



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Автомобильные дороги»

Практикум
по дисциплине
«Новые композиционные дорожно-
строительные материалы»

**«Композиционные
материалы и
органические вяжущие»**

Авторы
Чернов С.А.,
Голюбин К.Д.

Ростов-на-Дону, 2017

Аннотация

Методические указания предназначены для магистрантов направления подготовки 08.04.01. «Строительство», изучающих дисциплину «Новые композиционные дорожно-строительные материалы», для выполнения лабораторных и практических занятий.

Авторы

к.т.н., доцент
кафедры «Автомобильные дороги»
Чернов С.А.
ассистент
кафедры «Автомобильные дороги»
Голубин К.Д.





Оглавление

Практическая работа № 1 Композиционные материалы в строительстве. Область их применения	4
Композиционные материалы в строительстве.....	4
Область применения композиционных материалов	6
Практическая работа № 2 Полимерные модификаторы, виды, классификация и применение в дорожно-строительных материалах	10
Терморезактивные фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы.....	16
Каучуки и каучукоподобные полимеры.....	18
Практическая работа № 3 Использование резиновой крошки в композиционных материалах.....	20
Практическая работа № 4 Применение полимеров для получения органических вяжущих с заданными свойствами и их воздействие на структуру и свойства материалов	27
Практическая работа № 5 Влияние компонентного состава, вида и свойств наполнителей на свойства композиционных материалов	32
Полимерные смеси	34
Газонаполненные полимерные композиты.....	35
Создание полимерных материалов со специальными свойствами.....	37
Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов	38
Практическая работа № 6 Поверхностно-активные вещества и наполнители для композиционных строительных материалов.....	40
Практическая работа № 7 Получение битумных эмульсий и материалов на их основе.....	46
Битумные эмульсии, модифицированные полимерами ...	48
Свойства битумных эмульсий.....	49
ЛИТЕРАТУРА.....	52

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ. ОБЛАСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Композиционные материалы в строительстве

Под понятием композиционный рассматривают сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов, среди которых можно выделить армирующие элементы, обеспечивающие необходимые механические характеристики материала, и матрицу (или связующее), обеспечивающую совместную работу армирующих элементов.

Механическое поведение композита определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними. Эффективность и работоспособность материала зависят от правильного выбора исходных компонентов и технологии их совмещения, призванной обеспечить прочную связь между компонентами при сохранении их первоначальных характеристик. В результате совмещения армирующих элементов и матрицы образуется комплекс свойств композита, не только отражающий исходные характеристики его компонентов, но и включающий свойства, которыми изолированные компоненты не обладают. В частности, наличие границ раздела между армирующими элементами и матрицей существенно повышает трещиностойкость материала, и в композитах, в отличие от металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик вязкости разрушения.

Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего материала), их соотношения и ориентации наполнителя можно получить композиционные материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы) значительно расширяет возможности регулирования свойств композиционных материалов. Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композиционных материалов. По структуре наполнителя композиционные материалы подразделяют на **волокнистые** (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), **слоистые** (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями), **дисперсно-армированные**, или **дисперсно-**

Композиционные материалы и органические вяжущие

упрочненные (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц). Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне – и химическую стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и другие композиты.

Все композиционные материалы, как и любые другие строительные материалы, обладают как преимуществами, так и своими недостатками.

К преимуществам композиционных материалов можно отнести их:

- высокую удельную прочность;
- высокую жёсткость (модуль упругости 130...140 ГПа);
- высокую износостойкость;
- высокую усталостную прочность;
- возможность изготовить размеростабильные конструкции.

Причём, разные классы композитов могут обладать одним или несколькими преимуществами. Некоторых преимуществ невозможно добиться одновременно.

Большинство классов композитов обладают следующими недостатками:

- технологическая сложность и высокая стоимость приготовления;
- анизотропия свойств;
- повышенная наукоёмкость производства, необходимость специального дорогостоящего оборудования и сырья, а, следовательно, развитого промышленного производства и научной базы страны.

Наибольшее применение в строительстве и технике получили композиционные материалы, армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами. К ним относят: полимерные композиционные материалы на основе терморезистивных (эпоксидных, полиэфирных, феноло-формальдегидных, полиамидных и др.) и термопластичных связующих, армированных стеклянными (стеклопластики), углеродными (углепластики), органическими (органопластики), борными (боропластики) и другими волокнами; металлические композиционные материалы на основе сплавов Al, Mg, Cu, Ti, Ni, Cr, армированных борными, углеродными или карбидкремниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой.

Выбор и назначение композиционных материалов во многом определяется условиями нагружения и температурой эксплуатации детали или конструкции, а также технологическими возможностями. Наиболее доступны и освоены на данный период времени полимерные композиционные материалы. Большая номенклатура матриц в виде терморезистивных и термопластичных полимеров обеспечивает широкий выбор композиционных материалов для работы в диапазоне от отрицательных температур до 100 – 200 °С – для органоластиков, до 300 – 400°С – для стекло-, угле- и боропластиков. Полимерные композиционные материалы с полиэфирной и эпоксидной матрицей работают до 120 – 200 °С с феноло-формальдегидной – до 200 – 300 °С, полиамидной и кремнийорганической – до 250 – 400 °С.

Металлические композиционные материалы на основе Al, Mg и их сплавов, армированные волокнами из B, C, SiC, применяют до 400-500°С; композиционные материалы на основе сплавов Ni и Co работают при температуре до 1100-1200 °С, на основе тугоплавких металлов и их соединений – до 1500-1700 °С. Все эти характеристики позволяют использовать композиционные материалы в качестве конструкционных, теплозащитных, антифрикционных, радио – и электротехнических и других материалов, что в свою очередь позволяет снизить массу конструкции, повысить ресурсы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции.

Область применения композиционных материалов

Многие композиционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, среди которых можно выделить химическую, текстильную, горнорудную и металлургическую. Кроме этого использование композиционных материалов можно увидеть в машиностроении, на транспорте и в дорожной отрасли.

Применение композиционных материалов обеспечивает новый качественный скачок в увеличении мощности двигателей, энергетических и транспортных установок, уменьшении массы машин и приборов. Композиционные материалы с неметаллической матрицей, а именно полимерные карбоволокониты, используются в судо- и автомобилестроении (кузова гоночных машин, шасси, гребные винты). Высокомодульные карбоволокониты применяют часто для изготовления деталей авиационной техники, аппаратуры для химической промышленности, в рентгеновском оборудовании, а карбоволокониты с углеродной матрицей заме-

няют различные типы графитов. К сожалению, не во всех отраслях можно увидеть широкое применение композиций материалов, несмотря на то, что существует у них множество преимуществ по сравнению с традиционными материалами.

Отрасль гражданского строительства относится к консервативным, и перед расширением использования пластмасс и композитов встречаются такие барьеры, как:

- сложность перенесения опыта, накопленного в других отраслях промышленности;
- сложность выбора и оценки размеров этих материалов
- сложность взаимопонимания между представителями различных профессий, обладающими очень разными менталитетами;
- жесткие окружающие условия на месте строительства.
- сложные условия применения, которые не совсем совпадают с практикой и квалификацией строителей.

Если в гражданском строительстве все же в основном применяются «традиционные» материалы, то в таких секторах, как, строительство мостов, железных и автомобильных дорог и эстакад у полимерных композитов есть неплохие перспективы.

Преимущества композиционных материалов хорошо проявляются при армировании бетона в строительстве. Недорогой и разносторонний бетон является одним из лучших строительных материалов во многих предложениях. Являясь настоящим композитом, типичный бетон состоит из гравия и песка, связанных вместе в матрице из цемента, с металлической арматурой, обычно добавляемой для усиления прочности. Бетон превосходно ведет себя при сжатии, но становится хрупким и непрочным при растяжении. Растягивающие напряжения, так же как и пластическая усадка во время отверждения, приводят к трещинам, которые поглощают воду, что, в конечном счете, приводит к коррозии металлической арматуры и существенной потере монолитности бетона при разрушении металла.

Композитная арматура утвердилась на строительном рынке благодаря доказанному сопротивлению коррозии. Новые и обновленные конструкторские руководства и тестовые протоколы облегчают инженерам выбор армированных пластиков. Усиленные волокнами пластики (стеклопластик, базальтопластик) с давних пор рассматривались как материалы, позволяющие улучшить характеристики бетона. За последние 15 лет композитная арматура перешла от экспериментального прототипа к эффективному заменителю стали во многих проектах, особенно в связи с повыше-

нием цен на сталь.

Для некоторых конструкторских проектов, таких как, оборудование для магниторезонансной томографии в больницах или приближение к пунктам взимания дорожной оплаты, которые используют технологию радиочастотной идентификации для определения уже оплативших покупателей, композитная арматура является единственным выбором. Стальная арматура не может быть использована, потому как интерферирует с электромагнитными сигналами. В добавление к электромагнитной прозрачности, композитная арматура также необычайно стойкая к коррозии, легкая по весу – около одной четверти от веса аналогичной стальной, и является теплоизолятором, потому как препятствует протеканию тепла в строительных конструкциях. Армирование бетона на протяжении веков считалось одним из самых эффективных способов повышения его свойств.

Использование коротких волокон в бетоне усиливает его прочность и упругость (способность к пластической деформации без разрушения) посредством удерживания части нагрузки при повреждении матрицы и препятствует росту трещин во время эксплуатации.

Усиленный волокнами бетон часто используется в дорожной отрасли при изготовлении предварительно напряженных мостовых балок, что позволяет получать конструкцию, обладающую высокой эластичностью и прочностью материала.

Таким образом, для композиционных материалов открывается два перспективных направления: усиленные либо волокнами, либо диспергированными твердыми частицами.

У первых в неорганическую металлическую или органическую полимерную матрицу введены тончайшие высокопрочные волокна из стекла, углерода, бора, бериллия, стали или нитевидные монокристаллы. В результате такого комбинирования максимальная прочность сочетается с высоким модулем упругости и небольшой плотностью. Именно такими материалами будущего являются композиционные материалы.

Композиционный материал конструкционный (металлический или неметаллический) материал, в котором имеются усиливающие его элементы в виде нитей, волокон или хлопьев более прочного материала. Примеры композиционных материалов: пластик, армированный борными, углеродными, стеклянными волокнами, жгутами или тканями на их основе; алюминий, армированный нитями стали, бериллия.

Комбинируя объемное содержание компонентов, можно по-

Композиционные материалы и органические вяжущие

лучать композиционные материалы с требуемыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

ПОЛИМЕРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ, ВИДЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В ДОРОЖНО- СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Выбор полимера модификатора определяется во многом физическим состоянием полимера (соотношением областей высокоэластичного и стеклообразующего состояния по термомеханической кривой). Чем больше температурный интервал высокопластичного состояния полимера, тем выше способность модификатора обеспечивать стабильность свойств вяжущего в широком интервале температур.

