp \frac{\Delta E}{RT}}{[1 + \sigma \exp(\Delta E/RT)]^2} \quad (3.15)$$

положительна, если  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$ , и отрицательна, если  $\Delta E < 0$ .

Таким образом, если энергия активации целевой реакции превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры наблюдается рост дифференциальной селективности, т. е. относительно более быстрое увеличение скорости целевой реакции по сравнению с увеличением скорости побочной реакции и суммарной скорости процесса. Наоборот, если  $E_1 < E_2$ , для увеличения дифференциальной селективности  $\phi'$  нужно понижать, а не повышать температуру.

Из уравнения Аррениуса видно, что принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции — изменение величины  $E$  — энергии активации реакции. Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и значение энергии активации. Такой путь возможен при применении катализаторов.

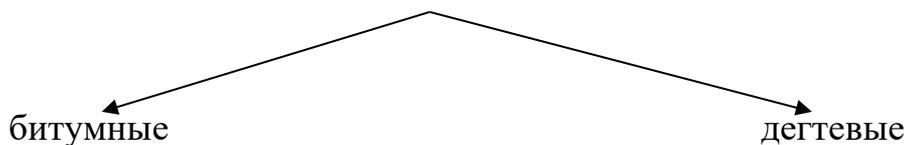
Из приведенного выше рассмотрения влияния температуры на скорость реакций с различной энергией активации следует, что в случае применения катализатора для ускорения целевого процесса при проведении параллельных реакций возможна такая ситуация, когда энергия активации побочной реакции окажется выше энергии активации целевой реакции, и тогда увеличение температуры, часто применяемое для интенсификации химико-технологических процессов, приведет к снижению селективности по целевому продукту.

## **6. Органические вяжущие вещества исследования элементарного состава битума.**

**Органические (черные)** вещества включают в себя битумные и дегтевые вяжущие, полимеры и органические клеи. На основе этих вяжущих производят:

асфальтовые бетоны и растворы, рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы, мастики, пасты, эмульсии и некоторые лаки.

Органические (черные) вяжущие, материалы и изделия на их основе делятся:



Битумные и дегтевые вяжущие (черные вяжущие) представляют собой сложные смеси высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных (соединений углеводородов с серой, кислородом, азотом), изменяющих свои физико-механические свойства в зависимости от температуры.

**Дегтевые** – искусственные материалы, получаемые в заводских условиях при сухой перегонке твердых видов топлива. Дегтевые вяжущие вещества делятся на каменноугольные или сланцевые, или сплавы дегтевых масел с пеками.

Смешанного вида вяжущие вещества – гудрокомовые, продукты совместного окисления каменноугольных масел и нефтяного гудрона.

Дегте- и битумнополимерные – содержащие нефтяные битумы или каменноугольные дегтевые вещества и полимеры.

Битумные и дегтевые вяжущие имеют темно-коричневый или черный цвет, поэтому их часто называют черными вяжущими.

Основным и самым распространенным представителем органических вяжущих являются битумы.

Битумы представляют собой вещества, состоящие главным образом из смеси высокомолекулярных углеводородов, метанового  $C_nH_{2n+2}$ , нафтенового  $C_nH_{2n}$  и ароматического рядов и их кислородных и сернистых производных.

По преимущественному назначению битумы делят на дорожные, строительные и кровельные, изоляционные и хрупкие.

В зависимости от исходного сырья различают природные и искусственные нефтяные битумы.

Природным битумом называют органическое вещество черного или темно-коричневого цвета, которое при нагревании постепенно размягчается и переходит в жидкое состояние, а при охлаждении затвердевает. Такой битум в чистом виде встречается очень редко. Чаще встречаются пропитанные битумом горные породы (известняки, доломиты, песчаники, грунты). Природный битум образовался из нефти в результате медленного удаления из нее легких и средних фракций, а также под влиянием процессов полимеризации и окисления. В верхние слои земной коры нефть попала в результате миграции,

при этом под влиянием тепловых воздействий и давления на протяжении тысячелетий происходило заполнение пустот и пор горных пород и их пропитывание нефтью.

Природные битумы можно извлекать из битумных пород варкой в котлах или растворением в органических растворителях (экстрагированием). Извлечение битума из асфальтовых пород целесообразно лишь в том случае, когда содержание его в породе составляет не менее 10-15 %.

Другим способом добычи природного битума является его варка в воде, для чего породу измельчают до крупности 6-8 мм и загружают в котел с водой, подкисленный соляной кислотой. Воду в котле подогревают до кипения, при этом битум отделяется от породы и всплывает в виде пены. Этот битум переводят в отстойники для отделения от воды и минеральных примесей. Если битум имеет недостаточную вязкость, то его продувают перегретым паром или воздухом.

Битумные известняковые и доломитовые породы без извлечения битума используют в виде тонкого порошка (асфальтовый порошок) для получения асфальтовой мастики и асфальтовых бетонов.

Природные битумы отличаются высокой атмосферостойкостью и хорошим прилипанием к поверхности каменных материалов.

Искусственные битумы получают путем переработки нефти при выделении из нее газов (бутана, пропана, этилена) бензина, керосина, дизельного топлива и др. К искусственным относятся гудрон и нефтяные битумы.

### **Этапы перегонки нефти**

При фракционной перегонке нефти фракции разделяют по температуре кипения.

1) 40-180 °С – бензины от  $C_5H_{12}$  до  $C_{10}H_{22}$ .

При повторной перегонке получают:

40-70 °С – петролейный эфир;

70-100 °С – авиационный бензин;

100-120 °С – автомобильный бензин.

2) 180-270 °С – керосин  $C_{10}H_{22}$  –  $C_{16}H_{34}$ .

3) 270-360 °С – солярные масла от  $C_{12}H_{20}$ . Из них получают смазочные масла и различные виды дизельного топлива.

4) Мазут (нефтяные остатки до 40-50 %) содержат еще более тяжелые (высшие углеводороды). Из мазута получают смазочные масла, вазелин, парафин.

5) 360 °С – получают гудрон (битум).

В зависимости от способа производства различают нефтяные битумы



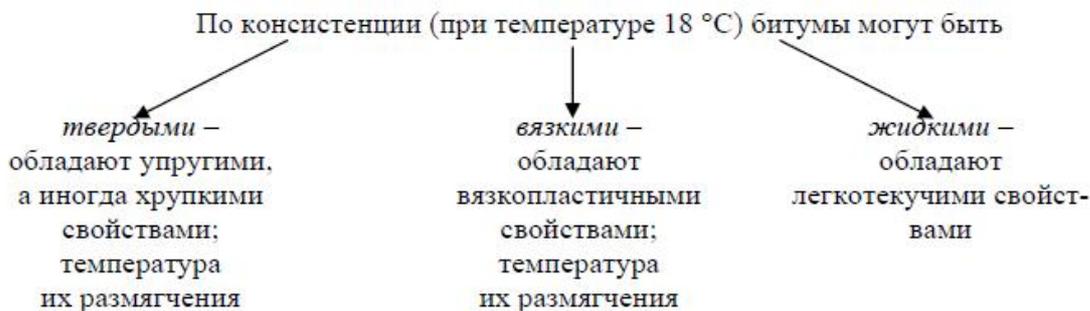
Остаточные битумы получают путем глубокого отбора масел из гудронов.

Гудрон – остаток после отгонки из мазута масляных фракций. Это основное сырье для получения нефтяных битумов, используется в виде вяжущего вещества в дорожном строительстве. При нормальной температуре это твердые или полутвердые продукты относительно малой вязкости.

Окисленные битумы получают путем продувки воздуха через нефтяные остатки (окисление гудрона). В процессе производства окисленных битумов кислород воздуха реагирует с водородом, содержащимся в остатках, образуя водяные пары. Потеря водорода сопровождается уплотнением нефтяных остатков ввиду их полимеризации и сгущения.

Крекинговые битумы получают при крекинге (разложении при высокой температуре) нефти и нефтяных масел с целью получения большого выхода бензина.

Продувка воздуха через эти остатки дает нам окисленные и крекинговые битумы.



Жидкие битумы различают 3-х классов: быстрогустеющие (БГ), среднегустеющие (СГ), медленногустеющие (МГ). Битумы классов БГ и СГ обычно изготавливают путем разжижения вязких битумов легкими разжижителями (керосином и т.д.). Битум класса МГ получают в остатке после перегонки нефти или разжижением вязких битумов маслянистыми продуктами нефтяного или каменноугольного происхождения. Каждый класс делят в зависимости от вязкости и марки.

Твердые и полутвердые битумы транспортируют в железнодорожных цистернах или в бумажной таре, а жидкие битумы – в нефтяных и мазутных цистернах. Все битумы необходимо хранить в специальных хранилищах.

## 7. Исследование структурообразования битумов. Структурные типы вязких дорожных битумов.

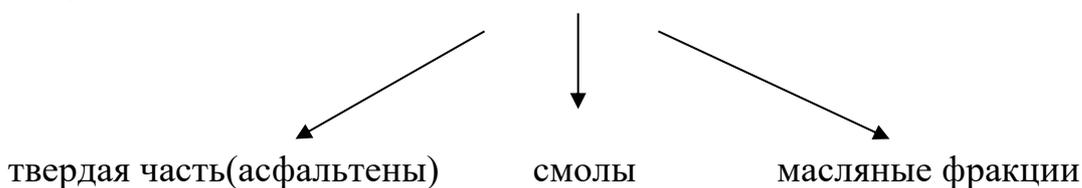
Битумы состоят из смеси высокомолекулярных углеводородов метанового ( $C_nH_{2n+2}$ ) и нафтенового ( $C_nH_{2n}$ ) рядов и их кислородных, сернистых и азотистых производных.

Элементарный состав битумов: С – 70-80 %; Н – 10-15 %; S – 2-9 %; О – 1-5 %; N – 0-2 %. Эти элементы находятся в битуме в виде углеводородов и их соединений с серой, кислородом и азотом.

Химический состав битумов весьма сложен. Так, в них могут находиться предельные углеводороды от  $C_9H_{20}$  до  $C_{30}H_{62}$ .

Все многообразные соединения, образующие битум, можно свести в три группы.

Битум



Твердая часть битума (асфальтены) – высокомолекулярные углеводороды и их производные с молекулярной массой 1000-5000, плотностью больше 1 г/см<sup>3</sup>, объединенные общим названием асфальтены. Некоторые асфальтены растворимы в маслянистых и смолистых фракциях, другие – карбены и карбоиды, содержащие свободный углерод, нерастворимы.

Асфальтены придают битуму твердость и теплоустойчивость. При длительном нагревании битума в присутствии воздуха масла и смолы переходят в асфальтены. Чрезмерно большое количество асфальтенов в битуме может образоваться также под действием солнечной радиации, что вызывает разрушение (старение) битума.

Смолы – вязкопластичные вещества, твердые или полутвердые при обыкновенной температуре, плотностью около единицы и молекулярной массой 500-1000. Состав углеводородов в смолах более сложный, чем в маслах. Смолы придают битумам вязкие свойства и пластичность.

Масла – жидкая при температуре группа углеводородов, плотностью менее 1 и молекулярной массой 100-500. Повышенное содержание масел в битуме придает им подвижность и текучесть.

Битум – это коллоидная система, в которой диспергированы асфальтены (дисперсная фаза), а дисперсионной средой являются смолы и масла. Асфальтены битума, диспергированные в виде частиц размером 18-20 мкм являются ядрами, каждое из них окружено оболочкой убывающей плотности

от тяжелых смол – к маслам. На рисунке 3 показана схема структуры битума. Свойства битума как дисперсной системы определяются соотношением входящих в него составных частей: масел, смол и асфальтенов.

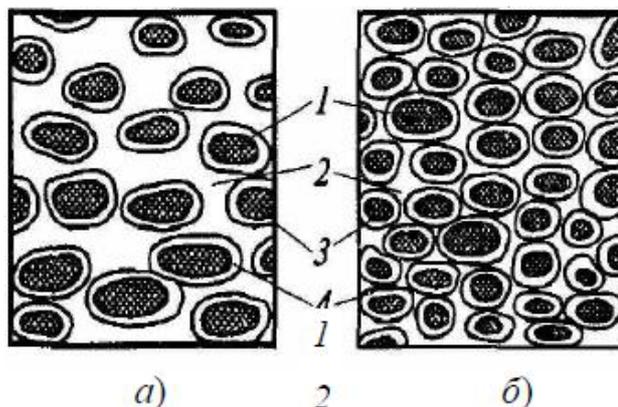


Рис. 3. Схемы структуры битума: а-жидкого; б-твердого  
1-мицелла; 2-раствор смол в маслах; 3-асфальтены(ядро мицеллы с размером 18-20мкм); 4-смолы(оболочка мицеллы)

Если в этой дисперсионной системе имеется избыток дисперсионной среды, то комплексные частицы (мицеллы) не контактируют между собой, свободно перемещаясь в дисперсионной среде. Такая структура характерна для жидких битумов при нормальной температуре и для вязких битумов при повышенных температурах.

При относительно пониженном количестве дисперсионной среды и большом количестве мицелл они, контактируя друг с другом, образуют мицеллярную пространственную сетку. Битумы, имеющие такую структуру, характеризуются высокой вязкостью и твердостью при комнатной температуре.

Свойства битума как дисперсной системы определяются соотношением входящих в него составных частей: масел, смол и асфальтенов. Повышение содержания асфальтенов и смол влечет за собой возрастание твердости, температуры размягчения и хрупкости битума. Наоборот, масла, частично растворяющие смолы, делают битум мягким и легкоплавким. Снижение молекулярной массы масел и смол также повышает пластичность битума.

