

ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Автомобильные дороги»

Практикум по дисциплине

«Теоретические основы физико-химических исследований дорожно- строительных материалов»

Авторы
Чернов С.А.,
Голубин К.Д.,
Еременко Е.А.

Ростов-на-Дону, 2017

Аннотация

Методические указания предназначены для магистрантов всех форм обучения направления подготовки 08.04.01 «Строительство». Составлены для студентов, изучающих дисциплину «Теоретические основы физико-химических исследований дорожно-строительных материалов», для выполнения практических занятий.

Авторы

К. Т. Н., доцент кафедры
«Автомобильные дороги»

Чернов С.А.

ассистент кафедры
«Автомобильные дороги»

Голубин К.Д.

ассистент кафедры
«Автомобильные дороги»

Еременко Е.А.





Оглавление

Практическая работа № 1 Химическая термодинамика. Энергетика химических процессов.....	4
Практическая работа № 2 Тепловые эффекты процессов. Второй закон термодинамики.	11
Практическая работа № 3 Поверхностно-активные вещества. Классификация. Основные понятия о структуре поверхностно-активных веществ и их свойствах	14
Практическая работа № 4 Свойства водных растворов поверхностно-активных веществ	19
Практическая работа № 5 Физико-химические основы обоснования выбора полимерной и армирующей добавок в составе асфальтобетонов	24
Практическая работа № 6 Полимерно-дисперсно-армированный асфальтобетон и его свойства	30

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

Физико-химические методы исследования (ФХМИ) основаны на использовании зависимости физических свойств веществ (например, светопоглощения, электрической проводимости и т.д.) от их химического состава. Иногда в литературе от ФХ отделяют физические методы исследования, подчёркивая тем самым, что в ФХМИ) используется химическая реакция, а в физических – нет. **Физические методы исследования** и ФХМИ, главным образом, в западной литературе, **называют инструментальными**, так как они обычно требуют применения приборов, измерительных инструментов. Инструментальные методы исследования в основном имеют свою собственную теорию, отличную от теории методов химического (классического) анализа (титриметрии и гравиметрии). Базисом этой теории является взаимодействие вещества с потоком энергии.

При использовании ФХМИ в зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражающееся в изменении того или иного свойства (например окраски, магнитных свойств и т.п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре. Наибольшее практическое применение имеют оптические, хроматографические и потенциметрические методы исследования.

По способам определения различают прямые и косвенные ФХМИ.

В прямых методах количество вещества находят непосредственным пересчётом измеренного аналитического сигнала в количество вещества (массу, концентрацию) с помощью уравнения связи. В косвенных методах аналитический сигнал используется для установления конца химической реакции (как своеобразный индикатор), а количество определяемого вещества, вступившего в реакцию, находят с помощью закона эквивалентов, т.е. по уравнению, непосредственно не связанному с названием метода.

Обычно многие эти методы и процессы сопровождаются заметным выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д., то есть происходит превращение химической энергии

в другие виды энергии.

Энергетические эффекты химических процессов изучает **химическая термодинамика**.

Термодинамика – научная дисциплина, которая рассматривает переводы энергии из одной формы в другую; энергетические изменения при различных физических и химических процессах.

Термодинамика устанавливает возможность и пределы самопроизвольного (без затраты работы) течения процессов в данном направлении при заданных условиях. Термодинамика не рассматривает механизм процессов и ничего не говорит о скоростях явлений. В этом ее ограниченность. Но выводы термодинамики являются общими и имеют большое практическое значение. Технологическую схему какого-либо процесса выбирают на основе термодинамических расчетов.

Объектом изучения в термодинамике является система.

Система – это тело или группа тел, мысленно обособляемых от окружающей среды. Она характеризуется определенным запасом энергии.

Изолированная система не обменивается энергией с окружающей средой. Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные (однородные) системы состоят из одной фазы, гетерогенные (разнородные) – из двух или нескольких фаз. Фаза – это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор сульфата меди или какой-либо другой растворимой соли. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы сульфата меди, то рассматриваемая система гетерогенна. Другим примером гомогенной системы может служить вода, но вода с плавающим в ней льдом – система гетерогенная. В термодинамике состояние системы характеризуется при помощи ряда переменных, называемых параметрами: давление – p , объем – V , температура – T , масса – m . На основе этих параметров могут быть выведены другие характеристики, зависящие от них и называемые **термодинамическими функциями**.

Термодинамические функции позволяют характеризовать состояние системы и происходящие в ней изменения. Эти функции следующие (наиболее важные)! U – внутренняя энергия; H – энтальпия; S – энтропия; G – изобарно-изотермический потенциал.

Большое значение имеет функция, называемая внутренней энергией U . Внутренняя энергия U – это общий запас энергии си-

стемы (или вещества) без учета потенциальной и кинетической энергий, Внутренняя энергия складывается из энергии движения молекул, энергии движения электронов в атомах, движения ядер, внутриядерной энергии межмолекулярного взаимодействия, т.е. сюда входят все виды энергии кроме потенциальной и кинетической энергии системы. От чего зависит величина U ? От массы, от тех условий, в которых вещество находится, от состояния (твердое, жидкое, газообразное) от природы вещества. Например, равные массы различных газов C_{12} , F_2 , O_2 , имеют разине U , т.к. неодинакова природа этих газов, различно строение молекул этих газов.

Разным массам одного и того же газа соответствует не одинаковая внутренняя энергия (например, 1 и 5 г F_2 обладает различным U). Внутренняя энергия непосредственно не может быть измерена, поэтому оценить абсолютное значение U мы не можем. Можно лишь говорить об изменении внутренней энергии процесса. Причем внутренняя энергия не зависит от пути, а лишь зависит только от начального и конечного состояния системы

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

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

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Допустим, что мы к некоторой системе подводим тепло (Q), оно тратится:

- на изменение внутренней энергии системы – ΔU
- на совершение работы против внешних сил – A

Это можно записать следующим образом: $Q = \Delta U + A$. Это уравнение является аналитическим выражением первого закона термодинамики.