Первыми полимерными модификаторами являются **каучуки (или эластомеры)**. Свыше 100 лет их используют в битумных композициях для придания последним эластичности и, следовательно, для повышения эксплуатационной надежности. Вплоть до настоящего времени, для приготовления полимер-битумного вяжущего (ПБВ) важное практическое значение имеют именно эластомеры. Эффективными модифицирующими агентами являются различные их типы. В литературе чаще всего встречаются наиболее изученные из них: натуральный каучук (НК), сополимеры бутадиена и стирола (СБС) и полихлоропрен (неопрен). Меньше опубликовано данных об использовании сополимеров бутадиена с нитрилом (нитрильный каучук), изобутилена с изопреном (бутилкаучук). Используемые в качестве добавок в битум полимерные материалы подразделяются на несколько групп:

каучукоподобные полимеры – эластомеры (натуральный и синтетический каучук, бутил-каучук, этилен-пропиленовый каучук, бутадиенстирольные хлоропреновые каучуки, полиизобутилен, девулканизированная резиновая крошка);

различные латексы (дивинилстирольные, дивинилнитрильные и жидкие силоксановые каучуки);

термопластичные пластмассы (полиэтилен и полипропилен, полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид);

термореактивные полимеры (фенолформальдегидные и эпоксидные смолы);

термопластичные полимеры (дивинилстирольный, дивинил-метастирольный, изопренстирольный блок – сополимеры).

Различают термопласты с линейным строением молекул, цепи которых состоят из простых неразветвленных атомов углерода и с разветвленными. Линейным строением молекул объ-

ясняется также способность термопластов не только набухать, но и хорошо растворяться в правильно подобранных растворителях. Тип растворителя зависит от химической природы полимера. Растворы полимеров, даже очень небольшой консистенции (2...5%), отличаются довольно высокой вязкостью, причиной этого являются большие размеры полимерных молекул по сравнению с молекулами обычных низкомолекулярных веществ. После испарения растворителя, полимер вновь переходит в твердое состояние. На этом основано использование растворов термопластов в качестве лаков, красок, клеев и вяжущего компонента в мастиках и полимерных растворах.

К недостаткам термопластов относятся низкие теплоустойчивость (обычно не выше 80...120°C), низкая поверхностная твердость, хрупкость при пониженных температурах и текучесть при высоких, склонность к старению под действием солнечных лучей и кислорода воздуха.

Наибольшее применение в дорожном строительстве имеют следующие термопластичные полимеры: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, перхлорвинил, поливинилацетат и поливиниловый спирт, полиизобутилен, полиакрилаты.

Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ представляет собой высокомолекулярный термопластичный полимер, получаемый полимеризацией этилена. В зависимости от способа производства, а, следовательно, давления, при котором протекает полимеризация этилена, в промышленном масштабе выпускают полиэтилен двух видов: низкой и высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности получают при давлении 150-250 МПа и температуре 300°C в присутствии небольшого количества инициаторов радикальной полимеризации (в основном, кислорода или перекисных соединений). Он имеет плотность $\rho=920...930$ кг/м³, выпускается в виде гранул размером 2...5 мм без добавок (базовые марки) и с добавками – красителями, стабилизаторами. В зависимости от марки полиэтилен низкой плотности имеет предел прочности при растяжении 12...16 МПа, относительное удлинение при растяжении в пределах 150...600 % (табл. 5.5), морозостойкость до -70°C.

Полиэтилен высокой плотности получают при давлении 0,1...0,4 МПа, температуре 70-80°C в среде жидких углеводородов, например, в низкокипящем бензине. Полиэтилен высокой плотности производят и при среднем давлении (3,5...4,0 МПа), заменяя металлоорганические катализаторы окислами металлов переменной валентности (Cr, Mo, V) на инертных носителях. По-

Композиционные материалы и органические вяжущие

лиэтилен высокой плотности имеет плотность 935...970 кг/м³, выпускается без добавок – базовые марки и с добавками антикоррозийными, светостабилизаторами, термостабилизаторами и др. Базовые марки полиэтилена выпускают в виде порошка, а композиции полиэтилена с добавками в виде гранул (2...5мм) или порошка. В зависимости от марки полиэтилен высокой плотности имеет предел прочности при растяжении 22...45 МПа, относительное удлинение при растяжении 200...800%, морозостойкость –60°С. В структурном плане молекула полиэтилена состоит из длинной цепи метиленовых групп CH₂ и боковых разветвлений, заканчивающихся метильными группами CH₃. С увеличением количества метильных групп понижается плотность и степень кристалличности полимера. Теплофизические свойства полиэтилена приведены в таблице 1. Температура плавления увеличивается с повышением плотности полиэтилена. Диапазоны температур, в которых могут эксплуатироваться изделия из полиэтилена: -60...+700°С – для полиэтилена низкой плотности; -60...+1000°С – для полиэтилена высокой степени плотности.

Таблица 1 – Теплофизические свойства полиэтилена

Показатель	Полиэтилен низкой плотности	Полиэтилен высокой плотности низкого давления
Температура плавления, °С	108-120	125-137
Теплопроводимость, Вт/(м·°С)	0,29	0,42
Удельная теплоемкость при 25°С, кДж/(кг·°С)	2,1-2,9	2,1-2,5
Объемное расширение, %, при температуре:		
50°С	1,3	1,2
100°С	10,0	3,8
150°С	18,3	21,0
Морозостойкость, °С	-70 и ниже	-70 и ниже

Полипропилен (-CH₃-CH-CH₂-)_n – полимер близкий к полиэтилену. При синтезе полипропилена образуется несколько разных по строению полимеров: изотактический, атактический атактический и синдиотактический. Выпускается порошкообразным или гранулированным нескольких марок в зависимости от

назначения: от ПП-1 до ПП-5. Их прочность на разрыв не менее 25 МПа, относительное удлинение – соответственно от 100 до 400%. Степень кристалличности его 90...95%, молекулярная масса – до 500 тыс., прозрачен, нетоксичен, дешевле многих других термоэластопластов. Морозостойкость у ПП-1 равна -5°C , у ПП-2 и ПП-3 равна -10°C , у ПП-4 и ПП-5 равна -15°C . Полипропилен отличается высокой температурой плавления, при этом до 150°C полностью сохраняются внешний вид и форма изделий из него, имеет высокую химическую стойкость и водостойкость. Только сильные окислители (например, концентрированная азотная кислота при повышенной температуре) способны растворять его. Растворяется он при нагревании в ароматических углеводородах и некоторых других неполярных растворителях. Полипропилен стареет быстрее полиэтилена (становится хрупким) под действием кислорода и ультрафиолетовых лучей. Для замедления старения в него вводят стабилизаторы – пигменты в количестве 1-2%. В основном применяется **изотактический полипропилен**. Он отличается от полиэтилена большей твердостью, практичностью и теплостойкостью (температура размягчения около 170°C), но переход в хрупкое состояние происходит уже при минус $10-20^{\circ}\text{C}$. Плотность полипропилена $920...930\text{ кг/м}^3$; прочность при растяжении $25...30\text{ МПа}$. Применяют полипропилен практически для тех же целей, что и полиэтилен, но изделия из него более жесткие и формоустойчивые.

Атактический полипропилен (АПП) получается при синтезе полипропилена как неизбежная примесь, но легко отделяется от изотактического полипропилена экстракцией (растворением в углеводородных растворителях). АПП – мягкий эластичный продукт плотностью $840...845\text{ кг/м}^3$ с температурой размягчения $30-80^{\circ}\text{C}$. Применяют АПП как модификатор битумных композиций. Используют окисленный атактический полипропилен (ОАПП) в качестве модификатора- стабилизатора предупреждающего процесс повальной кристаллизации, старение и трещинообразование, окисленных битумов (см. главу I).

В ряде стран используются сетки из полипропилена при ремонте старых растрескавшихся участках асфальтобетонных покрытий, при усилении цементобетонных покрытий. Перед раскладкой сеток проводят ямочный ремонт покрытия. По уложенной сетке наносят битумную эмульсию в количестве $1,3-1,5\text{ л/м}^2$, после чего проводится укладка нового слоя асфальтобетона.

Сетка повышает усталостную долговечность асфальтобетона, повышает стойкость к колебаниям температуры, эффективна при

укладке асфальтобетона над швами цементобетонного основания, т.е. при усилении жестких покрытий.

Поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n – самый распространенный в строительстве полимер – представляет собой твердый материал без запаха и вкуса, бесцветный и желтоватый (при переработке в результате деструкции может приобрести светло-коричневый цвет). Плотность поливинилхлорида 1400 кг/м^3 , предел прочности при растяжении $40\text{...}60 \text{ МПа}$. Температура текучести поливинилхлорида $180\text{--}200^\circ\text{C}$, но уже при нагревании выше 160°C он начинает разлагаться с выделением хлороводорода. Это обстоятельство затрудняет переработку поливинилхлорида. Для повышения стойкости в него вводят стабилизаторы: соду, органические соли щелочноземельных металлов и др. Поливинилхлорид термопластичный, аморфный полимер, выпускается в виде порошка двух видов: эмульсионный и суспензионный. Растворимость его зависит от степени полимеризации: полимеры с меньшей молекулярной массой растворяются в ацетоне, с большей – хлорбензоле, циклогексаноле, дихлорэтане и др. Поливинилхлорид вследствие ряда ценных свойств широко применяется.

Поливинилхлорид не растворяется в винилхлориде, воде, углеводородах, спиртах, имеет высокие механические показатели легко поддается механической обработке, при температурах $80\text{...}130^\circ\text{C}$ переходит в пластическое состояние.

Поливинилацетат ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$)_n –

$\text{O}(\text{COCH}_3)$ – твердое вещество, бес-

цветное и прозрачное, нетоксичное вещество, обладает хорошей адгезией к каменным материалам, стеклу и т.п. Поливинилацетат стоек к старению от солнечного света, хорошо растворяется во многих растворителях: кетонах, хлорированных и ароматических углеводородах, сложных эфирах; не растворяется в бензине, керосине, масле, скипераре, глицерине и др. В воде поливинилацетат немного набухает.

Поливинилацетат имеет плотность 1900 кг/м^3 , не стоек к действию кислот и щелочей; при нагревании выше $130\text{...}150^\circ\text{C}$ он разлагается с выделением уксусной кислоты

Поливинилацетат широко используют в строительстве и, в частности, для улучшения свойств битумов. Введение его в битум обеспечивает вяжущему повышенную прилипаемость к каменным материалам и широкий интервал пластичности. Хорошие результаты в этом направлении получены при добавлении при температуре 150°C к битуму $5\text{--}10\%$ сополимера алкилвинилового (диметилгексавинилового) эфира с поливинилацетатом. Интервал пла-

стичности битума увеличивается при введении полимеризата на 10-15°C, повышается растяжимость вяжущего при 0°C.

В строительстве поливинилацетат применяют в виде поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) – сметанообразной массы белого или светло-кремового цвета, хорошо смешивающейся с водой. Поливинилацетатную дисперсию получают полимеризацией жидкого винилацетата, находящегося в виде мельчайших частиц (менее 5 мкм) в воде. Для стабилизации эмульсии винилацетата используют поливиниловый спирт. При полимеризации капельки винилацетата превращаются в твердые частицы поливинилацетата, таким образом, получается поливинилацетатная дисперсия, стабилизатором которой служит тот же поливиниловый спирт. Содержание полимера в дисперсии около 50%.

Поливинилацетатная дисперсия выпускается средней (С), низкой (Н) и высокой (В) вязкости в пластифицированном и непластифицированном виде. Пластификатором служит дибутилфталат, содержание которого указывается в марке индексом. В грубодисперсной ПВАД, обычно применяемой в строительстве, содержание пластификатора следующее (% от массы полимера): 5...10 (индекс 4), 10...15 (индекс 7) и 30...35 (индекс 20).