Парафин, содержащийся в нефтяных битумах, ухудшает их свойства, повышает хрупкость при пониженных температурах, поэтому стремятся к тому, чтобы содержание парафина в битуме не превышало 5 %.

Жидкие битумы используют в основном при строительстве дорог (для обработки гравийных и щебеночных смесей, изготовления асфальтовых материалов). Из общего количества битумов 60 % используют в дорожном строительстве, а из оставшихся 40 % больше половины применяют для изготовления кровельных материалов.

## Структурные типы вязких дорожных битумов

Исследования процессов структурообразования битумов позволило А.С. Колбановской и В.В. Михайлову выявить возможные дисперсные структуры, образующиеся в битуме в зависимости от природы асфальтенов, вида углеводородов и количества смол в дисперсной среде. С этой целью ими проведены исследования не на реальных битумах, а на специально приготовленных модельных системах, в которых влияние каждого компонента битума можно изучить в чистом виде. Компоненты модельных систем получены путем адсорбционно-хроматографического разделения битумов на силикагеле.

На рисунке 4 представлены кривые структурообразования модельных систем битумов - зависимость наибольшей пластической вязкости (в отношении вязкости дисперсионной среды) от концентрации асфальтенов. На кривых можно различить три участка: начальный, где рост вязкости незначителен по величине и прямо пропорционален количеству введенных асфальтенов, второй участок, где эта закономерность нарушается при критических объемных заполнителях, и третий участок резкого возрастания вязкости при незначительном увеличении концентрации асфальтенов. В таблице 3 приведены характеристики асфальтенов различных серий, рассматриваемых авторами модельных систем.

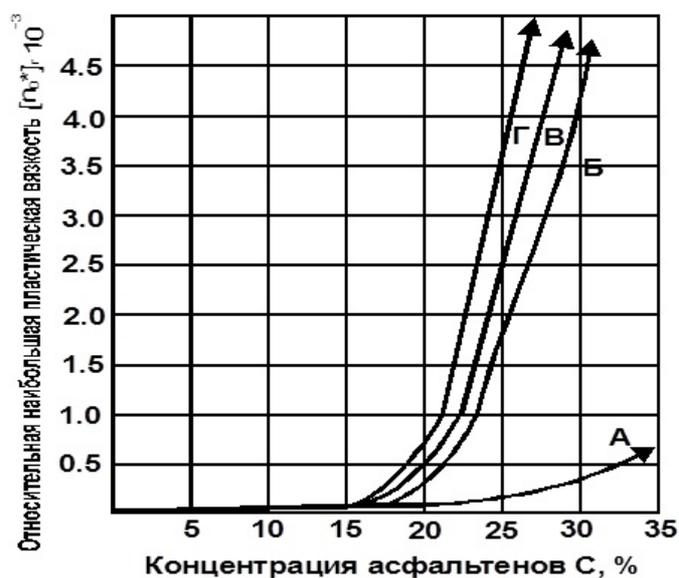


Рис. 4. Кривые структурообразования битумов в зависимости от вида асфальтенов

Таблица 3. Характеристика асфальтенов, полученных по различным технологиям

Серия	Способ получения битума	Характеристика асфальтенов			
		средний молекулярный вес	степень ароматичности С : Н	функциональные группы	
				кислотное число, мг КОН	иодное число, %
А	Окисление остатков термического крекинга	1470	12,80	0,80	50,4
Б	Вакуумная перегонка	2020	10,90	0,99	32,4
В	Окисление тяжелых гудронов	2540	10,45	2,02	38,0
Г	Глубокое окисление легких гудронов	3250	10,20	2,80	30,0

Изучение кривых зависимости предельной наибольшей пластической вязкости практически неразрушенной структуры от концентрации введенной дисперсной фазы – асфальтенов, так называемых кривых структурообразования, позволило установить, что в слабо структурированной смолами дисперсионной среде из смеси парафинонафтеновых и ароматических углеводородов в зависимости от объемного содержания асфальтенов могут возникнуть три вида структур.

При малых концентрациях асфальтенов система представляет собой ньютоновскую жидкость - разбавленную суспензию асфальтенов. Начиная с некоторой критической концентрации, в системе возникают агрегаты или другие вторичные структурные надмолекулярные образования асфальтенов, на поверхности которых адсорбируются тяжелые смолы. При дальнейшем повышении объемного заполнения среды частицами дисперсной фазы повышается число вторичных структур и агрегатов асфальтенов пока (при второй критической концентрации) весь объем системы не окажется объединенным структурной сеткой из асфальтенов.

Критическая концентрация образования структуры каждого вида определяется лиофильностью и средним молекулярным весом асфальтенов, резко возрастая для лиофобных асфальтенов из битумов термического крекинга (серия А). Для асфальтенов из остаточных (серия Б), слабоокисленных (серия В) и глубоко окисленных (серия Г) битумов, близких по степени лиофильности, хотя и отличающихся величиной среднего молекулярного веса, критические концентрации образования коагуляционного каркаса примерно одинаковы, что

указывает на близкие значения эффективных размеров сольватированных и набухших в ароматических углеводородах частиц асфальтенов.

А.С. Колбановская и В.В. Михайлов полагают, что процессы структурообразования в битумных системах происходят по разному. В практически предельно лиофильных системах, содержащих чисто ароматические углеводороды, почти полностью растворяющие асфальтены, повышение концентрации асфальтенов в растворе сопровождается незначительным увеличением вязкости системы и резким ростом ее при достаточно высоких концентрациях в связи с повсеместным образованием вторичных надмолекулярных структур асфальтенов.

В ограниченно лиофильных системах серии В, где ввиду наличия парафино-нафтеновых углеводородов асфальтены не растворяются полностью, а лишь набухают в ароматических углеводородах, повышение концентрации асфальтенов сопровождается возникновением агрегатов и других вторичных структур асфальтенов с последующим образованием коагуляционного каркаса.

Исходя из этого можно заключить, что лиофилизация системы вследствие полного исключения парафино-нафтеновых углеводородов приводит к невозможности образования коагуляционной структуры.

Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными В.В. Фрязиновым и Е.М. Гурарий, которые обнаружили значительное различие в свойствах битумов. Дисперсионной средой в них служили чисто ароматические углеводороды или их смеси с парафино-нафтеновыми фракциями. Различия особо ярко проявляются при больших концентрациях асфальтенов в системе.

Поскольку основные марки битумов, применяемые для строительства дорог, различаются лишь значениями наибольшей вязкости, находящейся в пределах  $10^6$ - $10^7$  пз, можно полагать, что структуры битумов, имеющих даже одинаковую вязкость, могут относиться в зависимости от химического состава к разным типам.

На основании изучения модельных систем А.С. Колбановская и В.В. Михайлов показали, что по суммарному содержанию основных компонентов (асфальтенов, смол и углеводородов) все битумы независимо от вида нефти, нефтяного сырья и технологии получения можно разделить на три различных типа. В таблице 4 приведена классификация структурных типов битумов, разработанная этими авторами.

Таблица 4. Классификация структурных типов битумов по Колбановской А.С. и Михайлову В.В.

Структурный тип битума	Содержание, % по массе			$\frac{A}{A+C}$	$\frac{A}{Y+C}$ л
	асфальтенов	смола	углеводородов		
I	более 25	менее 24	более 50	более 0,5	более 0,35
II	не более 18	более 36	не более 48	менее 0,34	менее 0,22
III	21-23	30-34	45-49	0,39-0,44	0,25-0,30

Структура I типа представляет собой коагуляционную сетку-каркас из асфальтенов, находящихся в слабо структурированной смолами дисперсионной среде, которая состоит из смеси парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов. При этом асфальтены, составляющие структурную сетку, взаимодействуют друг с другом полярными лиофобными участками через тонкие прослойки дисперсионной среды. На внешней лиофильной поверхности асфальтенов адсорбируются смолы, обладающие в тонком пленочном слое повышенными механическими свойствами. Асфальтены сольватируются и набухают в ароматических углеводородах.

Объемная концентрация асфальтенов, необходимая для получения структуры с данной вязкостью, определяется их лиофильностью и средним молекулярным весом. Она резко повышается для лиофобных к данной среде асфальтенов, полученных, например, из остатков термического крекинга и понижается для лиофильных.

Следовательно, с понижением лиофильности асфальтенов к среде резко возрастает критическая концентрация образования коагуляционной структуры, с повышением лиофильности эта концентрация уменьшается. В пределе (в случае предельной лиофильности - полном растворении асфальтенов в ароматических углеводородах в отсутствие парафино-нафтеновых углеводородов) коагуляционная структура переходит в раствор асфальтенов. Как и величина критической концентрации образования коагуляционной структуры, свойства этой структуры в значительной степени определяются природой основных структурных элементов и характером их взаимодействия.

Наличие в битуме I структурного типа твердых парафинов может привести к образованию дополнительной структурной сетки. Твердые парафины, кристаллизуясь на асфальтенах, могут образовать дополнительно к коагуляционному каркасу кристаллизационную сетку, пронизывающую всю систему, что должно сказаться на реологических и адгезионных свойствах битума.

Структура II типа представляет собой предельно стабилизированную разбавленную суспензию асфальтенов в сильно структурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены, не связанные и не взаимодействующие друг с другом, адсорбируют смолы, переводя их в пленочное состояние, обладающее повышенной вязкостью и прочностью. При одной и той же степени структурированности среды смолами для получения структуры с данной вязкостью необходимое количество асфальтенов зависит от их лиофильности, уменьшаясь с увеличением последней.

Структура III типа представляет собой систему, в которой отдельные агрегаты или иные вторичные структурные образования асфальтенов находятся в дисперсионной среде, структурированной смолами в значительно большей степени, чем среда битумов I типа, но в меньшей степени, чем среда битумов II структурного типа.

Количество асфальтенов в этой системе таково, что они уже могут взаимодействовать своими лиофобными полярными участками поверхности, образуя агрегаты и зародыши коагуляционной структуры, но их еще недостаточно для создания сплошного структурного каркаса. На лиофильной внешней поверхности агрегатов и отдельных частиц асфальтенов ориентированно адсорбируются смолы. Структурированные адсорбционно-сольватные пленки смол пронизывают всю систему и определяют ее прочность. Взаимодействием двух структур - отдельных агрегатов асфальтенов и высокоструктурированных смол, служащих как бы мостиками между ними, определяют особенности этого типа структуры.

Битумы каждого типа могут быть получены из разнообразных нефтей и нефтяных фракций различными технологическими способами. Однако, несмотря на одинаковое суммарное количество основных структурообразующих компонентов в битумах одного и того же типа углеводородный состав их будет несколько различаться в зависимости от природы сырья, состава нефтяных фракций и технологии получения.

Так, для битумов I типа количество парафино-нафтеновых углеводородов в зависимости от природы нефти может изменяться от 2,3 % для битумов из венесуэльской нефти до 7,8 % для битумов из туймазинской нефти. Подобное влияние природы нефти на содержание твердых парафинов и других структурообразующих компонентов наблюдается и для битумов II и III типов. Для битумов из крекинг-остатков характерно в отличие от других битумов наличие полициклической ароматики.

Отдельные компоненты битумов одного и того же типа могут различаться по химическому составу. Причем, различия между химическими характеристиками битумов одного и того же типа, несомненно, оказывают

влияние на свойства этих битумов. Однако, авторы считают, что одинаковое содержание основных компонентов в битуме является более важным фактором структурообразования, чем их химические характеристики. Тип структуры вяжущего обуславливается, в первую очередь количественным содержанием асфальтенов. В зависимости от химического состава коагуляционная структура битумов I типа может иметь несколько вариантов. Так, в случае битумов, полученных из крекинг-остатков, для которых характерным является наличие лиофобных, практически не набухающих в углеводородах асфальтенов, для создания коагуляционного каркаса требуется большее содержание структурообразующих асфальтенов. При наличии же большого количества углеводородов парафино-нафтенового ряда может повыситься лиофобность асфальтенов и несколько сдвинуть их критическую концентрацию структурообразования.

Содержание в битуме твердых парафинов, кристаллизующихся на асфальтенах, может привести в достаточно широкой температурной области к образованию кристаллизационной сетки парафина в дополнение к коагуляционному каркасу из асфальтенов.

Однако, решающим фактором, определяющим особенность структуры битумов I типа, является коагуляционная структурная сетка.

Структура битумов II типа в зависимости от химического состава компонентов может также несколько видоизменяться. Основные свойства битумов этого типа обусловлены природой смол, представляющих надмолекулярную непрерывную структуру с включением асфальтенов.

Итак, обобщение экспериментальных и теоретических данных позволяет говорить о существовании двух принципиально различных и одном промежуточном структурном типе битумов. К структурному типу "гель" относят битумы, которые содержат много асфальтенов, богатых парафино-нафтеновыми углеводородами, много масел (углеводородов) и мало смол. К типу "золь" условно относят битумы, подобные растворам полимеров, они содержат относительно мало асфальтенов и масел, но много смол. Между этими двумя крайними типами существуют битумы с промежуточным типом структуры "золь-гель", которые в зависимости от состава и качества компонентов, тяготеют к одному из крайних типов.