Полистирол (- CH₂ -CH -)_n (поливинилбензол)

C₆H₆ – прозрачный жесткий полимер плотностью 1050...1080 кг/м³; при комнатной температуре жесткий и упругий, а при нагревании до 800...1000°C размягчающийся. Прочность при растяжении (при 20°C) 35...50 МПа. Полистирол хорошо растворяется в ароматических углеводородах (влияние бензольного кольца, входящего в состав молекул полистирола), сложных эфирных и хлорированных углеводородах. Полистирол горюч и хрупок. Для снижения хрупкости полистирол синтезируют с другими мономерами или совмещают с каучуками (ударопрочный полистирол).

Полистирол стоек к действию воды, минеральных кислот и щелочей, имеет большую светопропускаемую способность, высокую механическую прочность, светостоек. Полистирол легко перерабатывается в изделия литьем под давлением при температуре 180...230°C, хорошо склеивается синтетическими клеями, стоимость его гораздо меньше других полимеров. Недостатком его являются горючесть, хрупкость, низкая теплостойкость; при температуре 70-90°C изделия из полистирола деформируются. Для уменьшения хрупкости в полистирол вводят минеральные наполнители (кварцевый порошок, слюду и др.).

Побочным продуктом производства полистирола является

полистирольная пыль. При введении ее в битум в количестве 3% снижается вязкость битума и его температура размягчения, значительно возрастает растяжимость при 0°C. Асфальтобетоны, содержащие битум, модифицированный полистирольной пылью, лучше уплотняются и более пластичны при отрицательных температурах.

Битумы с добавкой сополимера бутадиена (70%) со стиролом (30%) отличаются повышенной деформативной способностью и теплостойкостью. Смеси на таком вяжущем лучше укладываются и уплотняются, обладают повышенной прочностью.

Термореактивные фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы

В отличие от термопластов, у которых молекулы химически инертны и не способны соединяться друг с другом, молекулы термореактивных олигомеров химически активны. Они либо содержат двойные (ненасыщенные) связи, либо химически активных групп. Поэтому при определенных условиях (при нагревании, облучении или добавлении веществ отвердителей) молекулы термореактивных олигомеров соединяются друг с другом, образуя сплошную пространственную сетку, как бы одну гигантскую макромолекулу.

К термоактивным полимерам, используемым в строительстве, относятся фенолоальдегидные, карбомидные, полиэфирные, эпоксидные и полиуретановые.

Фенолоальдегидные полимеры – первые синтетические полимеры, выпуск которых начался в начале XX века.

Фенолоальдегидные полимеры – наиболее распространенный полимер этого класса. Их получают поликонденсацией фенола и формальдегида. Характерная особенность этих полимеров – коричневый цвет. В зависимости от соотношения сырьевых компонентов можно синтезировать новолачные и резольные олигомерные смолы.

Новолачные фенолформальдегидные полимеры имеют коричневый цвет, обратимо размягчаются при нагревании, после чего сохраняют способность растворяться в органических растворителях (спирте ацетоне). Новолачные смолы отверждаются только при добавлении веществ-отвердителей (например, уротропина), а без них ведут себя как термопластичные полимеры.

Резольные фенолформальдегидные полимеры в зависимости от назначения выпускают твердыми либо жидкими

(эмульсионными) от светло- желтого до красноватого цветов. Они способны к отверждению при нагревании без добавления отвердителей. Резольные смолы сначала плавятся, потом в расплавленном состоянии начинают густеть и постепенно переходят необратимо в твердое состояние. До отверждения фенолоформальдегидные смолы хорошо растворяются в спиртах, ацетоне и других растворителях.

Эпоксидные полимеры – большая группа олигомерных продуктов (от низковязких жидких жидкостей до твердых смол), получивших свое название по эпоксидным группам, входящим в молекулу олигомеров. Благодаря этим реакционно-способным группам, линейные цепи макромолекул эпоксидных смол при введении специальных отвердителей «сшиваются», образуя полимеры пространственного строения. В качестве отвердителей применяют полиэтилен-полиамид, гексаметилендиамин, вступающие в реакцию при низких температурах, или малеиновый ангидрид, меламин, формальдегидные смолы, вступающие в реакцию при повышенных температурах. При введении отвердителя уже при нормальной температуре смола через 2...4 ч желируется, а через 8...12 ч необратимо затвердевает. Нагревание ускоряет твердение и увеличивает степень отверждения. Положительное качество эпоксидных смол – малая усадка при твердении, что повышает прочность и трещиностойкость материалов приготовленных с их использованием. Для повышения эластичности в смолы можно вводить пластификаторы.

Характерные особенности эпоксидных полимеров – высокая адгезия к большинству материалов, включая бетон, дерево, металлы и другие материалы. Они отличаются универсальной химической стойкостью, водо- и теплостойкостью, водонепроницаемостью. Эпоксидные полимеры хорошо совмещаются с другими смолами, что повышает технические характеристики компадизированных смол, их адгезию, теплостойкость, водостойкость, стойкость в агрессивных средах. Порочность отвержденных эпоксидных смол высокая – до 100-150 МПа. Для повышения механических характеристик в эпоксидные смолы вводят большое количество наполнителей.

Эпоксидные смолы применяют для устройства наливных бесшовных полов высокой износ- и химической стойкости. Изготовления конструкционных строительных клеев (для склеивания и ремонта бетонных и металлических конструкций), применяют также в герметиках и полимеррастворах специального назначения.

Каучуки и каучукоподобные полимеры

Каучук и каучукоподобные полимеры в отличие от обычных полимеров при приложении растягивающей силы могут удлиняться в 2...10 раз, а при прекращении действия этой силы восстанавливать свои первоначальные размеры. Это свойство объясняется особенностью строения каучуков: во-первых, их молекулы не вытянуты в линию, а как бы свернуты в спираль; во-вторых, взаимодействие между молекулами существенно ниже, чем внутримолекулярные связи, и, в-третьих, молекулы соединены («сшиты») между собой в небольшом количестве мест.

При сшивке молекул каучука (этот процесс называют вулканизацией) число связей между молекулами увеличивается. У образовавшегося продукта – *резины* – по сравнению с каучуком несколько снижается эластичность и совершенно пропадает способность растворяться. При очень большом количестве сшивок образуется твердый прочный материал – **эбонит**.

Каучуки выпускают в виде твердого эластичного продукта, вязкой жидкости (жидкие каучуки), водных дисперсий – каучуковых латексов. Латексы содержат 30...60% каучука в виде мельчайших частиц средним диаметром 0,1...0,5 мкм, взвешенных в воде. Слиянию частиц препятствует находящаяся на их поверхности тончайшая оболочка из поверхностно-активных веществ – стабилизаторов. С точки зрения строителя латексы имеют преимущества перед другими формами СК: они относительно легко совмещаются с другими материалами (цементом, наполнителями), легко распределяются на поверхности тонкой пленкой, абсолютно не горючи и в них отсутствуют дорогостоящие и токсичные органические растворители.

Чаще других в строительстве применяют бутадиенстирольный, полихлоропреновый, тиоколовый и бутилкаучук; кроме того, используют каучукоподобные полимеры – полиизобутилен и хлорсульфированный полиэтилен.

Имеются три вида блоксополимеров стирола: SBS, SIS и SE/BS состоящие из двух разных по свойствам полимеров. Высокоэластичная резина расположена в средних блоках и соединена на концах с термопластичными полистирольными блоками в цепь.

SBS – стирол-бутадиен-стирол – может иметь линейную и радиальную структуру. Линейные структуры в основном используются в дорожных битумах, радиальные – для кровельных материалов.

SIS – стирол-изопрен-стирол – используют, главным образом, в виде горячего расплавленного вяжущего материала: ма-



Композиционные материалы и органические вяжущие

стики для заполнения швов, заделки трещин в покрытии.

SE/BS – стирол-этилен/бутилен-стирол – используется при строительстве дорог и для изготовления кровельных материалов, где требуется высокая стойкость к воздействию атмосферных факторов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Посредством термомеханической обработки в присутствии пластифицирующих материалов резиновая крошка может быть девулканизирована. В качестве пластифицирующих материалов могут быть использованы нефтяные гудроны или маловязкие битумы, тяжелые экстракты селективной очистки масляных фракций (предпочтительно остаточные), каменноугольные тяжелые масла, смолы, дорожные дегти. При этом могут быть получены резинобитумные и резинодегтевые вяжущие высокого качества. Технологические параметры процесса зависят от типа каучука, входящего в состав резин, и вида пластификатора.

При совместной термомеханической обработке измельченная резина набухает в масляных фракциях битума (гудрона или дегтя), что ослабляет межмолекулярные связи в резине. В условиях продолжающихся подвода тепла и механических воздействий происходит разрыв по этим ослабленным связям, т.е. осуществляется девулканизация резины с образованием каучукового вещества, которое структурирует битум (гудрон и деготь). По мере увеличения содержания резиновой крошки резинобитумные смеси все больше приближаются по физико-механическим свойствам к каучуковым материалам.

Свойства резинобитумных вяжущих, полученных при совмещении резиновой крошки (20 %) с нефтяным гудроном при температуре 220-230°C (длительность термомеханической обработки 4 ч), обеспечивают высокое качество покрытия.

Повышение температуры смешения резинового модификатора с нефтяным компонентом способствует повышению температуры размягчения и снижению температуры хрупкости и растрескивания. Высокие показатели трещиностойкости объясняются большим содержанием в резинобитумных композициях парафино-нафтеновых углеводородов. Наибольший эффект модифицирования резиновой крошкой достигается в высоковязких битумах (БНД 40/60), что проявляется в более значительном расширении интервалов пластичности резинобитумных композиций.

Повышение указанных свойств возможно в случае пластификации резиновой крошки парафино-нафтеновыми углеводородами. Однако протекторные и диафрагменные резины имеют большую химическую активность в среде ароматических компо-

нентов битумов, чем в среде парафино-нафтеновых углеводородов, поэтому процессы набухания, пластификации и деструкции таких резин проходят быстрее в битумах и нефтяных остатках с более высоким содержанием ароматических компонентов.

Наилучшее качество модификации достигается путем снижения интенсивности процесса деструкции пространственной сетки резины, который протекает одновременно с процессами набухания и пластификации. Причем температура начала деструкции различных резин неодинакова: например, у камерных резин +93°C, протекторных +280°C, у диафрагменных +230°C. Если для пластификации резиновой крошки применяются смолы и высокомолекулярные ароматические углеводороды битумов, существенного повышения низкотемпературных свойств резинобитумной смеси не происходит, так как эти компоненты битумов стеклуются при высоких температурах.

При повышенных температурах в резиновой крошке преобладают деструктивные процессы, которые в зависимости от температуры и продолжительности смешивания с битумом могут привести к полной деструкции резины с образованием низкокипящих углеводородов. В этом случае сажа и неорганические компоненты резин играют роль наполнителя, а низкомолекулярные продукты деструкции резин являются разжижителями битумов. Поскольку деструкция резин протекает по свободно-радикальному механизму, это вызывает также и деструкцию углеводородных компонентов битумов, приводящую к ухудшению качества битумов.

Процесс пластификации резиновой крошки посредством термомеханической обработки ведут путем пропуска набухшей в нефтяном гудроне (или битуме) резины через аппарат-пластификатор, объединенный с шестеренным насосом, при оптимальной температуре 225- 235°C. Набухшая резина под воздействием зубьев шестеренного насоса постепенно пластифицируется, и органические компоненты переходят в раствор. Продолжительность термомеханической обработки составляет от 30 мин до нескольких часов в зависимости от вида каучука и растворителя. Снижение температуры и сокращение времени пластификации ухудшает свойства готового продукта. Термопластификация резины может быть проведена в лопастном или роторно-эксцентриковом смесителе. При термомеханической пластификации резины следует использовать поверхностно-активные вещества.