## **8. Нормативные характеристики дорожных битумов и их обобщенные деформационные зависимости.**

Поддержание автомобильных дорог в состоянии, соответствующем требованиям транспортных потоков, и обеспечение долговечности

строящихся и реконструируемых участков невозможно без применения новых, прогрессивных материалов и технологий. Практика эксплуатации автомобильных дорог России показывает, что долговечность асфальтобетонных покрытий на них значительно ниже нормативных сроков. Степень усталостного разрушения покрытия во многом определяется прочностными, деформационными и усталостными свойствами асфальтового покрытия, зависящими прежде всего от свойств вяжущего, так как микротрещины развиваются преимущественно в его пленке. Одной из причин, снижающих нормативный срок службы асфальтобетонных покрытий, является несоответствие свойств органических вяжущих условиям работы асфальтобетонных покрытий при высоких и отрицательных температурах. Основным фактором, влияющим на резкое снижение сроков службы дорожных покрытий, является применение в асфальтобетонных смесях в качестве вяжущего битума низкого качества. Сопоставление характеристик битумов, полученных с различных нефтеперерабатывающих заводов, показало существенное различие в их свойствах, а также выявило отклонение нормативных показателей битума от требований ГОСТ 22245–90 (табл.). Способы улучшения отдельных свойств покрытий, обуславливающих их долговечность, различны. Положительного воздействия на долговечность асфальтового покрытия в целом можно достичь, если для приготовления асфальтовых покрытий использовать вяжущее с меньшей теплочувствительностью, более широким интервалом упруго-вязкопластичного состояния, с более высокими когезионными и вязкостными показателями при положительных температурах, и с высокой эластичностью и растяжимостью – при низких, что достигается введением в их состав полимерных модификаторов. При этом свойства органических вяжущих могут существенно улучшиться. Полимернобитумное вяжущее (ПБВ) отличается от битумов высокой эластичностью, присущей полимерам (эластомерам) как при 25 °С, так и при 0 °С, поэтому в ТУ и ОСТе вводится дополнительный нормируемый показатель – эластичность, большей трещиностойкостью, более широким температурным диапазоном работоспособности, характеризуется значительно большей долговечностью при многократных динамических воздействиях в области отрицательных температур. Полимерасфальтобетон в связи с этим значительно долговечнее, более трещиностоек и сдвигоустойчив, чем асфальтобетон. Варьируя содержанием пластификатора и полимера, можно управлять и добиваться необходимых показателей качества готового продукта [1, 2]. Обычно асфальтобетонные заводы получают битумы из разных регионов, т.е. качество битума постоянно варьируется, и его характеристики от партии к партии (даже одной марки битума) не являются постоянными. В

последнее время остро встает вопрос о разработке критериев оценки исходного битума с точки зрения прогноза необходимого количества добавок полимера или пластификатора для достижения необходимого качества полимернобитумного вяжущего, отраженных в ТУ и ОСТе на полимернобитумное вяжущее. Широкому внедрению ПБВ в практику промышленного дорожного строительства препятствует не только сложность и высокая стоимость современных установок по производству полимернобитумных вяжущих, но и относительная дороговизна модификаторов битума. В качестве модификаторов битума, кроме уже известных, таких как термоэластопласты (дивинилстирольный), сополимеры этилена с винилацетатом, различные синтетические каучуки, может быть использован резиновый порошок, который получается при переработке изношенных автомобильных шин [5]. Это позволяет не только экономить финансовые ресурсы, но и решать важную экологическую проблему. При этом могут быть получены резинобитумные вяжущие высокого качества, так как в процессе девулканизации резины образуется каучуковое вещество, которое структурирует битум. Ряд западных фирм, например "Craftco" (США), "Massenza" (Италия) и "Viafrance" (Франция), занимающиеся строительством и ремонтом дорог, успешно применяют резиновый порошок. Однако в России получить качественное вяжущее с использованием резинового порошка не удастся, о чем свидетельствуют представленные на последних конференциях материалы по переработке шин [6, 7]. С целью выявления оптимальных технологических параметров проведения процесса модификации битума резиновым порошком нами была создана экспериментальная установка на базе лабораторного смесителя с Z-образными лопастями и объемом рабочей камеры 3 литра. Привод смесителя обеспечивает вращение рабочих лопастей со скоростью 92,5 и 104 об/мин, при этом достигалась фрикция 1:1,125. Корпус смесителя обогревался с помощью масла марки АМТ-300, подаваемого в рубашку смесителя от термостата, что позволяло изменять температурные режимы смешения в широких пределах до 473 К. Для контроля температуры массы в рабочей полости смесителя была установлена термопара, сигнал от которой подавался на потенциометр КСП-4. В рабочей камере этого смесителя одновременно происходят следующие процессы: набухание резиновой крошки в битуме за счет содержащихся в нем нефтяных масел, частичная ее деструкция от воздействия на нее температуры и сдвиговых деформаций в области между стенкой смесительной камеры и ротором и равномерное распределение резинового порошка по всему объему битума. На экспериментальной установке было проведено исследование влияния гранулометрического состава резиновой крошки, ее процентного содержания в массе битума, температурных режимов и

времени смешения на качество получаемого резинобитумного вяжущего. Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что увеличение содержания резинового порошка в массе битума больше, чем на 15 % (по массе) приводит к возрастанию вязкости резинобитумного вяжущего. Например, при модификации битума марки БНД 90/130 резиновым порошком в количестве 15 % (масс.) получается асфальтовое вяжущее марки ПБВ 40, которое имеет предельные вязкостные показатели. Это влечет за собой не только технологические трудности в производстве вяжущего, но и проблемы при производстве самого асфальтового покрытия и качественной его укладки. Оптимальным температурным режимом переработки битума с резиновым порошком является 433 К. При более низких температурах процесс приготовления резинобитумного вяжущего удлиняется с 4 – 6 до 8 – 12 часов и более. При температуре 453 К и выше нарушается коллоидная структура битума и резко снижаются качественные показатели резинобитумного вяжущего (РБВ). В результате исследований по выявлению оптимальных размеров резинового порошка, для получения качественного РБВ было установлено, что модификация битума резиновым порошком фракций 1 – 0,8 и 0,8 – 0,6 мм дает удовлетворительные результаты по всем основным характеристикам на ПБВ. Поэтому применять резиновый порошок более мелких фракций для модификации битума нецелесообразно. РБВ, приготовленное с использованием резинового порошка фракции более 1 мм, не удовлетворяет требованиям ОСТ на ПБВ.

## **9. Устойчивость битума к старению. Адгезионные и пластичные свойства битумов.**

Важнейшим свойством любого материала является его способность сохранять качественные показатели в процессе эксплуатации. Погодно-климатические условия, в которых работает битум в дорожных покрытиях, вызывают изменения его химического состава и структуры, то есть наблюдается процесс старения битума. Под старением понимают совокупность всех химических и физических процессов, протекающих в условиях эксплуатации и приводящих со временем к изменению свойств битума.

При этом имеют место обратимые и необратимые изменения. Обратимые изменения связаны с перестройкой надмолекулярной структуры битума (физическое старение), которая при нагревании восстанавливается. Необратимые изменения сопровождаются протеканием в битуме разнообразных реакций, приводящих к изменению химического состава (химическое старение).

Одним из первых исследований старения битума была работа Г. Абрагама в которой он делает вывод о том, что изменения битумов, вызываемые погодно-климатическими факторами, чрезвычайно сложны. Наиболее типичными реакциями при этом являются:

- испарение летучих составляющих, происходящее в поверхностном слое битума незначительной толщины и зависящее от содержания в битуме легколетучих соединений, вязкости битума и температуры;

- полимеризация, связанная с воздействием тепла, даже в отсутствии кислорода. Степень полимеризации определяется температурой и временем воздействия тепла;

- оксиполимеризация компонентов битума, происходящая главным образом, на внешней поверхности вяжущего, подвергающейся непосредственному действию света или ультрафиолетовых лучей;

- полиоксиконденсация (окисление), происходящая под влиянием кислорода, являющаяся основным процессом, изменяющим состав и структуру битума при старении.

Активаторами старения являются: свет, тепло, вода. Под воздействием солнечной радиации все битумы изменяют свой состав и свойства, особенно с поверхности облучения, с образованием нейтральных и кислых продуктов окисленной полимеризации.

Температура оказывает наибольшее влияние на старение битумов. При этом температура влияет не только на скорость окислительных процессов, но и интенсифицирует разные реакции. Если при высокотемпературном окислении в процессе производства битума основной реакцией является дегидрирование, в результате которого образуются высокомолекулярные продукты уплотнения, то при старении в условиях эксплуатации одной из основных реакций является присоединение кислорода с образованием порикислых соединений. Температуры, характерные для работы битума в покрытии, также оказывают влияние на процессы старения. Исследованиями Печеного В.Г. установлено, что при температуре 60<sup>0</sup>С ультрафиолетовое облучение вызывает увеличение концентрации свободных радикалов, а, следовательно, и скорости термоокислительных реакций, в то время как облучение битумов при температуре 20<sup>0</sup>С не приводит к разрыву химических связей и образованию свободных радикалов.

Все вышеизложенное показывает, что погодно-климатические условия являются одним из основных факторов старения битума в покрытии. В районах с высокими летними температурами и большой солнечной радиацией к битумам следует предъявлять повышенные требования, ограничивающие интенсивность их старения.

Склонность битума к старению зависит от природы, компонентного состава, строения, наличия легкоокисляющихся групп и связей в макромолекулах, технологии получения битумов. Известно, что битумы на основе крекинг-остатков склонны к быстрому старению. Наиболее стабильные в условиях эксплуатации остаточные битумы. Окисленные битумы занимают промежуточное положение.

Используемые в настоящее время в дорожных организациях битумы, получаемые в локальных окислительных установках, как показали многочисленные исследования, характеризуются пониженной устойчивостью к старению. Надо полагать, что жесткий режим окисления, низкое качество исходного сырья способствуют образованию в битуме менее устойчивых ненасыщенных соединений. Кроме того, ароматические углеводороды в битумах быстрее окисляются, чем парафино-нафтеновые.

Переход структуры битумов из золь в гель может происходить как при их окислении в процессе производства окисленных битумов, так и при старении битумов в естественных или искусственных условиях. Старение битума сопровождается изменением химического группового состава за счет превращения масел в смолы, а смол в асфальтены. Следует отметить, что превращение смол в асфальтены происходит быстрее, чем превращение масел в смолы. Таким образом, в процессе старения в битумах происходит более интенсивное накопление асфальтенов.

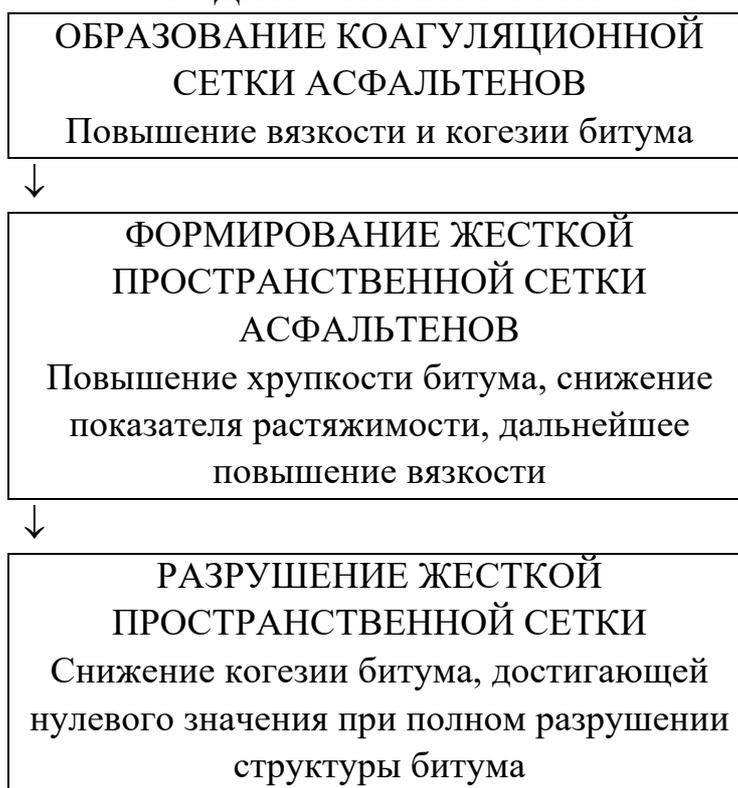
А.С. Колбановская представила процесс старения битума как последовательный переход от структуры золь в гель и к разрушению. На первом этапе происходит образование коагуляционной сетки асфальтенов из надмолекулярной структуры смол, что приводит к улучшению структурно-реологических свойств битума. На втором этапе формируется и развивается жесткая пространственная структурная сетка асфальтенов. Дальнейшее увеличение асфальтенов приводит к разрушению структурной сетки, когда в связи с нехваткой дисперсионной среды для обволакивания вновь образующихся асфальтенов отдельные места контактов асфальтенов обнажаются, что проявляется в снижении когезии, достигающей нулевого значения при полном разрушении структуры. Таким образом, третий этап структурообразования в битуме и представляет собой старение, при котором происходит разупрочнение и разрушение пространственной структуры из-за возникающей в отдельных углах и элементах структурной сетки высоких внутренних напряжений.

Изменения структуры битума в процессе старения, обусловленное увеличением количества асфальтенов, сопровождается нарастанием вязкости,

повышении температуры хрупкости битума, уменьшением показателя растяжимости.