Термомеханической пластификацией резиновой крошки с битумом, имеющим температуру размягчения 70°C, а температуру

хрупкости -10°C при содержании 5 % резиновой крошки, получено резинобитумное вяжущее с температурой размягчения 78°C и температурой хрупкости -21°C . При увеличении содержания резиновой крошки до 15 % эти температуры составили соответственно 104 и -30°C , а при 20 % резиновой крошки – соответственно 119 и -36°C . Скорость растворения и девулканизация зависят от влажности резиновой крошки и способа ее введения.

Рекомендуется проводить обработку гудронов, содержащих растворенную крошку, введением серы при повышенной температуре и в присутствии ускорителей вулканизации, таких как мочевины и ее производные, окисей Mg, Zn, Pb или гидрата окиси кальция (извести). При этом получают резинобитумные вяжущие с широким интервалом пластичности (до $70-80^{\circ}\text{C}$), с улучшенными показателями температуры хрупкости и растяжимости при 0°C . Резиновую крошку в составе резинобитумных вяжущих применяют в различных странах и в самых разнообразных вариантах. Однако часто эти работы носят патентно-рекламный характер и не содержат достаточной информации о приготовлении резинобитумного вяжущего. Приведем некоторые примеры использования резиновой крошки в дорожном строительстве.

Большой опыт по применению каучука, резины и других полимеров в дорожном строительстве накоплен в США, Канаде, Германии и других странах. В Канаде резиновую крошку, полученную из автомобильных шин, добавляют в асфальтобетонную смесь на АБЗ в процессе приготовления или непосредственно на месте строительства. В последнем случае нагретые в течение 30 мин до 193°C частицы резины вводят в смесь под давлением перед ее укладкой. В этом случае добавление резины уменьшает трещинообразование покрытия и увеличивает его шероховатость, улучшает адгезионную способность битума. Укладка асфальтобетонных смесей с частицами резины производится с помощью обычного оборудования.

В США устраивают поверхностные обработки на резинобитумном вяжущем (РБВ). Приготавливают его следующим образом: порошок резины с размером частиц мельче 1,6 мм смешивают с битумом в соотношении 1:3 и полученную смесь нагревают до температуры $127-232^{\circ}\text{C}$. При розливе этой смеси гудронатором, рекомендовано добавлять разжижитель (керосин), чтобы предохранить трубу от забивания остывшей смесью. Норма розлива $4,5 \text{ л/м}^2$. На поверхность покрытия вслед за розливом рассыпают подогретую каменную мелочь и укатывают. Приготовление и разогревание резиновой смеси занимает 1,5-2 часа, что намного

больше времени разогрева битума. Кроме того, и для устройства поверхностной обработки потребовалось времени в 2 часа больше. Несмотря на это, резинобитумные смеси были признаны весьма перспективными.

Резинобитумное вяжущее получает (США) и при добавлении в нефтяной гудрон 25-40% резиновой крошки с циркуляцией через шестеренчатый насос (типа НБП-750) в течение 2-5 часов при температуре 180-200°C. При этом образуются высококачественные битумы дорожных марок без окисления, отличающиеся высокой эластичностью и теплоустойчивостью, пригодные для устройства шероховатых слоев покрытий на дорогах с тяжелым движением.

Покрытие из такой асфальтобетонной смеси характеризуется повышенным коэффициентом сцепления (в 2 раза), сохранением шероховатости в течение длительного времени, слабым отражением света автомобильных фар, что значительно улучшает видимость на мокром асфальте. При соприкосновении колес автомобилей с покрытием, содержащим резину, возрастает величина упругой деформации его верхнего слоя. Эта деформация способствует образованию трещин в слое льда. Отколовшиеся частицы под давлением ветра, возникающего при движении автомобилей, удаляются с проезжей части. Снижается уровень шума в среднем на 10 дБ

В Германии резиновую крошку растворяют при температуре 252°C в высокоароматических остатках, получаемых при переработке нефти. Этот концентрат, содержащий 25% резины, смешивают с битумом при температуре 152°C, которую поддерживают еще в течение 2 часов после окончания перемешивания. При этом уменьшается пенетрация, увеличивается температура размягчения и адгезионная способность битума.

В Италии добавки порошкообразной хлоропреновой резины или ее раствора рекомендовано использовать для получения битумных эмульсий, литого асфальта, мастик и асфальтобетонов. При приготовлении асфальтобетона введение добавок резины (3%) осуществляется форсунчатыми распылителями с точной дозировкой в конце приготовления смеси, когда ее температура по всей массе достигается 170-180°C. В процессе укладки важно, чтобы укладку производили при температуре смеси не ниже 160°C, так как при более низкой температуре из-за увеличения вязкости смеси процесс уплотнения затрудняется и может быть осуществлен только тяжелыми катками или виброкатками.

Во Франции было устроено 500 тыс. м² толстослойных по-

Композиционные материалы и органические вяжущие

верхностных обработок на покрытиях, вяжущим, содержащим 12-13% мелко измельченной резины для предотвращения появления трещин. Битум (с пенетрацией 80-100 или 140-150) предварительно смешивали с небольшим количеством тяжелого минерального масла с высоким содержанием ароматических соединений, а затем в горячем состоянии (свыше 200°C) смешивали с резиновым порошком, полученным из старых автомобильных шин, с гранулометрическим составом 0-2 мм, содержащим не менее 50% натурального каучука (полимеризопрена). Смешивание производили в течение времени, необходимого для девулканизации резины. В этот период легкие фракции битума, проникающие в частицы резины, вызывают их размягчение и набухание. В конце реакции зернистое вяжущее становится однородным и текучим достаточно вязким для распределения. Резинобитумное вяжущее приготавливалось в специальном оборудовании, которое обеспечивало температуру, позволяющую удерживать частицы резины во взвешенном состоянии. Распределяли вяжущее специальными автогудронаторами, предназначенными для распределения материала с высокой вязкостью.

В нашей стране также накоплен некоторый опыт применения резины в дорожном строительстве. В работах СоюздорНИИ резиновый порошок применялся взамен части минерального порошка (3-4%) в песчаном асфальтобетоне. Песчаный асфальтобетон обладает высокой плотностью, прочностью и водостойкостью, но характеризуется малой сдвигоустойчивостью и значительной скользкостью, что ограничивает его применение. Введение резинового порошка в песчаный асфальтобетон, способствовало повышению шероховатости, эластичности при низких температурах, морозостойкости и повышению фрикционной способности.

В последнее время для повышения эксплуатационных свойств автомобильных покрытий резиновый порошок находит применение не только для приготовления песчаного, но и других типов асфальтобетонных смесей. Например, в Тульской области, Ставропольавтодоре, Кемеровавтодоре и др.

При оптимально подобранном температурном временном режиме растворения и содержания крошки в битуме несколько увеличивается КиШ, теплоустойчивость, интервал пластичности и растяжимость при 0°C, дуктильность при 25°C несколько ниже, чем требуется ГОСТом. Прочностные показатели асфальтобетона при 50°C увеличиваются на 15 – 20%, а при 0°C примерно на столько же уменьшаются. Водонасыщение остается в норме. Кроме того, дорожниками Украины, разработана технология приго-

товления асфальтобетона, в основе которой лежит процесс вулканизации. Разработанная технология исключает необходимость окислять нефтяной гудрон, что дает значительный экономический эффект.

Технология приготовления резино-гудронового вяжущего следующая: в одном битумном котле растворяют резиновую крошку в гудроне, – в другом серу в гудроне (во избежание преждевременной вулканизации). В мешалке нагретые минеральные материалы вначале перемешивают с гудроном, содержащим крошку в количестве 85% от общего количества вяжущего, а затем с гудроном, содержащим серу в количестве 15%. Такой асфальтобетон более чем в 2 раза превосходит по прочности и в 3 раза по теплостойкости обычный асфальтобетон на нефтяном битуме. Он практически не водонасыщается и не набухает, лучше сопротивляется воздействию старения, легко уплотняется. Во многих странах применяют каменноугольное масло или жидкую каменноугольную смолу с резиновой крошкой (не выше 0,5 мм) для заполнения швов цементобетонных дорожных покрытий. Термопластификация резиновой крошки каменноугольным маслом или смолой при понижении температуры до 150-165°C является более экономичным вариантом ее использования, чем введение в битум или гудрон, но является очень трудоемким процессом.

В ДорТрансНИИ РГСУ разработано полимерно-битумное вяжущее для дорожного строительства, на основе вязких нефтяных битумов марок БНД с добавками резинового термоэластопласта и поверхностно-активного вещества триэтаноламина при соотношении компонентов, масс %:

нефтяной дорожный битум	-	92 – 96,3
резиновый термоэластопласт (РТЭП)	-	3,0 – 5,0
триэтаноламин	-	0,7 – 2,4

РТЭП представляет собой гранулированный материала (гранулы размером 3-4 мм), состоящий из низкомолекулярного синтетического каучука, наполненного карбонатом кальция и серы.

Введение комплексной добавки РТЭП в сочетании с триэтаноламином в состав нефтяного дорожного битума позволяет создать вяжущее с повышенными структурообразующими свойствами, обладающее эластичностью и более высокими физико-механическими показателями. Температура размягчения вяжущего повышается на 3-6°C, температура хрупкости понижается на 7-10°C, вследствие чего увеличивается интервал работоспособности вяжущего, повышается тепло- и трещиностойкость асфальто-



Композиционные материалы и органические вяжущие

бетонных покрытий и сопротивляемость к воздействию динамических нагрузок при повышенных и отрицательных температурах. Комплексное сочетание триэтанолamina и резинового термоэластопласта наряду с эластичностью сообщает вяжущему повышенные адгезионные свойства. При этом упрощается технология приготовления вяжущего: все компоненты вводятся одновременно в разогретый до 110-150°C битум, время перемешивания их с битумом составляет 10 минут.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Исследования, посвященные улучшению качества битумов, ведутся, практически, во всех развитых странах мира. Наиболее значительные успехи достигаются при введении в их состав полимерных, которые являются наиболее эффективными модификаторами дорожных битумов. Применение битумокаучуковых или битумополимерных вяжущих, вырабатываемых промышленностью специально для дорожного строительства, повышает стоимость материалов, но существенно увеличивает срок службы.

Битумно-полимерное вяжущее можно рассматривать как композиционный материал, в котором матрицей-средой служит битум, а дисперсной фазой является полимер. Такие вяжущие по своим свойствам превосходят свойства битумов и полимеров, взятых в отдельности. Электронно-микроскопические и оптические исследования битумно-полимерных композиций показывают, что при небольших количествах полимера (1...2%) последний способен растворяться в битумных маслах. При больших добавках полимер распределяется в битуме в виде отдельных, не связанных между собой частиц, и их влияние аналогично влиянию наполнителей. При добавке 5...10% полимера происходит агрегация частиц и их сближение, при 10...15% полимер образует рыхлую сетчатую структуру, а при 25% битум входит в структурные ячейки полимера и происходит обращение, или инверсия фаз. При больших концентрациях полимера, битумно-полимерные вещества можно рассматривать как волокнистые или слоистые, которые имеют повышенную прочность, эластичность. Процесс их разрушения обычно начинается с роста микротрещин в битумной среде, затем, когда на пути трещины появляется высокомолекулярное каучуковое или другое полимерное соединение (термопласт), рост микротрещины затормаживается, затем замедляется или даже прекращается вследствие релаксации напряжений в вершине трещины.

В зависимости от состава и строения полимерных добавок принято рассматривать два механизма образования полимербитумного вяжущего.

1. Образование единой пространственной структуры вяжу-

щего за счет химического взаимодействия компонентов системы битум-полимер. При этом модифицирующие добавки изменяют физико-механические свойства и структуру вяжущего, оказывают пластифицирующее воздействие на дисперсионную среду. Подобные структуры образуются, например, в результате взаимодействия между гидроксильными группами сланцевых битумов и эпоксигруппой эпоксидных смол, между полиолефинами и парафинафтеновыми углеводородами вязких дорожных битумов и т.п.

2. Образование в полимербитумной композиции независимых пространственных структур. При этом компоненты системы не вступают между собой в химическое взаимодействие и действуют как армирующий элемент. Структурирующие добавки существенно повышают механические свойства и температурную устойчивость вяжущего и разделяются по форме частиц на волокнистые и порошкообразные наполнители.

Выбор полимера модификатора определяется во многом физическим состоянием полимера (соотношением областей высокоэластичного и стеклообразующего состояния по термомеханической кривой). Чем больше температурный интервал высокоэластичного состояния полимера, тем выше способность модификатора обеспечивать стабильность свойств вяжущего в широком интервале температур.

В последнее время в России появлялась добавка для модификации битума СТАРФОС-04, состоящая из полифосфорной кислоты. Впервые для модификации битумов использование кислоты было зафиксировано в 1974 году выдачей патента компании Тоско-Лаон. При использовании СТАРФОС-04 в качестве модификатора, улучшаются высоко- и низкотемпературные свойства асфальтобетона, что приводит к расширению интервала пластичности за счет химического воздействия между ПФК-СТАРФОС-04 и компонентами битума. В комбинации с различными полимерами кислота способна значительно улучшать реологические свойства битумов за счет более эффективного использования полимерной структуры. В связи с этим возможно уменьшение количества полимера в смеси без утраты, а иногда со значительным улучшением свойств битума. Модификация битумов только ПФК-СТАРФОС-04, а так же в комбинации с полимерами на основе SBS активно используется в Северной Америке для производства дорожных битумов, которые соответствуют высоким стандартам.

Однако, не всегда получается получить ПБВ однородное по составу с полностью растворенным полимером. Для улучшения

растворения SBS полимера в битуме в настоящее время применяют модификатор Зазобит.

ЗАЗОБИТ[®] представляет собой длинноцепной алифатический углеводород, который добывается на основе газификации угля по технологии Фишер-Тропш на фирме Зазол Вакс в Южной Африке.

Длина цепи молекулы составляет от 40 до 115 атомов углерода. По сравнению с этим длина цепи нефтяных парафинов в битуме составляет лишь от 22 до 45 атомов углерода.

Это свидетельствует о том, что ЗАЗОБИТ[®] обладает абсолютно другими физическими свойствами и не может сравниваться с парафиновыми долями содержания в битуме. Диапазон плавления ЗАЗОБИТа[®] составляет 85 – 115 °С.

Добавка при температуре выше 115 °С полностью растворяется в битуме, перемешивается мешалкой гомогенно с базисным битумом и существенно снижает его вязкость. Это позволяет снизить температуры приготовления и укладки асфальтобетонных смесей на 10-30 °С. В результате достигается существенное уменьшение паров битума и эмиссий CO₂. После кристаллизации ЗАЗОБИТ[®] образует в битуме сетчатую структуру, создающую стабильность и долговечность асфальтобетонов.

В последнее время наблюдается большой спрос на модификатор Кратон. Полимеры Kraton (Kraton Polymers) – это высококачественные термопластичные эластомеры, которые улучшают эксплуатационные характеристики промышленных изделий широкого спектра применения. В последние годы технология применения полимеров структуры стирол- бутадиев-стирол для модификации битумов успешно применяются российскими предприятиями.

Битум – дешевый термопластичный материал, используемый как связующее дорожных покрытий, водонепроницаемых крыш, адгезивов, герметиков и технических товаров. Рассматривая битум как строительный или конструкционный материал, следует отметить его твердость и хрупкость при низких температурах, мягкость и высокую текучесть при высоких температурах. Добавление полимера KRATON D значительно улучшает свойства и эксплуатационные характеристики битума при экстремальных температурах. Полимерно-битумная смесь становится мягкой и более гибкой при низкой температуре и более вязкой при высокой температуре. Соответственно, адгезия и когезия модифици-

рованного битума увеличиваются.

Полимер KRATON D состоит из блоков полистирола и полибутадиена. В ходе синтеза молекулярная масса полимера контролируется с высокой точностью. Полистирольные и полибутадиеновые блоки получают путем полимеризации из растворов мономеров стирола и бутадиена. Взаимодействуя друг с другом, они образуют полистирол-полибутадиеновые двойные блоки, полистирол-полибутадиен-полистирольные тройные блоки и разветвленные блоксополимеры. На рисунке 1 показаны различные молекулярные структуры, характерные для полимеров KRATON D. Некоторые марки полимеров KRATON D, вместо полибутадиеновых блоков, содержат полиизопреновые блоки, что обуславливает их, отличные от СБС- марок, характеристики. Полиизопреновые марки редко применяются при модификации битума, но находят широкое применение в других областях.

Полистирол и полибутадиен расслаиваются при низкой температуре, образуя разделенные микроскопические домены. В отдельных полимерах KRATON D полистирол образует твердые "острова" в "море" полибутадиена. Каучуковые молекулы полибутадиена связывают полистирольные "острова", образуя при этом трехмерную сетку. Полибутадиен и полимер KRATON D сохраняют эластичность при температуре минус 60 °С, тогда как полистирольные домены остаются жесткими вплоть до температуры стеклования полистирола (примерно +100 °С). Таким образом, данный полимер обладает свойствами каучука в широком температурном диапазоне.

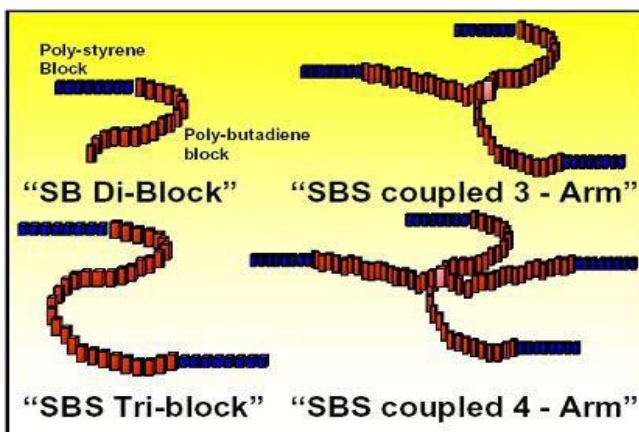


Рисунок 1 Характерные молекулярные структуры полимеров

KRATON D

При нагревании продукта до температур, превышающих температуру стеклования полистирола, полимер становится пластичным. Полученную вязкую массу можно подвергать различным быстрым деформациям, например, формованию. Отходы производства могут быть расплавлены и легко подвергнуты повторному формованию.

В смесях с битумом полибутадиен способен адсорбировать масляные компоненты в количествах, превышающих его собственный вес в десятки раз. Полистирольные домены также адсорбируют масла, особенно ароматической природы. Структура пространственной сетки образуется уже при пятипроцентном содержании полимера KRATON D, придавая продукту эластичность и обуславливая его совместимость в широком температурном диапазоне.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 5

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА, ВИДА И СВОЙСТВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее важных и широко используемых классов современных конструкционных материалов. Их потребление постоянно растет и составляет в развитых странах более 100 кг в год на каждого жителя. Существует множество наполнителей для создания полимерных материалов, однако, большинство из них можно классифицировать на твердые и вязко- пластичные.

Твердые **наполнители** могут быть минеральными, органическими, керамическими и металлическими. По форме это могут быть мелкодисперсные порошки и волокнистые материалы. Полимерные композиты, наполненные длинными волокнами или волокнистыми текстильными материалами, называются **армированными пластиками**.

Наибольшее распространение получили мелкодисперсные наполнители минерального происхождения: тальк, мел, каолин, слюда, асбест, белая сажа, оксиды металлов. Широко используется для создания композитов, особенно эластомерных, технический углерод (сажа).

Свойства некоторых дисперсных наполнителей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства дисперсных наполнителей

Наименование	Плотность, г/см ³	Твердость по Моосу	Температура, °С	
			Плавления	Размягчения
1. Каолин	2,6	1	-	1000
2. Тальк	2,8	1	1500	-
3. Слюда	2,8	2,5-3,5	-	1290
4. Мел	2,6-2,9	3	-	920
5. Аэросил	2,4	4-6	1400	-
6. Белая сажа	2,2	-	1200	-
7. Асбест	2,7	-	1550	-
8. Гипс	2,3	2	-	550
9. Технический углерод (сажа)	1,8	3	-	-

Дисперсные наполнители повышают вязкость и температуру переработки полимеров, снижают технологическую усадку, повышают размерную стабильность готовых изделий, увеличивают модуль упругости материала. Введением в композиты наполнителей можно повысить теплостойкость, снизить горючесть, изменить твердость и прочность.

Содержание наполнителей в полимерном композите должно быть оптимальным как с точки зрения возможности его переработки, поскольку с его увеличением растет вязкость материала, так и с точки зрения его влияния на эксплуатационные характеристики. При содержании наполнителя выше оптимального многие свойства композита ухудшаются. Обычно такое содержание не превышает 50 % по массе. Из приведенных данных видно, что для полимеров существует предельное содержание наполнителя, превышение которого приводит к снижению прочностных свойств композита.

Значительное влияние на структуру и свойства полимеров оказывают пластификаторы. **Пластификаторами** называются низкомолекулярные вещества, повышающие эластичность и пластичность полимеров. Пластификаторы оказывают значительное влияние на структуру и свойства полимеров. С их помощью можно направленно изменять морозостойкость и хрупкость, ударную вязкость и технологичность, тепло-, электрофизические и другие свойства полимеров.

Как правило, прочностные свойства полимеров с увеличением содержания пластификатора ухудшаются, что объясняется ослаблением взаимодействия между макромолекулами и увеличением их подвижности.

В качестве пластификаторов используют низкомолекулярные соединения с высокой температурой кипения. Наиболее часто применяют эфиры алифатических и ароматических карбоновых кислот, сложные полиэфиры, эфиры фосфорной кислоты, эпокси-дированные соединения, синтетические и растительные масла и другие вещества.

Низкомолекулярные пластификаторы образуют с полимером в большинстве случаев термодинамически совместимые смеси. О совместимости можно судить по скорости и величине набухания полимера в данном пластификаторе. Пределы совместимости для большинства пар «полимер – пластификатор» хорошо изучены и имеются в справочной литературе.

Полимерные смеси

Одним из важнейших способов создания полимерных композиций является смешение полимеров, когда удается получить композицию с необходимым сочетанием свойств, подобно тому, как создаются сплавы металлов.

При этом особенно важно, что правильный выбор полимеров для смешения позволяет получить материал со свойствами, которыми не обладает ни один из использованных компонентов.