Старение битумов в асфальтобетоне идет по тому же механизму, так и в свободном битуме, хотя имеются некоторые особенности, обусловленные присутствием минеральных материалов. Адсорбированные слои по сравнению со свободным битумом имеют одно важное преимущество: молекулы битума в адсорбированных слоях имеют гораздо меньшую подвижность, чем в свободном битуме, что, безусловно, снижает их реакционную способность. По мнению И.В. Королева битум, попадая в зону действия поверхностных сил минерального наполнителя, претерпевает структурные изменения, образуя перпендикулярно расположенные к поверхности минеральных зерен цепочки из высокомолекулярных соединений (асфальтенов). Таким образом, битум, адсорбционно-связанный с поверхностью минерального материала, приобретает новые структурно-механические свойства, что влияет на процессы старения, происходящие в нем. Пористые минеральные материалы ускоряют старение асфальтобетона за счет выраженных процессов фильтрации вглубь зерна легких компонентов битума, прежде всего масел.

#### **СТАДИИ СТАРЕНИЯ БИТУМА**



Влияние старения битума на состояние дорожных покрытий подтверждается результатами полевых обследований. А.И. Лысихина, изучая стандартные показатели битумов, извлеченных из асфальтобетонного покрытия на разных стадиях его разрушения, показала, что асфальтобетонные покрытия разрушаются, когда пенетрация битума ниже  $20 \cdot 0,1$  мм, растяжимость ниже

10 см, температура размягчения выше 60<sup>0</sup>С . Такого же мнения придерживается Аррамбид, хотя, по его мнению, значение пенетрации при 25<sup>0</sup>С может быть снижено до 15\*0,1 мм. Четкую связь между состоянием покрытия и пенетрацией битума в покрытии отмечает Муглер. По его данным в Северных областях США на разрушенных участках покрытий, битум имел пенетрацию менее 20, в покрытиях без разрушений - свыше 40.

Результаты проведенных исследований доказывают влияние старения битума на долговечность асфальтобетонных покрытий. При этом, говоря о старении битума в покрытии, авторы подразумевают весь слой асфальтобетона. В работе Угловой Е.В. отмечено, что на поверхности и в глубине асфальтобетонного покрытия, где воздействие атмосферных факторов различно, процесс старения битума будет протекать неодинаково.

Наибольшему воздействию погодно-климатических факторов подвержен битум вблизи поверхности покрытия - воздействие солнечной радиации, максимальные перепады температуры, свободный доступ кислорода воздуха и влаги. Битум, находящийся в глубине покрытия, эксплуатируется в более мягких, с точки зрения старения вяжущего, условиях.

В частности, в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха замедляются окислительные процессы. Изолированность от воздействия ультрафиолетового облучения исключает фотохимическое окисление углеводородов битума.

Развитие процессов старения битума по толщине слоя можно проследить по изменению свойств группового состава и структуры битума, отобранного из покрытия через 4, 7 и 12 лет эксплуатации в условиях Юга России. Через 4 года эксплуатации наблюдаются незначительные отличия свойств битума по толщине слоя покрытия в пределах 5-18 %. В то же время снижение пенетрации битума, находящегося вблизи поверхности покрытия, увеличение в нем количества асфальтенов свидетельствуют о протекании окислительных процессов. Некоторое изменение соотношения компонентов битума внизу покрытия и повышение его теплоустойчивости указывает на миграцию легких фракций битума вверх покрытия.

В процессе эксплуатации асфальтобетонных покрытий неравномерность свойств битума по толщине слоя проявляется все в большей степени. Через 7 лет отличие показателей свойств битума по толщине слоя достигает 15-35 %. Как отмечалось ранее, битумы, находящиеся в покрытии на различной глубине, имеют качественно разный групповой состав и по своей структуре относятся к разным структурным группам.

Исследование битума после 12 лет эксплуатации показало, что в верхней части слоя покрытия битум сильно изменился, состарился. В результате этого

низкие деформативные показатели, повышения хрупкости битума способствуют разрушению асфальтобетона. Процессы интенсивного старения идут также на глубине 1,5-3,5 см, о чем свидетельствуют повышение температуры хрупкости до  $-2,0^{\circ}\text{C}$ , ухудшение растяжимости битума. Только на глубине 3,5-5,5 см слоя покрытия битум сохраняет достаточно высокую деформативность.

### 10. Грубодисперстные системы. Коллоидные растворы.

В природе обычно встречаются не индивидуальные химические вещества, а их смеси - растворы и дисперсные системы. *Дисперсной системой называется гетерогенная система, в которой мелкие частицы одной фазы равномерно распределены в объеме другой фазы.* Дисперсная система состоит из однородной непрерывной фазы - **дисперсионной среды**, в которой равномерно распределены мелкие частицы **дисперсной фазы**.

Природные дисперсные системы очень разнообразны. Их можно классифицировать по различным признакам.

#### *По размеру частиц дисперсной фазы:*

Размер частиц, м	Название систем	Основные признаки	
		Прозрачность	Прохождение частиц через фильтры
$10^{-7} - 10^{-4}$	<b>Грубодисперсные смеси:</b> суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	Мутные	Не проходят через бумажный фильтр
$10^{-9} - 10^{-7}$	<b>Коллоидные растворы</b>	Прозрачные, опалесцируют при боковом освещении	Проходят через бумажный фильтр, но не проходят через животные и растительные мембраны
$10^{-10} - 10^{-9}$	<b>Истинные растворы</b>	Прозрачные	Проходят через фильтры и мембраны

#### *По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:*

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название
Твердая	Газ	т/г	Дым, пыль
Жидкая	Газ	ж/г	Туман
Твердая	Жидкая	т/ж	Суспензия, коллоидный раствор

Жидкая	Жидкая	ж/ж	Эмульсия
Газ	Жидкая	г/ж	Пена

**По характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой:**

<b>Лиофобные (гидрофобные) системы:</b> золи, суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли	<b>Лиофильные (гидрофильные) системы:</b> коллоидные растворы ПАВ и ВМС
Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой Образуются под действием затраты энергии извне Эндэргонический процесс Термодинамически неустойчивы Необходим стабилизатор	Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой Образуются самопроизвольно Экзэргонический процесс Термодинамически устойчивы Стабилизатор не нужен

**По структурно-механическим свойствам:**

<b>Свободнодисперсные системы:</b> золи, суспензии, эмульсии, аэрозоли	<b>Связаннодисперсные системы:</b> гели, студни, волокнистые и пористые системы
Частицы дисперсной фазы равномерно распределены в объеме дисперсионной среды и слабо связаны между собой Дисперсная фаза подвижна	Между частицами дисперсной фазы существуют устойчивые связи, благодаря которым образуется сплошная структура (сетка), внутри которой заключена дисперсионная среда Дисперсная фаза неподвижна

Коллоидными системами являются многие биологические жидкости живого организма: кровь, плазма, лимфа, спинно-мозговая жидкость, моча и др.

Переход свежесожденного осадка в золь называется **пептизацией**.

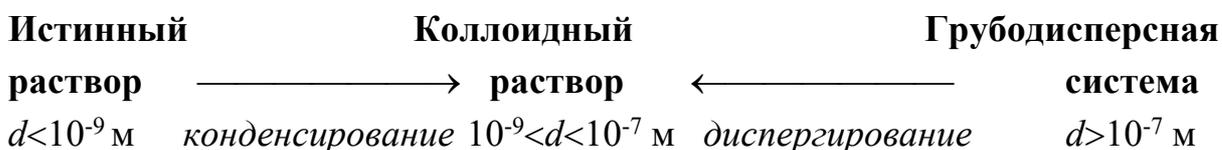
Коллоидные растворы (*золи*) образуются при распределении в дисперсионной среде малорастворимых веществ дисперсной фазы. Они состоят из частиц очень малых размеров, поэтому суммарная поверхность всех частиц  $S$  очень велика. В системе возникает огромная свободная поверхностная энергия  $G_s = \sigma S$ . В соответствии со вторым началом термодинамики такие системы термодинамически неустойчивы; в них самопроизвольно протекают процессы, направленные на снижение поверхностной энергии ( $G_s < 0$ ) и проявляющиеся в стремлении коллоидных частиц объединяться в более крупные агрегаты. Тем не менее в природе лиофобные коллоидные растворы могут существовать длительное время без существенных изменений из-за присутствия в растворе

молекул или ионов, выполняющих роль стабилизатора таких систем. Частицы стабилизатора адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, увеличивают их сродство к дисперсионной среде и препятствуют слипанию частиц между собой.

Таким образом, для образования устойчивых лиофобных коллоидных растворов необходимо выполнение следующих условий: 1) малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде; 2) определенные размеры частиц дисперсной фазы ( $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  м); 3) наличие в системе стабилизатора.

При выполнении этих условий в коллоидном состоянии можно получить любое вещество. Первое условие выполняется правильным выбором растворителя. Если вещество хорошо растворимо в данном растворителе, то самопроизвольно получается истинный раствор, однако при использовании растворителя, в котором оно плохо растворимо, можно получить коллоидный раствор. Например, при растворении в воде хлорида натрия всегда получается истинный раствор, однако введение хлорида натрия в бензол, где он плохо растворим, может привести к образованию коллоидного раствора. Невозможно получить коллоидный спиртовой раствор канифоли, поскольку она хорошо растворима в спирте, однако при определенных условиях образуется коллоидный раствор канифоли в воде, где она растворима плохо.

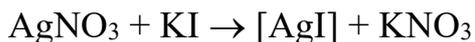
Второе условие - получение частиц определенного размера - можно выполнить разными способами. Поскольку коллоидные растворы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, коллоидные частицы можно получить двумя путями: 1) измельчением крупных частиц до размеров коллоидных - *диспергационные методы*; 2) объединением молекул и ионов в истинных растворах в более крупные коллоидные частицы - *конденсационные методы*.



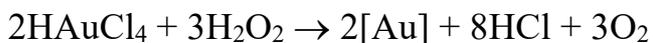
*Конденсационные методы* получения коллоидных растворов делят на *физические* и *химические*. Основным *физическим* методом служит замена растворителя. Если приготовить истинный раствор канифоли в спирте и добавлять его к воде, в которой канифоль очень плохо растворима, то молекулы канифоли конденсируются в частицы коллоидных размеров. При необходимости спирт можно удалить нагреванием.

При *химической конденсации* для получения коллоидных растворов используют реакции, приводящие к образованию малорастворимых

соединений, например:



*t*



Эти реакции надо проводить при избытке одного из реагентов, который выполняет роль стабилизатора образующихся коллоидных частиц.

**Диспергационные методы** весьма разнообразны. Чаще всего используют:

1) *механическое дробление* с помощью шаровых и коллоидных мельниц в присутствии жидкой дисперсионной среды и стабилизатора; 2) *ультразвуковое измельчение* под действием ультразвуковых колебаний на смесь нерастворимого вещества и растворителя; 3) *электрическое диспергирование*, при котором с помощью электрической дуги, возникающей между двумя электродами, опущенными в воду, получают золи металлов; 4) *химическое диспергирование (пептизация)*, которое заключается в химическом воздействии на осадок.

Коллоидные растворы, полученные одним из этих методов, содержат примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц, наличие которых снижает устойчивость полученных систем. **Для очистки коллоидных растворов** от примесей используют: 1) *фильтрацию* через обычные бумажные фильтры; коллоидные растворы проходят через их поры, а примеси грубодисперсных частиц задерживаются фильтром; 2) *диализ* - удаление низкомолекулярных соединений с помощью мембран, пропускающих молекулы и ионы малого размера и задерживающих коллоидные частицы и макромолекулы большого размера; малые молекулы и ионы диффундируют через мембрану в непрерывно заменяемый растворитель и удаляются от диализуемого коллоидного раствора; 3) *электродиализ*, при котором для увеличения скорости диализа создают постоянно электрическое поле, способствующее движению ионов из коллоидного раствора в растворитель; 4) *компенсационный диализ*, который применяют для удаления не всех присутствующих низкомолекулярных веществ, а только их части; вместо чистого растворителя применяют раствор низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидной системе, при этом диффундируют через мембрану в этот раствор все ионы кроме тех, которые в нем содержатся; 5) *ультрафильтрация* - продавливание разделяемой смеси под давлением через фильтры с узкими порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ.

Непременным условием получения устойчивого коллоидного раствора является наличие в нем стабилизатора. Роль стабилизатора могут выполнять:

избыток одного из реагентов, используемых для получения вещества дисперсной фазы, ПАВ, белки, полисахариды и другие вещества.

В лиофобных коллоидных растворах содержатся особые частицы - **мицеллы**. Они представляют собой микрокристалл дисперсной фазы, окруженный сольватированными ионами стабилизатора.

Так, реакция между избытком KCl и AgNO<sub>3</sub> протекает по уравнению:



На образующихся микрокристаллах труднорастворимого в воде хлорида серебра (**агрегате**) в соответствии с правилом Панета - Фаянса - Пескова избирательно адсорбируются анионы Cl<sup>-</sup>, препятствуя сливанию микрокристаллов в более крупные образования. Адсорбированные анионы придают поверхности агрегата отрицательный заряд, поэтому они называются **потенциалопределяющими ионами**. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет твердую фазу мицеллы - ее **ядро**.