Следует сказать, что термодинамически совместимых полимеров чрезвычайно мало. Одной из таких пар полимеров являются поливинилхлорид и нитрильный каучук марки СКН-40. Совместимы также поливинилхлорид и полиметилметакрилат, полибутадиеновый и бутадиен-стирольный каучуки. Большинство полимеров, как сказано выше, термодинамически несовместимы, они образуют дисперсные смеси. Несмотря на это, их смешение позволяет получить макрооднородные композиции. Многочисленными работами показано, что смешение несовместимых полимеров практически всегда приводит к значительному увеличению характеристик нового материала по сравнению с исходными полимерами. Большие возможности для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов дает комбинирование пластмасс и каучуков. Так, смешивая поликарбонат, полибутадиентерефталат и каучук, получают композицию с повышенной ударной прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и другими устойчивыми свойствами. Такую композицию используют в автомобилестроении для производства бамперов и других деталей. Другим примером является производство ударопрочного полистирола путем добавления к хрупкому полистиролу до 15 % каучука, который, не совмещаясь с ним, образует дисперсную фазу и тем самым придает композиционному материалу новые свойства. Как видно из таблицы 3., композиция из полистирола и 15 % по массе каучука обладает несколько меньшей прочностью, чем исходный полимер. Но в отличие от него обладает существенно более высокой ударной вязкостью и более низкой твердостью, что позволяет использовать ее для изготовления многих изделий и деталей, к которым предъявляются требования по ударной прочности и хрупкости

Таблица 3 – Влияние каучука на свойства полистирола

Наименование показателя	Единица измерения	Значения показателей	
		Полистирол	Полистирол с 15 % каучука
1. Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	41	32
2. Модуль упругости $\times 10^{-2}$	МПа	33	31
3. Ударная вязкость по Изоду (с надрезом)	Дж/м ²	210	680
4. Твердость по Роквеллу по шкале М	-	72	50

Ударопрочный полистирол широко используется в промышленности, в том числе для изготовления деталей внутренней облицовки бытовых холодильников.

Смешение несовместимых полимеров позволяет значительно увеличить динамическую выносливость материалов. Так, динамическая выносливость резин на основе смеси каучуков СКД и СКН-18 при соотношении 50:50 почти втрое выше, чем резин на основе индивидуальных каучуков. В отдельных случаях смешение позволяет увеличить динамическую выносливость материалов на несколько порядков по сравнению со значением этого показателя для использованных компонентов.

Газонаполненные полимерные композиты

Уникальные композиционные материалы создают путем диспергирования в полимерной матрице газообразной фазы. К таким материалам относятся газонаполненные пластмассы и резины. Газонаполненные полимеры подразделяются на пенопласты, поропласты, интегральные и синтактные пены. Их структура показана на рис. 2.

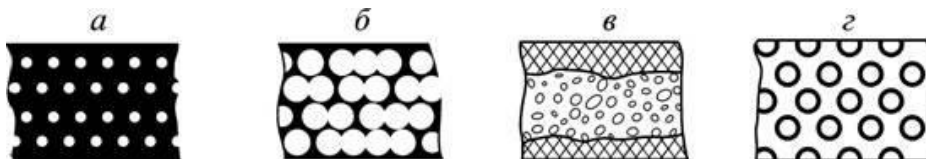


Рисунок 2. Типы структур газосодержащих полимеров:
 а – закрытопористая; б – открытопористая; в – интегральная; г – синтактная пена

У **пенопластов** газовые ячейки не сообщаются между собой, т.е. материал имеет закрытопористую структуру (рис. 2,а). **Поропласты** имеют открытопористую структуру (рис. 2,б), их ячейки сообщаются между собой. Это деление достаточно условно, т.к. в реальных газонаполненных полимерах всегда присутствуют и сообщающиеся, и замкнутые ячейки.

У **интегральных пен** наружные слои материала являются монолитными, а внутренние имеют ячеистую структуру (рис. 2,в). Особое место занимают **синтактные пены** (рис. 2,г). Они имеют закрытопористую структуру, но ячейки созданы не путем вспенивания полимера выделяющимся в процессе формования изделия газом, а с помощью мелких полых шариков (стеклянных или полимерных), которые смешиваются с жидкой полимерной композицией, сохраняя свои форму и размеры.

Наряду с газонаполненными пластмассами изготавливаются и пористые резины, которые также могут иметь закрыто- и открытопористую структуру. Особенностью пористых резин является их способность к объемной деформации сжатия.

Пористые резины благодаря эластичной матрице и газообразному наполнителю могут под воздействием сжимающей нагрузки уменьшаться в объеме, а после ее снятия – восстанавливать форму. Аналогичными свойствами обладают и некоторые вспененные пластмассы: пенополиэтилен, пенополиуретан, пенополивинилхлорид и др.

Наличие у вспененных полимерных композитов газообразной фазы придает им высокие тепло-, звукоизоляционные свойства, способность к демпфированию, низкую плотность и другие характеристики, делающие эти материалы уникальными.

Создание полимерных материалов со специальными свойствами

Горючесть материалов оценивается рядом характеристик: способностью к воспламенению, скоростью горения, составом продуктов горения, интенсивностью выделения тепла и, наконец, составом атмосферы, при котором возможно горение. Принято подразделять полимерные материалы на *негорючие, трудногорючие, трудновоспламеняющиеся и легковоспламеняющиеся*. **Коэффициент горючести (К)** у таких материалов соответственно составляет $<0,1$; $0,1-0,5$; $0,5-2,1$; $>2,1$. Чем выше коэффициент горючести, тем более горючим и опасным является полимерный материал.

Коэффициент горючести определяется отношением количества тепла, выделившегося при сгорании образца заданной массы к количеству тепла, подведенного к нему от источника зажигания.

Состав атмосферы, при котором происходит горение, оценивают, с одной стороны, минимальной мольной концентрацией кислорода, достаточной для поддержания горения подожженного образца материала. Этот показатель называется **кислородным индексом (КИ)** и имеет для различных полимеров значения от 15 до 95. С увеличением КИ горючесть материала уменьшается.

С другой стороны, состав атмосферы горения оценивается выделяющимися при горении продуктами: дымом и газами, т.к. продукты горения, как правило, токсичны, а дым, к тому же, изменяет прозрачность атмосферы, что затрудняет борьбу с пожаром и эвакуацию людей из зоны возгорания полимера. Оптическая плотность дыма изменяется от 0 до 535, и с ее увеличением растет интенсивность дымовыделения.

Особо важны показатели горючести для полимерных материалов, используемых в авиации, судостроении, автомобилестроении, на железнодорожном транспорте, в строительстве и других объектах, связанных с большими потоками людей или высокой скоростью перемещения объекта в пространстве, что способствует быстрому распространению возгорания и затрудняет ликвидацию пожара.

Снижения горючести полимерных материалов можно достичь двумя путями. Первый заключается в химической модификации полимерной молекулы путем введения в полимерную цепочку некоторых химических элементов, например, хлора, брома, фосфора, азота и др. Примером может служить поливинилхлорид, в макромолекулах которого присутствует хлор. Кислородный индекс ПВХ равен 49. Другим примером может быть политет-

рафторэтилен (фторопласт-4), имеющий кислородный индекс 95. Для сравнения: кислородный индекс полиэтилена составляет всего 17,4.

Другим способом создания полимерных материалов с пониженной горючестью является создание полимерной композиции, имеющей в своем составе антипирены – различные добавки, понижающие горючесть. Механизм действия антипиренов заключается либо в выделении при термодеструкции продуктов, препятствующих горению, либо способствующих коксообразованию полимеров.

Регулирование фрикционных свойств полимерных материалов

Трение играет огромную роль, как в обыденной жизни, так и в работе различных машин и механизмов. Качение автомобильного колеса или хождение человека по земле было бы невозможным, если бы не существовало трения. В то же время существует множество устройств, в которых необходимо уменьшить силу трения и тем самым повысить эксплуатационные характеристики машин.

Поэтому перед создателями техники всегда стоят задачи регулирования силы трения, в том числе за счет использования специальных материалов с повышенными фрикционными или антифрикционными свойствами. В процессе трения участвуют два материала: тело и контртело. Полимеры широко используются в качестве фрикционных и антифрикционных материалов, для чего их свойства регулируют путем введения в композицию специальных добавок.

Полимерные материалы отличаются от других материалов относительно быстрым разрушением поверхностного слоя при трении, причем разрушение протекает тем интенсивнее, чем выше температура материала. Полимеры, обладающие высокими антифрикционными свойствами, такие, как политетрафторэтилен, полиамид, полиэтилен, полиформальдегид и другие, могут использоваться в узлах трения при низких механических нагрузках.

Чаще для изготовления деталей, работающих в узлах трения, используют полимерные композиционные материалы, в состав которых введены специальные наполнители, обладающие способностью снижать коэффициент трения.

Как правило, эти наполнители имеют слоистую структуру. К ним относятся графит, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама и др.

Композиционные материалы и органические вяжущие

Наряду с антифрикционными материалами в технике широко используются и материалы, обладающие высоким коэффициентом трения. Они имеют коэффициент трения в пределах 0,2-0,5 и используются во фрикционных устройствах различных машин и механизмов.

Фрикционные материалы используются в тормозной системе и трансмиссии транспортных средств: из них изготавливают накладки тормозных колодок и диска сцепления. Благодаря фрикционным материалам кинетическая энергия транспортного средства при торможении превращается в тепловую. Выделяющаяся тепловая энергия поглощается металлическими деталями и затем распыляется в атмосферу.

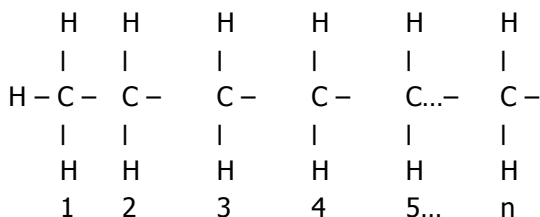
Для получения материалов с высокими фрикционными свойствами в полимерную композицию добавляют оксиды металлов, металлические порошки и проволоку, асбестовые, углеродные и базальтовые волокна. Волокна предназначены для повышения теплостойкости и прочности композиции, металлические наполнители улучшают отвод тепла от полимерной композиции.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 6

ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА И НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поверхностно-активными веществами называют такие химические соединения, которые адсорбируются на поверхностях раздела жидкостей и твердых тел и влияют на их физико-химические или химические свойства. ПАВ являются, как правило, соединениями, молекулы которых состоят из двух главных частей – радикала и функциональной группы.

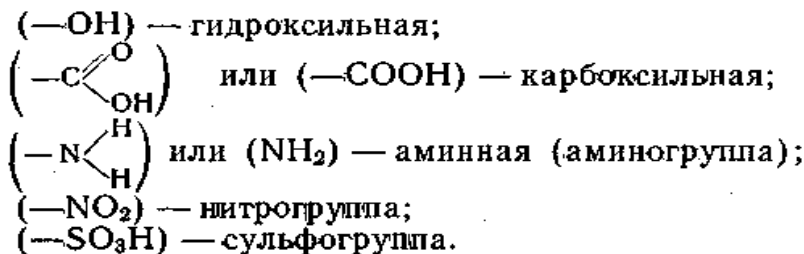
Радикал представляет собой группу *атомов*, которая при ряде химических превращений неизменна и переходит из молекулы одного соединения в молекулу другого. Радикалы образуются, например, при отщеплении в молекулах углеводородов органических соединений атома водорода. Так, если в любом предельном (насыщенном) соединении, относящимся к классу парафинов, типа C_nH_{2n+2} , отщепляется атом водорода, то оставшаяся группа атомов C_nH_{2n+1} является алифатическим или жирным (алкильным, /парафиновым) радикалом:



который обозначается обычно буквой R.

Место отщепленного водорода в молекуле может занять другой атом или группа атомов, обладающих определенными свойствами, связанными со стационарным смещением электронов – на их атомных орбитах, что обуславливает наличие определенного электрического диполя и дипольного момента всей молекулы. Такие атомы или группы атомов называются функциональными группами.

Наиболее часто встречающиеся в составе ПАВ функциональные группы:



От типа функциональной полярной группы и структуры радикала зависит растворимость ПАВ в различных растворителях и способность диссоциировать на ионы. ПАВ, в которых функциональные группы несут положительный заряд, активны в кислой среде и неактивны в щелочной, тогда как ПАВ с отрицательно заряженными функциональными группами, наоборот, активны в щелочной и неактивны в кислой.

Если какая-либо поверхность полярна или имеет собственные активные (полярные) группы, то она, естественно, будет притягивать (адсорбировать) противоположно заряженные полярные группы молекул ПАВ, которые будут при этом ориентироваться углеводородными радикалами наружу. Покрытая слоем в одну молекулу такая поверхность со стороны окружающей среды приобретает свойства, характерные для углеводов. Она не будет смачиваться водой и потому будет гидрофобной (от греческого «ненавидящий воду»), или водоотталкивающей.

Первоначально же поверхность, будучи полярной, хорошо смачивалась водой, что указывало на её гидрофильность (от греческого «любящий воду»). В том случае, когда поверхность первоначально была углеводородной, например поверхность битума, небольшая примесь ПАВ – жирной кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) или жирного амина ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NH}_2$) может самопроизвольно изменить её на полярную с находящимися сверху полярными группами COOH или NH_2 . При этом концентрация ПАВ в поверхностном (адсорбционном) слое может в десятки тысяч раз превышать концентрацию его в объёме окружающей среды (например, в растворе). Адсорбционный слой ПАВ осуществляет как бы переход между двумя граничащими фазами, противоположными по молекулярной природе. Благодаря этому слою обеспечивается тесная связь между соприкасающимися телами (адгезия).

Принципиально все поверхностно- активные вещества разделяются на две большие группы: *ионогенные* соединения, при растворении в воде диссоциирующие на ионы, и *неионогенные*,

которые на ионы не диссоциируют. В зависимости от того, какими ионами обусловлена поверхностная активность ионогенных веществ – анионами или катионами, ионогенные вещества подразделяются на *анионактивные*, *катионактивные* и *амфолитные* (амфотерные). Анионактивные ПАВ активны в щелочных растворах, катионактивные в кислых, амфолитные – в тех и других.

Катионные ПАВ, применяемые в дорожном строительстве для повышения сцепления битума с кислыми горными породами, как правило, относятся к классу органических азотосодержащих соединений – аминов и их производных. В качестве катионных ПАВ используются амины, диамины, полиамины и их производные, четвертичные аммониевые основания и их соли, амидоамины, имидазолины и их производные, пиперазины и их производные, а также смеси этих соединений и т.п.

Отечественные азотосодержащие ПАВ, используемые в качестве адгезионных добавок к дорожным битумам: АМДОР по ТУ 0257-003- 35475596-96 (алкиламины и амидоамины, имидазолины), ТУ 0257-004-35475596-96 (алкиламины и диалкиламины), ДОРОС-АП по ТУ 5732-002-33452160-97 (амидоамины), КОДИТ по ТУ 38.507-63-0272-91 (амиды и эфираамиды), камид по а.с. 216892 (амины, соли аминов, амиды жирных кислот), КАДЭМ ВТ. Кроме улучшения сцепления с минеральными материалами, ПАВ должны быть термостабильными при технологической температуре вяжущих. Некоторые азотосодержащие ПАВ имеют низкую термостабильность (например, БП-3, БП-3М), в то же время такие ПАВ, как АМДОР-9, АМИДАН характеризуются достаточно высокой термостабильностью, т. е. сохраняют свои свойства при длительном выдерживании битумных вяжущих при температуре 160-180 °С (табл. 4.)

Таблица 4 – Термостабильность вяжущих с ПАВ

Вид вяжущего	Температура размягчения, °С	
	До прогрева	После прогрева
Битум БНД 60/90	47	50,5
Битум БНД 60/90 + 1% ПАВ амдор 9	47	49
ПБВ 60	69	69
ПБВ 60 + 1% ПАВ амдор-9	67	68

Дозировка азотсодержащих ПАВ для улучшения сцепления составляет от 0,5 до 2,0 % от массы битума или полимерно-битумного вяжущего (ПБВ). Если для получения отличного сцепления требуется ПАВ больше 2-3 %, значит активной части в ПАВ мало, больше инертных примесей.

Очень важен вопрос чистоты и стабильности состава ПАВ. Необходима стабильность качества и состава и состава исходных компонентов (сырья) и воспроизводимость технологического процесса. От этих факторов зависит качество поставляемых дорожникам ПАВ. Нецелесообразно применять в качестве добавок в битум и ПБВ отходы и остатки химических производств, имеющих непостоянный состав и содержащих вредные для асфальтобетона примеси и ненужные, балластные продукты. Для получения высокоэффективных ПАВ необходимо использовать сырье со стабильными показателями качества, обеспечивающими постоянный состав конечного продукта. Определенные затраты на приобретение высокоэффективных ПАВ в значительной мере окупятся за счет повышения качества и долговечности дорожных покрытий.

Необходимое условие адгезии – смачивание битумом поверхности минерального материала. ПАВ, содержащееся в битуме, улучшают смачивание. Даже на мокром минеральном материале битум в присутствии ПАВ распределяется в виде пленки, тогда как без ПАВ он собирается в капли. После смачивания происходит избирательная адсорбция и хемосорбция активных компонентов битума на минеральной поверхности.

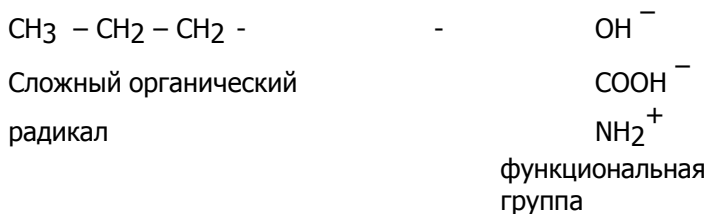
Если химического взаимодействия не наблюдается, адсорбция будет физической и представляет обратимый процесс. Прочное сцепление битумов с минеральными материалами достигается в тех случаях, когда между активными высокомолекулярными соединениями битума и минеральным материалом происходит химическая реакция с образованием водонерастворимых соединений.

Итак, поверхностно-активные добавки снижают поверхностное натяжение на границе битум – минеральный материал, улучшают и ускоряют обволакивание поверхности минеральных материалов, увеличивают адгезию битума к минеральному материалу. Поверхностно-активные добавки могут адсорбироваться также на лиофобных участках поверхности асфальтенов, блокируя места их коагуляционных контактов, препятствуя тем самым асфальтенам сливаться в более крупные частицы (коалесценция). Это свойство поверхностно-активных добавок заключается в разделении частиц одинаково заряженных, а, следовательно, оттал-

Композиционные материалы и органические вяжущие

квивающихся друг от друга. Поверхностно-активные добавки приводят к стабилизации всей системы, а, следовательно, к замедлению старения битума. Такая стабилизация системы адсорбционными слоями приводит к снижению ее вязкости. Все это вместе взятое – улучшение смачивания и обволакивания вследствие стабилизации системы позволяет снизить рабочую температуру битума и температуру приготовления асфальтобетонной смеси.

Поверхностно-активные добавки характеризуются тем, что в составе их молекул должны содержаться полярная, растворимая (гидрофильная) часть и неполярная, нерастворимая в воде (гидрофобная) часть.



Кислотные группы (COOH^-), имеют отрицательный заряд, положительно заряженная группа (NH_2^+), характерна для аминов.

Активность ПАВ зависит от длины и ненасыщенности углеводородного радикала. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле действие ПАВ улучшается с увеличением числа двойных связей, а при числе атомов углерода менее 10 поверхностно-активные свойства вообще не проявляются. Последнее связано со сравнительно высокой растворимостью в воде соединений, образующихся на поверхности минерала.

При введении в воду ионных добавок они ионизируются и перемещаются к поверхности раздела фаз. 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 добавки. Если отрицательно заряженные ионы (анионы) добавки обладают гидрофобностью, то битум будет нести отрицательный заряд, а добавка называется анионной. Если катионы или положительно заряженные ионы гидрофобны, то битум несет положительный заряд, добавка относится к типу катионных.

Анионные поверхностно-активные добавки активно взаимодействуют с основными (содержащими CaO) минеральными материалами, образуя на их поверхности водостойкую пленку. С кислотами (содержащими SiO_2) породами анионные поверхностно-

Композиционные материалы и органические вяжущие

активные добавки взаимодействуют слабо, поэтому пленка вяжущего менее водостойка.

Катионные поверхностно-активные добавки активно взаимодействуют с основными и особенно с кислыми минеральными материалами, образуя на поверхности зерен любых горных пород прочную и водостойкую пленку.

В качестве анионных поверхностно-активных добавок используют вещества типа высших органических кислот (жирные, смоляные, нафтеновые, сульфатонафтеновые) и их солей (мыла).

Продукты, содержащие высшие органические кислоты, должны иметь число омыления в пределах от 50 до 200 мг КОН на 1 г продукта.

Из катионных ПАВ наибольшее практическое значение имеют амины и четвертичные соли аммония. В растворах они могут быть в молекулярной, ионной или мицеллярной форме. Механизм взаимодействия аминов с минеральными материалами сводится к ионному обмену катиона минерала на катион амина. Закрепление аминов на поверхности кислых минеральных материалов обусловлено в значительной мере электростатической адсорбцией ионов ПАВ во внешней обкладке двойного электрического слоя. Адсорбция аминов на поверхности минеральных материалов вызывает изменение электрохимического потенциала.

Итак, ПАВ обладают способностью перемещаться к поверхности раздела фаз, которая может представлять собой границу между двумя жидкостями, жидкостью и газом, жидкостью и твердым телом, и собираются там, в количестве, большем, чем внутри раствора. В среде битум – вода (битумно-водная эмульсия) поверхностно-активные добавки перемещаются к поверхности раздела между битумом и водой. Гидрофобная часть молекулы добавки сохраняет взаимодействие с поверхностью частиц битума, придавая им ионные заряды. Гидрофильная часть молекулы добавки располагается в водной фазе. В среде битум – минеральный материал органический радикал добавки входит в себе подобный слой (битум), а функциональная группа взаимодействует с минеральным материалом.

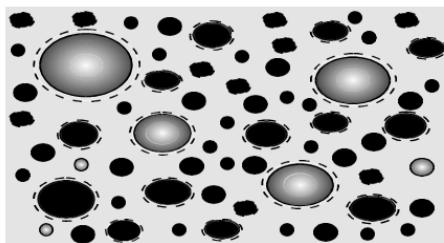
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 7

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Дорожные эмульсии представляют собой однородную, маловязкую жидкость, от темно-коричневого до черного цвета. В состав эмульсий входят битум, вода и эмульгатор.

Эмульсии – это дисперсные системы, которые делятся на два типа: прямые и обратные. В прямых эмульсиях битум распределен в воде в виде мельчайших капелек, окруженных слоем эмульгатора. Размер битумных частичек в эмульсии составляет от 1 до 10 мк. Содержание битума в эмульсиях определяется предполагаемым применением эмульсий, но обычно колеблется в пределах 30-70 %, на долю воды приходится 40-50 %. В обратных эмульсиях в среде битума в виде мельчайших капель равномерно распределена вода, также стабилизированная слоем эмульгатора.