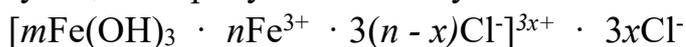
Вблизи заряженной поверхности ядра силами электростатического притяжения группируются противоположные заряженные ионы (**противоионы**) - катионы K<sup>+</sup>. При этом часть катионов K<sup>+</sup> плотно прилегает к поверхности ядра мицеллы, частично компенсируя его заряд ("**связанные**" **противоионы**), а остальные катионы K<sup>+</sup> вследствие диффузии располагаются более рыхло ("**свободные**" **противоионы**). Потенциалопределяющие ионы вместе со "связанными" ионами образуют **адсорбционный слой**. Агрегат вместе с адсорбционным слоем составляют **гранулу**, заряд которой обусловлен зарядом потенциалопределяющих ионов. Гранула вместе с окружающим ее слоем "свободных" противоионов составляет **мицеллу**. В отличие от гранулы мицеллы не имеет заряда и четких границ, поскольку "свободные" противоионы находятся в процессе постоянного обмена с аналогичными ионами в объеме дисперсионной среды

Граница между твердой фазой (ядром) и жидкой фазой (противоионами) называется **межфазной границей**. Граница между гранулой и диффузным слоем называется **границей скольжения**, поскольку при наложении внешнего электрического поля гранула и ионы диффузного слоя начинают перемещаться к противоположно заряженным электродам.

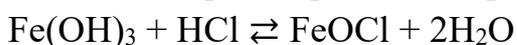
Если реакцию между AgNO<sub>3</sub> и KCl проводить в избытке AgNO<sub>3</sub>, то строение мицеллы изменится. В роли потенциалопределяющих ионов выступят катионы Ag<sup>+</sup>, которые вместе с агрегатом - микрокристаллами труднорастворимого AgCl - составят твердую фазу - ядро мицеллы. Противоионами будут выступать анионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Часть из них составит плотный слой вокруг ядра, а другая - диффузный слой. Гранула, состоящая из агрегата AgNO<sub>3</sub> и адсорбционного слоя (потенциалопределяющих ионов Ag<sup>+</sup> и

"связанных" противоионов  $\text{NO}_3^-$ ), будет иметь положительный заряд. Мицелла в целом электронейтральна, но при наложении внешнего постоянного электрического поля разделится на две части: положительно заряженная гранула начнет двигаться к отрицательному электроду (катоде), а отрицательные ионы диффузного слоя последуют к положительному электроду (аноду).

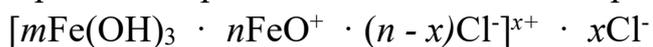
Золь гидроксида железа (III) также можно получить в различных условиях. Если к свежеполученному осадку  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  добавлять небольшие количества  $\text{FeCl}_3$ , то на частицах осадка избирательно адсорбируются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , поэтому образующиеся гранулы золя несут положительный заряд:



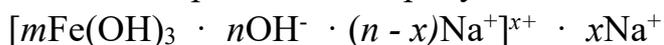
Если же к осадку гидроксида железа добавлять небольшие количества  $\text{HCl}$ , осадок частично растворяется с образованием оксихлорида железа  $\text{FeOCl}$ :



При этом строение мицеллы можно представить следующим образом:



При подщелачивании осадка гидроксида железа можно получить золь с отрицательно заряженными гранулами:



Во всех случаях формирования мицеллы поверхность твердого ядра и прилегающий слой жидкой фазы приобретают противоположные заряды, т.е. образуется двойной электрический слой (ДЭС) на границе раздела фаз. Со стороны жидкой фазы он включает плотный слой "связанных" противоионов, где заряд меняется довольно резко, и диффузный слой "свободных" противоионов, где изменение заряда происходит менее заметно. В ДЭС мицеллы различают два потенциала: *электротермодинамический (межфазный) потенциал*  $\varphi_{\text{мф}}$  на границе раздела между твердой и жидкой фазами и *электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал)* на границе скольжения между адсорбционной и диффузной частями (т.е. заряд гранулы).

Значение межфазного потенциала определяется природой твердой фазы, зарядом и концентрацией потенциалопределяющих ионов.

Величина  $\zeta$ -потенциала (дзета-потенциала) зависит от толщины диффузного слоя. Чем больше заряд и концентрация противоионов, тем больше их находится в плотном адсорбционном слое и тем меньше в диффузном, следовательно, тем меньше  $\zeta$ -потенциал. Значение электрокинетического потенциала определяет устойчивость коллоидных частиц к процессам, вызывающим их укрупнение. Мицеллы, образующие стабильные коллоидные растворы, имеют относительно высокое значение дзета-потенциала (50 - 70

мВ).

При введении в коллоидную систему электролитов в строении ДЭС происходят изменения, что сказывается на величине электрокинетического потенциала и устойчивости дисперсной системы.

Рассмотрим, какие изменения вызовет добавление к золю  $\text{AgCl}$  с отрицательно заряженной гранулой растворов  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ .

Растворы  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  представляют собой индифферентные электролиты по отношению к данному золю, т.е. не содержат ионов, способных достраивать кристаллическую решетку  $\text{AgCl}$ . При увеличении концентрации  $\text{KNO}_3$  катионы  $\text{K}^+$  будут переходить из диффузного слоя в адсорбционный, поэтому диффузный слой будет сжиматься, что приведет к снижению электрокинетического потенциала и устойчивости коллоидной системы. Добавление  $\text{NaNO}_3$  также вызовет накопление катионов в адсорбционном слое и его сжатие, причем ионы  $\text{K}^+$  будут обмениваться на ионы  $\text{Na}^+$  по механизму ионообменной адсорбции.

Растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{AgNO}_3$  выступают в роли неиндифферентных электролитов по отношению к золю хлорида серебра, поскольку содержат ионы, способные достраивать кристаллическую решетку этого вещества.

Добавление потенциалопределяющих ионов ( $\text{Cl}^-$ ), способствуя росту ядра, приведет к увеличению  $\varphi_{\text{мф}}$  и  $\zeta$ -потенциалов, тогда как добавление катионов  $\text{Na}^+$ , имеющих заряд, одинаковый с противоионами, будет сжимать диффузный слой, снижая значение  $\zeta$ -потенциала. При малых концентрациях  $\text{NaCl}$  преобладает первая тенденция, при больших – вторая. Поэтому с увеличением добавленного количества  $\text{NaCl}$  значение  $\zeta$ -потенциала будет увеличиваться, проходить через максимум и падать.

Добавление ионов  $\text{Ag}^+$ , способных достраивать кристаллическую решетку  $\text{AgCl}$ , но имеющих заряд противоположного знака по сравнению с потенциалопределяющими ионами золя, приведет к перезарядке ДЭС. Ионы  $\text{Ag}^+$  станут потенциалопределяющими, а ионы  $\text{NO}_3^-$  - противоионами. При этом  $\varphi_{\text{мф}}$  и  $\zeta$ -потенциалы поменяют свой знак на противоположный.

Разбавление дисперсной системы и увеличение температуры приведет к утолщению двойного электрического слоя и увеличению  $\zeta$ -потенциала.

**Молекулярно-кинетические свойства.** Они связаны с тепловым движением частиц (броуновское движение и диффузия) и определяются размером и массой частиц, или зависят от числа частиц в единице объема раствора (осмос). Поскольку размер и масса частиц дисперсной фазы значительно больше, чем молекул и ионов в истинных растворах, броуновское движение и диффузия проявляются в коллоидных растворах в гораздо меньшей степени, чем в истинных. Осмотическое давление коллоидных растворов очень

низкое ввиду малой концентрации коллоидных частиц.

**Оптические свойства.** Специфической особенностью коллоидных растворов является их способность рассеивать свет. Это свойство обусловлено размерами коллоидных частиц. Истинные растворы прозрачны, поскольку содержащиеся в них молекулы и ионы имеют размеры  $10^{-10}$  -  $10^{-9}$  м, существенно меньшие, чем длины волн видимого света ( $\sim 10^{-7}$  м). Размеры частиц в коллоидных растворах ( $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  м) соизмеримы с длинами волн видимого света, поэтому коллоидные растворы рассеивают свет. Рассеяние света можно наблюдать при боковом освещении коллоидного раствора: при обычном боковом освещении - в виде голубоватой опалесценции раствора, а в случае точечного источника света - в виде светящегося конуса (**эффект Тиндаля**). Рассеяние света тем сильнее, чем меньше длина волны падающего излучения. Поэтому красный свет рассеивается в меньшей степени, а голубой - в большей. Образование коллоидных аэрозолей в атмосфере вызывает рассеяние солнечного света, придающее небу голубой цвет.

**Электрокинетические свойства.** Поскольку составные части коллоидного раствора электрически заряжены, при наложении внешнего постоянного электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга.

Впервые эти явления наблюдал Ф.Ф.Рейсс. Вставив в слой влажной глины две стеклянные трубки, наполненные кварцевым песком и водой, он опустил в трубки электроды, подключенные к источнику постоянного электрического тока. Спустя некоторое время уровень воды в анодном пространстве понизился, а в катодном - повысился за счет перемещения дисперсионной среды в направлении одного из электродов. Одновременно вода в анодном пространстве мутнела вследствие появления суспензии глины, значит, частицы дисперсной фазы также перемещались, но в противоположном направлении.

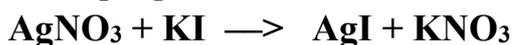
Движение коллоидных частиц в электрическом поле называется *электрофорезом*, а движение растворителя - *электроосмосом*.

## 11. Строение коллоидных систем. Коагуляция и седиментация.

Лиофобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) - *коагуляцию зелей*. Тем не менее золям присуща способность сохранять степень дисперсности - *агрегативная устойчивость*, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на

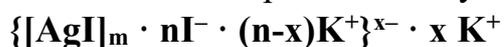
поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере *гидрозоля иодида серебра*, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



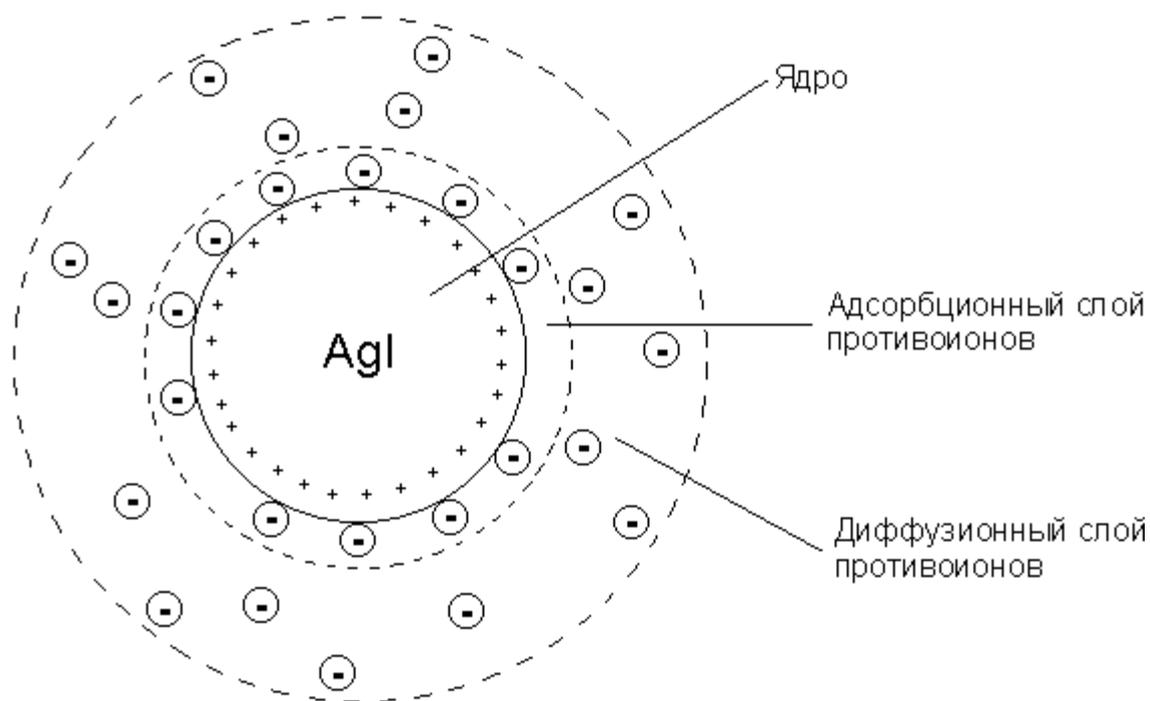
Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис. 4.9) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов  $\text{Ag}^+$  или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы  $\text{Ag}^+$ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или *гранулой*. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы  $\text{I}^-$ , противоионы – ионы  $\text{K}^+$ ) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:





### Строение коллоидной мицеллы

*Агрегативная устойчивость зелей* обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов. Еще одна причина устойчивости коллоидов связана с процессом гидратации (сольватации) ионов. Противоионы диффузного слоя сольватированы; эта оболочка из сольватированных противоионов также препятствует слипанию частиц.

### Коагуляция лиофобных коллоидов

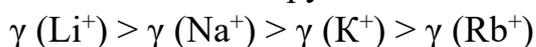
Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. *коагуляции золя*. Коагуляция зелей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зелей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции  $\gamma$* .

2. *Коагулирующим действием* обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди или правило значности). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами *коагулирующее действие* возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:



Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольей электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольей смесями электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (*аддитивное*) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (*синергизм* либо *антагонизм* ионов).