Процесс образования эмульсии включает в себя диспергирование (измельчение) дисперсной фазы и ее стабилизацию. Для этого в эмульсию вводят третий компонент эмульгатор – поверхностно-активное вещество, который, адсорбируясь на частичках дисперсной фазы, понижает поверхностное натяжение на границе раздела фаза/дисперсионная среда и образует на поверхности капель стабилизирующий слой, препятствующий частицам дисперсной фазы сливаться в более крупные частицы (коалесценция). Иначе говоря, эмульгирование заключается в разделении битума на мелкие заряженные частицы, способные отталкиваться друг от друга. Оно требует одновременно и механической энергии сдвига внутри вяжущего, поступающей от эмульсионной машины и физико-химической энергии вносимой эмульгатором



- 3 Эмульгаторная оболочка
(схематическое изображение)
- 1 Фаза (битум)
- 2 Дисперсионная среда
(эмульсионная вода)

Капли битума отделены друг от друга благодаря ионизированным молекулам эмульгатора, которые ориентируются относи-

тельно поверхности капель, образуя электростатическое силовое поле. Стабильность эмульсии в значительной степени определяется напряженностью этого силового поля. Введение эмульгатора снижает межфазное напряжение между углеводородной (битумной и водной) фазами, облегчает процесс эмульгирования, создавая защитную пленку вокруг частиц. Зачастую эмульгатор играет роль и адгезионной присадки, повышая прилипаемость битумной эмульсии к минеральным материалам. В соответствии с этими разнообразными требованиями эмульгатор должен находиться в ионизированном состоянии и обладать химической структурой, способной образовать межфазную пленку. Если эмульгатор катионного типа, капли заряжены положительно (катионная эмульсия), в то время как с анионным эмульгатором заряд будет отрицательным (анионная эмульсия).

В зависимости от природы используемого эмульгатора, прямые битумные эмульсии делят на три вида:

- анионные битумные эмульсии (АБЭ);
- катионные битумные эмульсии (КБЭ);
- неионогенные битумные эмульсии.

Основное отличие этих видов эмульсий заключается во взаимодействии с минеральными материалами. Анионные эмульсии активно взаимодействуют с минеральными материалами основного характера и слабо взаимодействуют с кислыми породами.

Катионные эмульсии активно взаимодействуют с основными и особенно с кислыми минеральными материалами, образуя на поверхности зерен любых горных пород прочную и водостойкую пленку.

Все виды эмульсий по характеру смешиваемости с минеральными материалами подразделяются на три класса:

- анионные ЭБА-1, ЭБА-2 и ЭБА-3;
- катионные ЭБК-1, ЭБК-2 и ЭБК-3.

Эмульсии первых классов или их еще называют эмульсиями быстрого структурирования ЭБА-1 и ЭБК-1, не смешиваются с минеральными материалами любого зернового состава. При перемешивании с ними они быстро распадаются, и выделяющийся битум неравномерно распределяется на поверхности заполнителя, оставляя пленку битума.

Эмульсии второго класса или среднего структурирования ЭБА-2 и ЭБК-2 смешиваются только с материалами пористого зернового состава. Эмульсии третьего класса или медленного структурирования ЭБА-3 и ЭБК-3 смешиваются с минеральными материалами как пористого, так и плотного зернового состава, в том

числе содержащими минеральный порошок и пылеватые частицы грунта. Эмульсии медленного структурирования при перемешивании с наполнителем расслаиваются очень медленно, что обеспечивает более длительное время для перемешивания.

Битумные эмульсии, модифицированные полимерами

Как известно, битум обладает текучими свойствами, зависящими от температуры. О пластичных свойствах битумов судят по интервалу пластичности, за который принимают разность температур между температурой размягчения битума (по кольцу и шару) и температурой хрупкости (по Фраасу). С целью увеличения термочувствительности, т. е. расширения интервала пластичности битумы принято модифицировать полимерными добавками. Причем, при модифицировании битумов полимерами не имеет значения, какого типа эмульсия приготавливается анионного или катионного типа. Во всех случаях, остающийся после отделения воды битум представляет собой гомогенный полимер-битум. Технологическая оценка воспроизведенного связующего осуществляется без учета первоначально существовавшего типа эмульсии.

Для модифицирования битумов и производства модифицированных эмульсий в последнее время применяются:

- CR (полихлороплен); IIR (изобутилен-изопрен);
- NR (полиизопрен/натуральный каучук);
- SBR (стирол-бутадиен-сополимер); SIR (стирол-изопрен-сополимер); EPDM (этилен-пропилен-диенсополимер), SBS (стирол-бутадиен-стирол) Указанные полимеры имеют степень полимеризации от средней до высокой, т.е. они представлены в форме длинных, сетчатых цепочек. Из этих структур получается опорный скелет внутри связующего вещества. В дорожном строительстве большую роль играют эластомеры, чем пластомеры.

К эластомерам относятся природные или искусственные вещества с эластичностью резины. Обратимое растяжение этих веществ выходит далеко за пределы, известные для эластичных твердых тел (например, сталь).

Битумные эмульсии, модифицированные с помощью полимера, могут модифицироваться еще дальше посредством пластификации. В качестве пластификаторов используются более или менее быстро испаряющиеся растворители битума, оказывающие влияние на текучесть и сцепление вяжущего с минеральным материалом.

Свойства битумных эмульсий

Вязкость определяется как сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Определяется вязкость битумных эмульсий с помощью специальных вискозиметров. Задается вязкость заранее и должна оставаться в определенных пределах в течение срока хранения эмульсии.

Наиболее важными факторами, влияющими на вязкость битумных эмульсий являются: содержание битума, его вязкость, температура эмульсии, размер частиц дисперсной фазы, тип и дозировка эмульгатора, стабилизатора, содержание соли в битуме.

Устойчивость битумных эмульсий. Битумные эмульсии являются термодинамически неустойчивыми системами, что благоприятно сказывается на использовании их в качестве связующих для минеральных материалов в дорожном строительстве. Неустойчивость битумных эмульсий вызвана тенденцией таких систем понижать свою избыточную поверхностную энергию до минимума, что происходит, главным образом, за счет снижения поверхности раздела между фазами: битум-вода. Конечный этап этого процесса – разделение эмульсии на две отдельные несмешивающиеся фазы.

Первый заметный признак разделения фаз – осветление, вызываемый выпадением осадка или наоборот, расслоением.

Расслоение – это процесс, при котором битумная фаза или часть ее перемещается ко дну сосуда с эмульсией.

Факт расслоения эмульсии необязательно означает, что она неустойчива – плавное перемешивание часто возвращает эмульсию в исходное состояние. Если, однако, эмульсия неустойчива, то расслоение может привести к коалесценции и разрушению эмульсии, и в этом случае перемешивание уже не в состоянии восстановить качество эмульсии.

Скорость расслоения эмульсии является показателем, характеризующим ее устойчивость при хранении.

Расслоение эмульсии происходит под действием силы тяжести и разницы в плотности между двумя фазами. Даже если эта разница небольшая, расслоение все же будет иметь место, если эмульсия содержит большие капли и содержание битума меньше, например 65 %. Скорость перемещения капли зависит от содержания битума в эмульсии и уменьшается с увеличением содержания битума в эмульсии. В эмульсиях с содержанием битума более 65% расслоение обычно незначительно. Некоторые из методов, позволяющих уменьшить расслоение, указаны ниже:

Композиционные материалы и органические вяжущие

- снижение плотности битумной фазы добавлением растворителя;
- увеличение вязкости водной фазы добавлением загустителя;
- предотвращение флокуляции, изменением типа и концентрации стабилизатора и эмульгатора или изменением pH;
- снижение размера капель, например, за счет улучшенного измельчения или замены эмульгатора;
- улучшение условий хранения, например, поддержанием температуры эмульсии на уровне выше температуры окружающей среды.

В некоторых случаях капли битума могут подниматься вверх, что называется «сливкообразованием». Это может случиться в том случае, когда плотность битума меньше плотности водной фазы, например, при высоком содержании растворителя в битуме. Следующий этап разделения эмульсии – это флокуляция.

Флокуляция – это процесс, при котором капли начинают прилипать друг к другу. Очень часто при этом имеется большая центральная капля с небольшими каплями, окружающими ее. Флокулы часто могут быть вновь разделены перемешиванием. Окончательным этапом разделения эмульсии является коалесценция.

Коалесценция – слияние капель в эмульсии с образованием капель большого размера, в следствии распада защитной пленки поверхностно- активного вещества. Этот процесс необратим. Начало коалесценции может быть вызвано механическим действием: перемешиванием, перекачкой или вибрацией. Коалесценция происходит в процессе разрушения и зависит от типа заполнителя.

Распад эмульсии. Главной целью эмульгирования битума является перевод его в жидкое состояние при температуре окружающей среды. Эмульсия должна быть стабильной при хранении и транспортировке, но при нанесении на минеральный заполнитель или поверхность дорожного покрытия она должна разрушаться с установленной скоростью. Скорость распада в основном регулируется типом и дозировкой эмульгатора. Однако на скорость разрушения влияют также и другие факторы, такие как тип заполнителя, температура и климатические условия.

Заполнители часто классифицируются как основные (щелочные) или кислые. Известняк является примером основного заполнителя, а такие как гранит, кварцит и т.п. – кислыми.

Многие заполнители могут быть также загрязнены частица-

ми глины, которая даже в небольших количествах увеличивает скорость разрушения.

Эмульсия содержит ионы эмульгатора, как в водной фазе, так и на поверхности капле. Если концентрация ионов эмульгатора высока, то ионы образуют мицеллы. В стабильной эмульсии между ионами в растворе и ионами на поверхности капле существует равновесное состояние. При удалении ионов эмульгатора из раствора нарушается равновесие, которое приводит к отрыву ионов эмульгатора из мицелл и сопровождается снижением стабильности эмульсии и может привести к разрушению эмульсии. Подобный процесс происходит, когда эмульсией обрабатывают минеральный материал. Электрические заряды на поверхности минерального заполнителя взаимодействуют с ионами эмульгатора из водной фазы эмульсии, приводя к началу процесса разрушения.

Поглощение ионов эмульгатора на поверхности заполнителя изменяет природу его поверхности от гидрофильной к гидрофобной, в результате чего высвобождаемый в процессе разрушения битум может легко прилипнуть к поверхности заполнителя.

Большинство заполнителей, используемых в дорожном строительстве, имеют на поверхности своих частиц отрицательный заряд (в частности все минеральные материалы кислых пород), поэтому катионные эмульсии обычно являются более подходящими для использования, чем анионные.

Влияние, оказываемое заполнителем, не ограничивается его химической природой. Физическая форма зерен его оказывает также существенное влияние на скорость разрушения. Минеральный материал с высоким содержанием мелочи приведет к значительно более быстрому разрушению, чем заполнитель с малым содержанием мелочи. Это объясняется тем, что большая поверхность мелочи создает большое число электрических зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Мардиросова И. В., Чернов, С. А. – Ростов н/Д.: Ростовский государственный строительный университет, 2013.
2. Худяков, В.А., Прошин, А. П. Современные композиционные строительные материалы: Учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Пр-во стр. мат., изд. и констр.", направ. подгот."Стр-во" Ростов н/Д: Феникс, 2007

Дополнительная литература

1. Малбиев С.А., Горшков, В. К. Полимеры в строительстве: Учебное пособие для студ., обучающ. по направл. "Стр-во " М.: Высшая школа, 2008