### ***Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами***

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся *равновесие адсорбции – десорбции* между противоионами адсорбционного и диффузного слоев *смещается в сторону адсорбции* вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и

объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона-коагулянта (величина порога коагуляции  $\gamma$  обратно пропорциональна заряду иона-коагулянта в шестой степени  $z^6$ ).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной *скорости коагуляции*, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц  $n$  к их начальной концентрации  $n_0$  от времени  $t$ ) и кривой зависимости скорости коагуляции  $V$  от концентрации электролита  $C$  показан на рисунках 4.10-4.11. На кривой ОАБВ (рис. 4.11) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита  $C_1$  начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке БВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

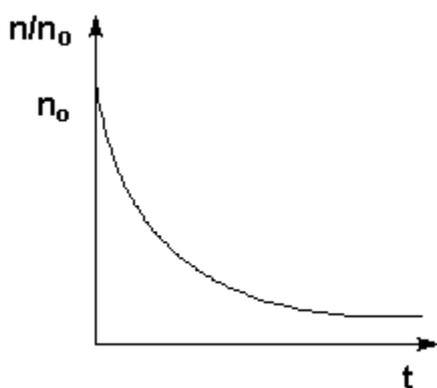


Рис. 4.10 Коагуляционная кривая.

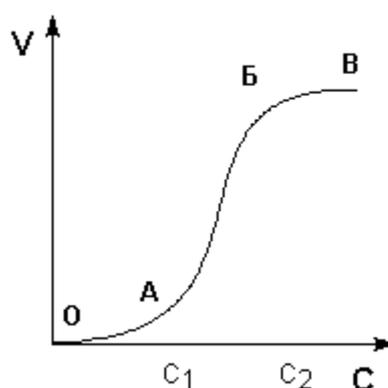


Рис. 4.11 Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

### ***Взаимная коагуляция зольей***

Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

### ***Старение зольей и пептизация***

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения зольей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. Одной из основных причин старения зольей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра.

*Пептизацией* (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулированного золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию.

*Непосредственная пептизация* происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц.

*Опосредованная пептизация* вызывается добавлением в систему вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа(III) может быть пептизирован добавлением в систему

либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация).

## 12. Коллоидные состояния как необходимая фаза всех вяжущих материалов

Коллоидные системы относятся к *дисперсным системам* – системам, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или степени дисперсности); кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или *суспензией*; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют *эмульсией*. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: *прямые*, или "*масло в воде*" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и *обратные*, или "*вода в масле*" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также *пены* (газ диспергирован в жидкости) и *пористые тела* (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость). Основные типы дисперсных систем приведены в табл.1.

**Таблица 1.** Основные типы дисперсных систем

<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Условное обозначение</i>	<i>Примеры дисперсных систем</i>
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, жидкие аэрозоли
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, твердые аэрозоли
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, латекс)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, коллоидные растворы, гели, пасты
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела (пенопласты, силикагель, пемза)
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Жемчуг, опал
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Цветные стекла, сплавы

По степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

*Грубодисперсные системы* – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает  $10^{-7}$  м.

*Коллоидные системы* – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет  $10^{-7}$  –  $10^{-9}$  м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

Иногда выделяют молекулярно(ионно)-дисперсные системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т.е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – *лиофобные коллоидные растворы (золи)* и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли *лиофильными коллоидами*. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов *единицей структуры* является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – *мицелла*, для растворов ВМС – *макромолекула*.

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы *конденсации* и *диспергирования* (в отдельную группу выделяется метод *дептизации*, который будет рассмотрен позднее). Еще одним необходимым для получения зольей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

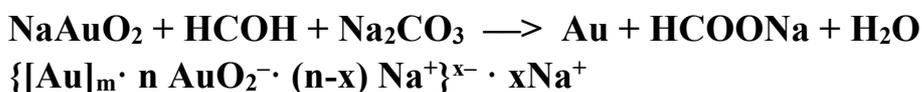
### ***Дисперсионные методы***

*Дисперсионные методы* основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

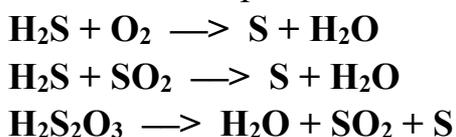
### **Методы конденсации**

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – т.н. *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в результате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

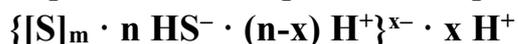
Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, *красный золь золота* получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. *Золь серы* может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:



Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, *золь иодида серебра*

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа(III), имеющий следующее строение:



### 13. Щебеночно-мастичный асфальтобетон

Э С 90-х годов XX века в странах Центральной и Восточной Европы, включая Россию, наблюдается динамичное развитие автомобильного транспорта. Значительно увеличилось количество автомобилей, в том числе грузовых. Возросла и разрешенная нагрузка на ось грузовиков (в России с 1993 г. – 11,5 т). Возросла скорость движения. С каждым годом возрастают и требования потребителей к автомобильным дорогам, обусловленные требованием комфортабельности и безопасности движения. Все это вызывает потребность строительства новых и модернизации уже эксплуатируемых дорог, которые должны быть долговечными и безопасными, что очень затруднительно без использования новых дорожных технологий и более качественных материалов.

Одной из современных технологий, которая быстро внедряется в дорожную практику, является щебеночно-мастичный асфальтобетон ЩМА (SMA). Дорожное покрытие из ЩМА обладает повышенной устойчивостью к возникновению пластических деформаций – колеи, а также рекомендованной по условиям обеспечения сцепных качеств в течение всего планируемого срока по эксплуатации.

Необходимость модернизации эксплуатируемых дорог и строительства автострад в России является сейчас главной задачей дорожников. Однако это непростая задача. В России строительство дорог возможно обеспечить практически всеми материалами, кроме качественного щебня. Спрос на щебень значительно превышает возможность его производства в карьерах. В связи с этим ведутся поиски альтернативных источников минеральных материалов, из которых можно получать щебень. Одним из них является шлак доменного производства.

Шлаковые асфальтобетоны имеют повышенную пористость и влагопроницаемость. Кроме того, за счет развитой поверхности доменные шлаки требуют повышенного расхода битума. В теории ИСК, разработанной Соломатовым В.И. и дополненной Рыбьевым И.А. подчеркивается необходимость создания плотных наполненных структур, что обеспечивает достижение максимальных эксплуатационных характеристик при минимальном расходе вяжущего вещества. При этом минимальная толщина битумной пленки с наибольшей эластичностью обеспечивает максимальную прочность

сцепления минеральной части асфальтобетона с битумом. Эта структурированность битумной пленки обеспечивается путем введения в состав асфальтобетонной смеси определенного количества минерального порошка. В асфальтовом вяжущем веществе максимально плотной структуры битум и минеральный порошок находятся в оптимальном соотношении, нарушение которого приводит к резкому снижению его прочности.

#### **14. Мاستичные органоминеральные смеси**

Этот класс смесей не содержит воду в своем составе, готовится в основном на жидких органических вяжущих и применяется для усиления дорожных одежд и улучшения фрикционных свойств поверхности покрытия и исправления профиля дороги.

Эти материалы можно разделить на две основные группы: материалы битумо-минеральные и материалы, полученные способом поверхностной обработки.

Возросшее значение профилактических мероприятий на автомобильных дорогах с высокой интенсивностью и скоростью движения привело за рубежом к разработке смесей битумо-минеральных и асфальтобетонных на основе чистого битума или смол, укладываемых тонкими слоями толщиной 40 мм и сверхтонкими слоями толщиной 20-25 мм.

Содержание вяжущего с глубиной проникания иглы 60-200 дмм в тонких слоях может варьироваться в широких пределах от 3 до 12%. Считается целесообразным применять прерывистый гранулометрический состав минеральной части.

Сверхтонкие слои представляют собой промежуточное звено между тонкими слоями БММ и поверхностной обработкой, но требуют очень высокой культуры производства.

Общей тенденцией в мире является все более широкое распространение специальных битумных композиций. Материалом такого типа является щебеночно-мастичный асфальт (ЩМА).

Другим распространенным способом повышения долговечности покрытий и, в первую очередь, их трещиностойкости является армирование битумо-минерального материала путем введения в его состав волокнистых минеральных добавок.

К битумо-минеральным материалам относят также черный щебень и материалы, полученные методами пропитки и поверхностной обработки.

Обычно битумо-минеральные смеси мало отличаются от асфальтобетонных по содержанию щебня и минерального порошка и также должны укладываться в предельные кривые плотных смесей.

Черный щебень не имеет в своем составе мелких фракций: щебень предварительно обрабатывают органическими вяжущими (в том числе и битумными эмульсиями). Слой покрытия из черного щебня имеет каркасную пористую структуру.

Метод пропитки заключается в послойной укладке щебня слоем расчетной толщины и розливе органического вяжущего, которое проникает в поры щебеночного слоя. Таким образом получается пористый каркасный материал, похожий на слой покрытия из черного щебня.

В НПО Росдорнии были разработаны битумо-минеральные открытые смеси (БМО). Это смеси, которые содержат 55-85% по массе щебня и образуют материал сочень высокой пористостью. Они предназначены для повышения фрикционных свойств покрытия и могут устраиваться двух типов - как поверхностная обработка или тонкослойное макрошероховатое покрытие.

Для защиты от разрушающего воздействия климатических и эксплуатационных факторов на поверхности дорожного покрытия часто укладывается защитный слой, являющийся одновременно и слоем износа. Он может быть устроен методом поверхностной обработки - одиночной или многослойной. Тогда ее можно рассматривать как тонкослойное покрытие

### **15. Шероховатые слои дорожных одежд**

В процессе ремонта дорожного покрытия в зависимости от типа и состояния покрытия устраивают защитные слои асфальтобетона, слои износа или шероховатые слои, а также слои усиления. Каждый из этих слоев имеет своё основное назначение. Однако во многом их функции совмещаются.

Защитные (гидроизоляционные) слои толщиной от 0,5-1,0 мм до 10-15 мм устраивают, когда дорожная одежда и покрытие имеют высокую прочность и ровность, но обладают пористостью и водопроницаемостью. Основное назначение защитного слоя состоит в защите покрытия от проникания в него поверхностной влаги, т.е. в гидроизоляции покрытия.

Слои износа или коврики износа толщиной от 10 до 35 мм устраивают, когда дорожная одежда и покрытие имеют достаточную прочность, но верхний слой покрытия (слой износа) износился и процесс износа нарастает, появились мелкие трещины, выкрашивания или мелкие колеи по полосам наката. Основное назначение слоя износа состоит в восстановлении старого слоя износа и обеспечении износостойкости покрытия на новый срок службы.

Шероховатые слои различной толщины устраивают для создания шероховатой поверхности на тех покрытиях, где параметры шероховатости не обеспечивают требуемые сцепные качества. Основное назначение шероховатых слоев состоит в повышении сцепных качеств покрытий.

Каждый из перечисленных слоев должен обладать не только свойствами основного назначения, но в той или иной мере свойствами других слоев. Поэтому обычно функции защитных слоев, слоев износа и шероховатых слоев совмещаются путём соответствующего подбора гранулометрического состава, требований к прочности, износостойкости, морозостойкости и другим свойствам каменных материалов, требований к виду вяжущего, его свойствам, нормам расхода, введением различных добавок, а также выбора технологии работ.

Чаще всего устраивают шероховатые коврики износа, которые одновременно выполняют и функции защитных слоев. При этом к толстым относят слои толщиной более 30-35 мм, к тонким - слои толщиной 20-30 мм, очень тонким - слои толщиной 15-20 мм и супертонким - слои толщиной менее 15 мм.

Существует много различных способов устройства указанных слоев, применяемых материалов и машин для их устройства.

Обязательным этапом почти во всех случаях является предварительный ямочный ремонт, заливка трещин, устранение крупных неровностей и др.

Устройство слоев износа, защитных и шероховатых слоев, независимо от технологии строительства, требует:

- тщательной промывки щебня с целью удаления пылеватых частиц;
- проверки в лаборатории качества вяжущего, воды (при приготовлении битумной эмульсии), щебня (марки по прочности и износу, количества пылеватых и лещадных частиц);
- проверки в лаборатории адгезии вяжущего к поверхности щебня и, в случае необходимости, подбора ПАВ или замены вяжущего (битума) на вяжущее, приготовленное из другого сорта нефти;
- тщательной дозировки материалов на всех этапах строительства (от приготовления до укладки);
- постоянного контроля температуры на всех этапах строительства, начиная с приготовления исходных материалов;
- тщательного контроля процесса уплотнения ( дорожные катки, числа проходов по каждому следу, скорости движения).

Устройство шероховатого слоя из асфальтобетонных смесей. Для устройства шероховатых слоев применяют горячие асфальтобетонные смеси, отвечающие требованиям нормативных документов. Шероховатый слой устраивают на сухом, чистом и непромерзшем покрытии (или основании). За 3-5 ч до начала укладки смеси поверхность покрытия (или основания) обрабатывается битумной эмульсией, вязким разжиженным битумом или жидким битумом (СГ 70/130). Норма расхода материалов: разжиженного или

жидкого битума по основанию 0,5-0,8 и по покрытию 0,2-0,3 л/м<sup>2</sup>; 60 %-ной битумной эмульсии по основанию 0,6-0,9 и по покрытию 0,3-0,4 л/м<sup>2</sup>. Обработка вяжущими материалами не делается, если шероховатый слой устраивают на свежесуложенном покрытии. Температура укладываемой асфальтобетонной смеси должна быть не ниже 120°С, если не используются ПАВ, и не ниже 100°С при использовании ПАВ. Укладку и уплотнение смеси ведут в соответствии с требованиями нормативных документов. Предпочтительнее использовать катки на пневмошинах (10-12 проходов по каждому следу). Окончательное доуплотнение ведут тяжёлым вальцовым катком. А при не больших объемах лучше использовать одновальцовый ручной виброкаток. устранение колеиности

Устройство шероховатых покрытий по способу втапливания щебня. Способ предусматривает распределение прочного щебня определённых размеров по поверхности свежесуложенного горячего асфальтобетона типов В и Д, состав которых должен соответствовать требованиям ГОСТ 9128-84. Толщина укладываемого слоя асфальтобетона должна быть не менее 3 см. Для втапливания используют щебень преимущественно изверженных горных пород с прочностью не ниже 1200-1000 кг/см<sup>2</sup> и по износу не ниже марок И-І или И-ІІ в зависимости от категории дороги. В покрытие втапливают щебень, обработанный битумом в асфальтосмесительной установке. Температура нагрева щебня и вяжущего при смешении зависит от марки последнего, температуры и влажности воздуха (табл. 17.1). При большей влажности и холодной погоде необходимо придерживаться верхних пределов температуры вяжущих. Массовая доля вяжущего для обработки щебня должна быть в пределах от 1-1,3 % от массы щебня. Большее количество назначают при использовании более вязких битумов и обработке щебня мелких размеров (5-10, 10-15 мм). Щебень и вяжущее тщательно дозируют. Щебень, обработанный вяжущим, при применении его горячим сразу после приготовления доставляют к месту строительства и укладывают на покрытие. Холодный щебень можно хранить до 4-8 месяцев на складе. Применение горячего щебня повышает качество шероховатого покрытия, но требует более высокой культуры труда.

## **16. Литые цветные и холодные асфальтобетоны**

Вибролитым асфальтобетоном называется искусственный строительный материал, образующийся в результате охлаждения и затвердевания при уплотнении только вибробрусом асфальтоукладчика, не требующего дополнительного оборудования для перевозки смеси. При этом все межзерновые поры минеральной смеси щебня и песка заполнены асфальтовым вяжущим веществом. Асфальтовое вяжущее вещество представляет собой

смесь тонкодисперсного наполнителя (минерального порошка) с нефтяным битумом.

Кроме того вибролитой асфальтобетон в процессе эксплуатации имеет значительно большую прочность и меньшую деформативность по сравнению с обычным асфальтобетоном.

Вибролитой асфальтобетон обладает рядом достоинств: возможность устройства тонких слоев, хорошая демпфирующая и ремонтоспособность, низкий уровень шума, технологичность. Однако, как и любой другой, тип асфальтобетон он имеет свои пороговые параметры надежности и долговечности, приводящие покрытие к преждевременному выходу из строя либо увеличению толщины и материалоемкости дорожных одежд. Сложившаяся ситуация привела к поиску путей получения новых более качественных вибролитых смесей и технологий, позволяющих повысить межремонтные сроки службы покрытий их надежность, снизить материальные и трудовые затраты, обеспечить экологическую безопасность. Центральное место в этих проблемах, конечно, занимает долговечность службы покрытий, значительное место в которой отводится эксплуатационным вопросам: прочности, шероховатости, коррозионной стойкости, сопротивлению трещинообразованию, сцеплению при сдвиге, коэффициенту внутреннего трения, однородности и др. [21,25,26].

в отечественной науке теоретически разработал и экспериментально подтвердил проф. Н.Н. Иванов.

Исследования таких ученых, как П.А. Ребиндер [113], И.А. Рыбьев [121], Л.Б.Гезенцевей [35], Н.В. Михайлов [100], И.В. Королев [87], Н.В. Горелышев, В.А. Золотарев [63], А.В. Руденский и др., выявили ряд особенностей и закономерностей процессов взаимодействия битума и минеральных материалов, структурных свойств получаемого материала и создали предпосылки для направленного изменения этих процессов и регулирования их свойств и в частности, литых смесей.

Отмеченные выше эксплуатационные свойства асфальтобетонов дорожного покрытия в основном определяются структурой асфальтобетона: Поэтому большинство исследователей, изучавших те или иные свойства асфальтобетона, стремились к установлению взаимосвязи этих свойств с определенными признаками структуры материала [201,18,27].

Структуру асфальтового бетона рассматривать в общем как совокупность преобразованных структур битума и минерального остова. Преобразование структур исходных материалов происходит вследствие физико-химических процессов, происходящих между минеральными зёрнами и битумом. Причем, в

этих процессах участвует не только поверхность минеральных зерен, но и некоторый объем каждого зерна.

Цветной дорожный пластобетон – действенный инструмент обеспечения безопасности дорожного движения. Он делает более эффективным освещение в тоннелях и на эстакадах, позволяет легче «читать» дорожную разметку. Цветные бетоны помогают ориентироваться на современных многоуровневых, с множеством развязок автострадах, структурируют территорию автозаправочных станций. Они могут быть использованы при устройстве разделительных полос, мест переходов, выделении перекрестков, остановочных площадок, островков безопасности и т.п., которые отличаются своим цветом от основного покрытия дороги. В зарубежной практике цветной пластобетон находит применение для устройства покрытия всего полотна, преимущественно загородных дорог, с целью уменьшения утомляемости водителей. Определенное чередование различных оттенков благоприятно воздействует на работоспособность водителей, облегчая объективно оценивать ситуацию, и снижает уровень аварийности на дороге

Работы по созданию и применению в дорожном строительстве цветных пластобетонов ведутся в нашей стране и во многих других странах, включая крупнейшего скандинавского производителя асфальтобетона компанию NCC – лидера дорожно-строительного рынка Северной Европы. Разработаны составы различных вяжущих, есть некоторый опыт практического использования этих материалов в дорожном строительстве Москвы, Санкт-Петербурга. Однако, широкомасштабного применения цветные дорожные асфальты в нашей стране пока не нашли.

Одна из главных причин, сдерживающих широкое применение цветных бетонов, состоит в дефицитности используемых для их получения материалов, узком спектре вяжущих для цветных бетонов, дороговизне и сложности технологического процесса их приготовления по сравнению с асфальтобетонами на битумном вяжущем. Для выделения цветных участков автомобильной дороги необходим материал на основе органического вяжущего, имеющего светлую окраску, которой можно придать различные оттенки и создать яркие цветные смеси.

Известен способ получения цветного пластобетона путем втапливания декоративных цветных частиц щебня во время уплотнения горячих асфальтобетонных смесей, что не всегда приемлемо, и существенным недостатком подобного бетона является то, что декоративные частицы не могут быть хорошо укатаны в поверхность смесей с высоким содержанием каменных материалов. При большой интенсивности дорожного движения – в

следствии эрозии связующего вещества на поверхности дороги довольно быстро проявляется природный цвет битумного асфальта.

Используют также изготовление смесей из осветленного битума с добавлениями окрашивающего пигмента, Недостатком этого способа является то, что он очень трудоемок, т.к. связан при осветлении вяжущего с необходимостью выделения из битумов темноокрашенных соединений входящих в состав асфальтенов .

Известны составы цветных смесей, в которых в качестве связующего материала используют не осветленные дорожные битумы, Однако существенным недостатком этого способа является то, что он не позволяет достигать главную задачу – обеспечение ярких цветов, даже за счет введения большого количества пигмента.

В следствие этого в дорожном строительстве в качестве вяжущих для цветных асфальтобетонов стремятся применять синтетические, полимерные вещества, отличительной особенностью которых является их хорошая окрашиваемость пигментами. В нашей стране и за рубежом получили распространение синтетические смолы (эпоксидная, полиэфирная, карбомидная, полиизобутилен, нефтеполимерная смола, талловый пек и др.).

Наиболее близким по физико-механическим свойствам вяжущим для цветных пластобетонов являются дорожные битумы используемые при приготовлении обычных асфальтобетонов при строительстве автомобильных дорог. Эти два вида асфальтобетонов имеют практически одинаковый гранулометрический состав минеральных материалов по ГОСТ 9128-2009 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон». Различие указанных бетонов заключается только в необходимости для придания вяжущим для цветных пластобетонов цветовой окраски использовать светлые полимерные материалы, а не темно-окрашенные битумы.

Холодный асфальтобетон является искусственным строительным материалом конгломератной структуры, состоящий из смеси минеральных материалов, объединенных жидким битумным вяжущим, полученным разжижением вязких нефтяных битумов различными растворителями (дизельным топливом, керосином, мазутом, соляровым маслом и т.д.)].

Под структурой асфальтобетона понимается совокупность признаков, определяющих его строение, пространственное расположение компонентов в смеси и характер связи между ними. Характеризуется асфальтобетон плотностью и пористостью минерального остова, структурой и объемом битума, склеивающего минеральные зерна и заполняющего пустоты минерального остова [28]. Устойчивая структура асфальтобетона определяется энергетическими связями на поверхности раздела его твердых и подвижных

компонентов [9-11]. Такой неоднородный дисперсный материал с точки зрения физической химии является гетерогенной системой, где всегда существует граница раздела фаз между дисперсной фазой (минеральными компонентами) и дисперсионной средой (вяжущим) [132].

Холодный асфальтобетон относится к материалам с коагуляционной структурой и ярко выраженными вязкопластическими свойствами. Прямые контакты между твердыми частицами минерального остова в нем отсутствуют, и слабые межмолекулярные силы сцепления обуславливают прочность всего материала.

Представляет интерес улучшение вышеуказанных свойств холодных смесей за счет изменения гранулометрического состава смеси путем повышения количества минерального порошка. Однако, в процессе эксплуатации большое количество минерального порошка приводит к формированию более тонких битумных пленок, которые в результате испарения разжижителя еще сильнее утончаются. В связи с этим существенно снижается их деформативность, трещиностойкость, повышается склонность к старению, а следовательно ухудшается работоспособность всего асфальтобетона с образованием на поверхности покрытия волн и новых дефектов.

В качестве вяжущего материала в холодных асфальтобетонных смесях применяются, как уже было сказано, жидкие нефтяные дорожные битумы, имеющие жидкотекучее состояние при положительных температурах. Отличаются они малой величиной когезии вследствие малой вязкости и наличия растворителя, значительно снижающего сцепление вязкого исходного битума с минеральной поверхностью. Слабые адгезионные и когезионные свойства жидких битумов приводят к низкой прочности, и водостойкости, недостаточной устойчивости холодного асфальтобетона при высоких положительных температурах.

Такие жидкие битумы часто называют разжиженными. Иногда жидкие битумы получают в виде остатка от переработки нефти. Свойства разжиженных битумов в большей степени определяются свойствами используемых разжижителей. Со временем жидкие битумы загустевают за счет испарения летучих фракций, окисления и других процессов.

Важнейшие свойства жидких битумов являются: вязкость, скорость загустевания и свойства остатка после испарения летучих фракций, адгезия, температура вспышки, погодоустойчивость и др. Основным признаком разжижения битумов является скорость формирования их структуры, которой определяется и скорость формирования покрытий. В зависимости от скорости

испарения легких фракций разжижения и скорости загустения (формирования структуры) жидкие битумы подразделяются на два класса:

1) среднегустеющие (СГ) - густеющие со средней скоростью и получаемые разжижением вязких дорожных битумов жидкими нефтепродуктами;

2) медленногустеющие (МГ) и марки МГО, получаемые из остаточных или частично окисленных нефтепродуктов или их смесей.

Класс битума устанавливается по количеству испарившегося разжижителя при выдерживании образца битума в термостате при определенной температуре или вакуумтермостате.

В зависимости от класса и вязкости, жидкие битумы имеют марки :

СГ 40/70, СГ 70/130, СГ 130/200;

МГ 40/70, МГ 70/130, МГ 130/200;

МГО 40/70, МГО 70/130, МГО 130/200.

Цифры в индексах марок битумов означают пределы условной вязкости в секундах. Битумы классов МГ и СГ до последнего времени практически не выпускаются в нашей стране, хотя ГОСТ 11955 предусматривает такие битумы. Жидкие битумы должны изготавливаться в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 11955.

В настоящее время сформулированы основные требования к свойствам жидких дорожных битумов [47,55,71,119,120], на основании которых они должны:

а) иметь для заданного диапазона эксплуатационных температур достаточную когезию, деформационную способность при низкой расчетной температуре;

б) проявлять необходимую адгезию (сцепление) с поверхностью применяемых минеральных материалов;

в) обладать устойчивостью против старения под воздействием энергетических факторов внешней среды (климат) и транспортных динамических нагрузок.

Повышение этих свойств жидких битумов позволит:

1. Повысить прочность и теплоустойчивость холодного асфальтобетона;

2. Улучшить водостойкость, за счет повышения адгезионных свойств жидких битумов;

3. сократить время формирования структуры уплотненного слоя из холодного асфальтобетона и уменьшить количество вводимого разжижителя.

Решение вышеуказанных задач практически невозможно при применении традиционных окисленных битумов, производство которых составляет наибольшую часть всех дорожных битумов. Большую роль в повышении

указанных свойств битумных вяжущих сыграли работы А.С. Колбановской. Многочисленными исследованиями строения битумов проведенных ею и другими авторами, установлено, что битумы проявляют ряд свойств, характерных для коллоидных систем трех типов: золь, золь-гель и гель, различных по реологическому поведению.

Согласно представлениям о процессах структурообразования в битумах, развитых А.С. Колбановской, все нефтяные дорожные битумы, независимо от природы нефти и технологии их получения, могут быть разделены на три структурных типа (I, II, III), см.табл. 8.1

Особенность каждого из них в общем случае, будет определяться:

- групповым химическим составом;
- лиофильностью-лиофобностью асфальтенов;
- степенью структурированности смолами и углеводородным составом дисперсионной среды.

### **17. Эмульсии и эмульсионно-минеральные смеси Битумы.**

Для приготовления анионных и катионных дорожных эмульсий используют битумы нефтяные дорожные по ГОСТ 22245-90. Марка битума назначается с учетом климатических условий района строительства и конструктивного слоя дорожной одежды. Нередко применяют полимерно-битумное вяжущее с использованием различных термоэластопластов и термопластов. Кроме того, иногда, используется битум, смешанный с растворителем, например, с дизельным топливом.

**Эмульгаторы.** Тщательный подбор эмульгатора играет большую роль в получении эмульсий с требуемыми свойствами. Имеется много химических соединений, которые могут быть использованы для эмульгирования битума, но по техническим и экономическим соображениям только небольшое число из них получило широкое распространение. Большая часть этих соединений может быть использована отдельно или в комбинации с одним или большим числом других соединений. Они могут быть также модифицированы различными способами для получения специальных свойств. Хороший эмульгатор помимо обеспечения эмульсиями соответствующих свойств должен быть экономически выгодным, безопасным и простым в работе.

Эмульгаторы, применяемые в таких случаях, должны быть совместимы и с органической, и с водной фазами той системы, которая должна быть эмульгирована. Они характеризуются тем, что в составе их молекул должны содержаться полярная, растворимая в воде (гидрофильная) часть и неполярная, нерастворимая в воде (гидрофобная) часть. Эти эмульгаторы должны быть поверхностноактивными, т.е. обладать свойствами мигрировать или

перемещаться к поверхности раздела, которая может представлять собой границу между двумя жидкостями, жидкостью и газом, жидкостью и твердым телом.

В битумно-водных эмульсиях эмульгатор перемещается к поверхности раздела между битумом и водой. Гидрофобная часть молекулы эмульгатора сохраняет взаимодействие с поверхностью частиц битума, придавая им ионные заряды. Гидрофильная часть молекулы эмульгатора располагается в водной фазе.

Существует три наиболее общих классификационных группировки эмульгаторов битума: катионные, анионные и нейтральные (не обладающие ионным зарядом). В связи с тем, что нейтральные или неионизирующие эмульгаторы (т.е. эмульгаторы, которые поверхностно активны, но не ионизируют в растворе) имеют весьма ограниченное применение в эмульсиях битума, далее мы рассмотрим влияние только катионных и анионных эмульгаторов. Этот вопрос подробно рассмотрен в ряде литературных источников.

При введении в воду ионных эмульгаторов они ионизируются и перемещаются к поверхности битумных капель, которые со всех сторон окружены водной фазой. Пленка, которая образуется в результате объединения на поверхности битумной части гидрофобных частей молекул эмульгатора, придает битумным каплям электрический заряд. Знак этого заряда определяется зарядом гидрофобной или углеводородной части молекулы эмульгатора. Если отрицательно заряженные ионы (анионы) эмульгатора обладают гидрофобностью, то битумные капельки будут нести отрицательный заряд, а эмульсия называется «анионной» [152]. Если катионы или положительно заряженные ионы эмульгатора гидрофобны, то битумные частицы несут положительный заряд, а эмульсия относится к типу «катионных» ([152]).

Типичным анионным эмульгатором является натриевая соль олеиновой кислоты, химическая формула которой имеет следующий вид:



При ионизации натриевой соли олеиновой кислоты гидрофобная углеводородная группа становится частью отрицательно заряженного иона-аниона. Длинные цепочки отрицательно заряженных и гидрофобных углеводородных групп придают битумным каплям в эмульсии отрицательный электрический заряд.

В качестве эмульгаторов для катионных эмульсий используют ПАВ типа аминов, диаминов, амидо-аминов и четвертичных аммониевых солей (табл. 101) Все эти соединения состоят из длинной углеводородной цепи, которая заканчивается катионной группой. Парафиновая часть (углеводородная цепь)

иона эмульгатора ориентируется относительно поверхности битумной капли, в результате чего углеводородная цепь прочно связывается с битумом. Ионная часть при этом распадается у поверхности капли. В результате капли становятся электрически заряженными – положительный заряд для катионных эмульсий.

Асфальтобетонные покрытия являются преобладающим типом для капитальных дорожных покрытий. В большинстве развитых стран протяженность дорог с таким типом покрытия составляет 90-95% от общей протяженности дорог.

Наряду со стандартными асфальтобетонными смесями применяются различные другие составы - дренарующий асфальтобетон, асфальтобетон без минерального порошка, щебень, обработанный органическим вяжущим, называемый черным щебнем. В последнее время все шире используются битумные композиции: такие, как битумные эмульсии, комплексные вяжущие (битумополимерные, битумокаучуковые, с серой или резиной, с добавкой природных битумов и т.д.).

Для некоторых видов смесей могут применяться альтернативные виды органических вяжущих - смолы, гудроны, тяжелые нефти и т.д. В этих случаях правильнее называть весь этот класс смесей на органических вяжущих - органоминеральными. Тогда смеси на основе битумов, но с применением нестандартных материалов, представляют собой класс битумоминеральных материалов, а асфальтобетон - это один из видов этого класса и относится к типу органоминеральных смесей.

Дорожные одежды из органоминеральных материалов имеют ряд технологических и эксплуатационных преимуществ. Это - ровность, возможность обеспечения требуемой шероховатости поверхности, короткие сроки проведения ремонтных и восстановительных работ, высокая эксплуатационная надежность, возможность использования местных материалов и технологичность.

Органоминеральные смеси (ОМС) достаточно широко распространены в дорожном строительстве не только в России, но и за рубежом. Однако до сих пор этот тип смесей не классифицирован, некоторые смеси не имеют точных определений или переводов на русский язык. Обилие видов материалов, применяемых в дорожном строительстве, требует анализа, проведения терминологических определений идентичности названий материалов в русском и зарубежном дорожном производстве.

Сведения о свойствах и требованиях к различным видам органоминеральных смесей до сих пор не систематизированы и приводятся в многочисленных разрозненных источниках и нормативных документах.

Органоминеральной смесью называется смесь минеральных материалов подобранного состава с органическими вяжущими (битумом, гудроном, тяжелыми нефтями, смолами и т.п.). Этот большой класс смесей подразделяется на:

- асфальтобетонные;
- органоминеральные.

Каждый из этих видов смесей в свою очередь делится на горячие, приготавливаемые и применяемые в горячем состоянии при температуре 100°C и более, и холодные - приготавливаемые и применяемые при температуре менее 100°C.

Горячие смеси готовят, как правило, на основе вязких органических вяжущих, формирование которых происходит при высоких температурах, а холодные - применяют обычно при температуре воздуха.

Асфальтобетонные смеси должны приготавливаться на высококачественных материалах на основе битумных вяжущих или их композициях и не должны содержать в своем составе воду.

Органоминеральные смеси можно разделить на два вида:

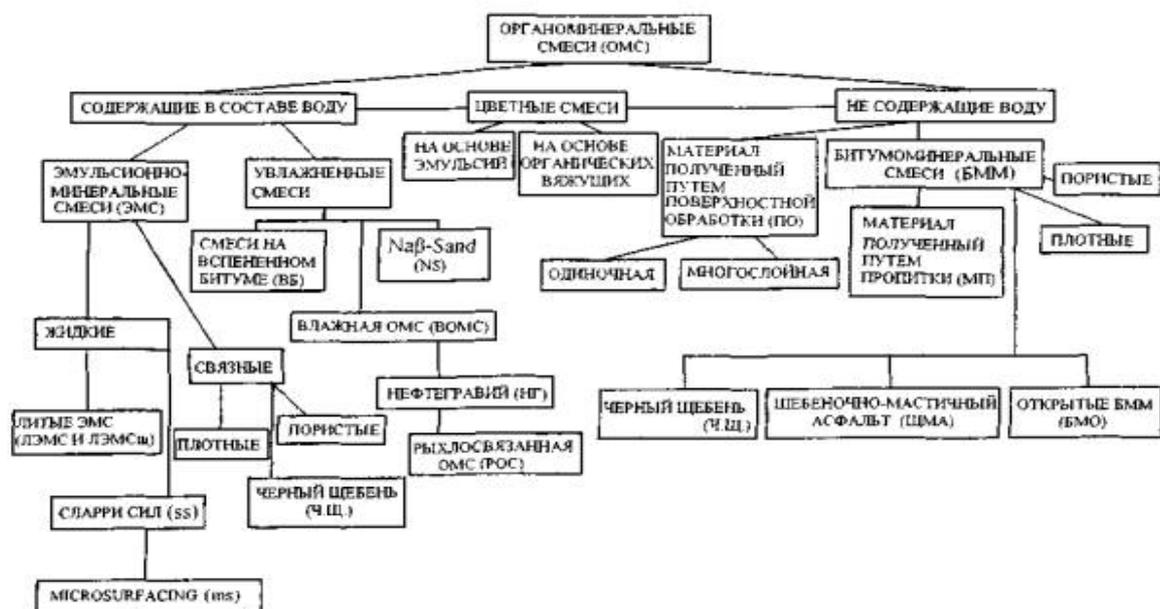
- содержащие в своем составе воду;
- не содержащие воду.

Смеси, не содержащие воду, обычно готовятся на жидких или разжиженных органических вяжущих.

Органоминеральные смеси чаще всего получают названия по типу применяемого вяжущего или преобладающего минерального материала - битумоминеральные (БММ), эмульсионно-минеральные (ЭМС), влажные органоминеральные (ВОМС), щебеночно-мастичные (ЩМС), черный щебень и т.д. Другая, значительно меньшая часть ОМС, имеет названия, связанные с областью их применения - *microsurfacing*(ms) - защитные слои или слои износа, материал, полученный методом пропитки и т.п.

В связи со значительным разнообразием ОМС возникает необходимость в их классификации по основным признакам, которыми являются:

- наличие или отсутствие в их составе воды;
- преобладающий тип минерального материала и (или) тип применяемого вяжущего;
- область применения и структура материала.



ОМС, содержащие в своем составе воду, подразделяются на две группы: большую группу эмульсионно-минеральных материалов (ЭМС) и смеси на увлажненных минеральных материалах.

В первой группе вода является необходимой составной частью вяжущего и составляет до 50 % по массе, а во второй группе вода в незначительном количестве применяется для увлажнения минеральных материалов. В этом случае количество воды составляет величину, близкую или незначительно превышающую значение оптимальной влажности используемых минеральных материалов.

*Эмульсионно-минеральные смеси (ЭМС)* подразделяют обычно по типу эмульсий. Однако этот способ делает классификацию очень громоздкой. Целесообразнее классифицировать их по структуре получаемого материала на литые и связные.

Литые эмульсионно-минеральные смеси представлены ЛЭМС (смеси разработаны в Гипродорнии для условий России и сларри сил, а связные – плотными эмульсионно-минеральными смесями, черным щебнем и ms.

Получившие в последние годы распространение тонкослойные покрытия устраиваются с целью обеспечения требуемой шероховатости, защиты поверхности покрытия от вредного воздействия климатических и эксплуатационных факторов. Обычно такие слои устраиваются из смесей типа ЭМС: сларри сил (ss), ms, ЛЭМС или из смесей, не содержащих воду в своем составе: битумоинеральных открытых (БМО), щебеночно-мастичного асфальта (ЩМА) и поверхностных обработок различных видов.

ЛЭМС состоит из эмульсионного вяжущего, минерального материала подобранного состава и воды. Количество битума в ЛЭМС обычно содержится в пределах 6-10%, воды около 20%. При подборе минеральной части смеси регламентируется только содержание самых крупных и самых мелких частиц. ЛЭМС могут быть песчаными и щебеночными.

Применяемые за рубежом смеси сларри сил и  $m_s$  аналогичны ЛЭМС (рис. 3). Необходимо отметить, что смеси сларри сил были основой, на которой разрабатывались ЛЭМС, а  $m_s$  появились позднее на основе сларри сил.

Другим распространенным способом повышения долговечности покрытий и, в первую очередь, их трещиностойкости является армирование битумоминерального материала путем введения в его состав волокнистых минеральных добавок.

К битумоминеральным материалам относят также черный щебень и материалы, полученные методами пропитки и поверхностной обработки.

Обычно битумоминеральные смеси мало отличаются от асфальтобетонных по содержанию щебня и минерального порошка и также должны укладываться в предельные кривые плотных смесей.

Черный щебень не имеет в своем составе мелких фракций: щебень предварительно обрабатывают органическими вяжущими (в том числе и битумными эмульсиями). Слой покрытия из черного щебня имеет каркасную пористую структуру.

Метод пропитки заключается в послойной укладке щебня слоем расчетной толщины и розливе органического вяжущего, которое проникает в поры щебеночного слоя. Таким образом получается пористый каркасный материал, похожий на слой покрытия из черного щебня.

В НПО Росдорнии были разработаны битумоминеральные открытые смеси (БМО). Это смеси, которые содержат 55-85% по массе щебня и образуют материал сочень высокой пористостью. Они предназначены для повышения фрикционных свойств покрытия и могут устраиваться двух типов - как поверхностная обработка или тонкослойное макрошероховатое покрытие.

Для защиты от разрушающего воздействия климатических и эксплуатационных факторов на поверхности дорожного покрытия часто укладывается защитный слой, являющийся одновременно и слоем износа. Он может быть устроен методом поверхностной обработки - одиночной или многослойной. Тогда ее можно рассматривать как тонкослойное покрытие.