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии, имеются следующие формулировки первого закона термодинамики: в изолированной системе общий запас энергии системы – величина постоянная или разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.

Обратимся к выражению $Q = \Delta U + A$, $\Delta U = Q - A$, A – работа расширения при химической реакции. Под работой против внешних сил подразумевается работа против внешнего давления.

она равна

$$A = P \cdot \Delta V = P(V_2 - V_1),$$

где $\Delta V = (V_2 - V_1)$ изменение объема;

P – давление.

Итак, первый закон термодинамики может быть представлен в виде уравнения $Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$. Проанализируем это выражение.

1. Для круговых процессов:

Совершив процесс (работу), система вернулась в исходное состояние. Изменение U в этом процессе равно нулю $\Delta U = 0$, т.к. $U_1 = U_2$, и, следовательно, $Q = A = P \cdot \Delta V$. Для круговых процессов подводимое к системе тепло тратится на совершение внешней работы. Для изохорных процессов $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, и, следовательно, $Q_V = \Delta U$. В изохорном процессе подводимое к системе тепло расходуется на изменение внутренней энергии системы.

2. Для изобарных процессов $P = \text{const}$, $Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - U_1 + P V_1$$

Обозначим $U + PV = H$, где H – энтальпия. $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$. $Q_p = \Delta H$. Функция H – энтальпия является функцией состояния, т.е. её изменение не зависит от пути, а только от начального и конечного состояния системы.

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

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

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ

Химические процессы, как правило, протекают либо с выделением, либо с поглощением тепла. С выделением – экзотермические + Q . С поглощением – эндотермические – Q .

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

$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{HCl}(\text{г}) \quad \Delta\text{H}^\circ_{298} = -22 \text{ ккал/моль} = 91,9 \text{ кДж/моль}$.

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

Для многих веществ важной характеристикой является энтальпия сгорания (теплоте сгораний), которая дается для стандартных условий, Энтальпии образования и сгорания для многих веществ известны и сведены в таблицы.

Существование таких таблиц (справочников) упрощает расчеты т.к. благодаря знанию теплот образования и сгоранию можно рассчитать тепловые эффекты для многих тысяч реакций,

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

ЭНТРОПИЯ

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

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

Понятие энтропии как термодинамической функции было введено Р. Клаузиусом в 1850г. Энтропия может быть представлена в виде выражения

$$S = Q/T,$$

где Q – теплота процесса;

T – температура.

$$S = Q/T = \text{дж/мольград} = \text{кал/мольград}$$

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

Энтропия является функцией состояния, следовательно, её изменение не зависит от пути, а только от начального и конечно-

го состояния системы.

$$\Delta S = S_2 - S_1, \text{ если } S_2 > S_1.$$

Работа, внутренняя энергия и т.д. – все они легко и наглядно могут быть представлены. Понятие энтропии не обладает такой характеристикой. Энтропию можно объяснить еще таким образом.

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

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

Рассчитаем изменение энтропии в некотором процессе. Например, при давлении, льда, которое, как известно, происходит при 0°C . Теплота плавления одного моля льда равна 6,010 дж/моль.

$$\text{Итак, } T = 0 + 273 \text{ K} = 273 \text{ K}.$$

$$Q_{\text{пл}} = 6,010 \text{ дж/моль}.$$

Следовательно, при плавлении одного моля льда энтропия возрастает на 22 джоуля. Давление способствует упорядоченности системы и, следовательно, уменьшает энтропию. Возьмем 1 грамм-моль NH_3 при $T = 500 \text{ K}$ и разным давлении

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

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

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



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

$$\Delta S_{\text{хим.р.}} = [dS_d + oSc] - [aSA + bSB]$$

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

Чтобы энтропии веществ были сравнимы как и энтальпии, образования принято относить к определенным условиям: температура 25°C или 298 К, давление 1 атмосфера или 101,3 кПа. Это стандартные условия. Энтропия при этих условиях обозначается – ΔS°_{298} и называется стандартной энтропией.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРОЦЕССОВ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ.

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

Однако в каком направлении будет протекать процесс и до какого предела, ответ на этот вопрос может дать второй закон термодинамики. Многочисленные наблюдения выявили определенную направленность самопроизвольно без затраты внешней работы протекающих процессов: тепло не может переходить от холодного к нагретому телу диффузия идет от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией; электрический ток течет от более высокого потенциала к более низкому; раствор не может разделиться на составляющие вещества и т.д.

Таким образом, **второй закон термодинамики** определяет направленность превращения энергии. Второй закон так же, как и первый подтверждается всем накопленным опытом человечества и имеет несколько формулировок. Первая из них, правда, высказанная в несколько иной форме еще М.В Ломоносовым (1747) и Р. Клаузиусом (1850), имеет следующую формулировку: теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплomu. Отсюда следует, что в замкнутой системе переход тепла в работу будет совершаться только при наличии разности температур только при наличии нагревателя и холодильника, обуславливающих переход от более нагретого тела к более холодному.

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

Закон Гесса

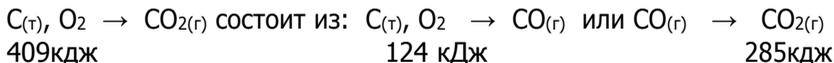
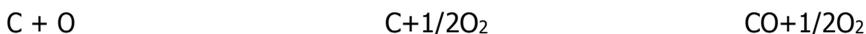
Раздел термодинамики, где изучаются тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**.

Измерение тепловых эффектов производится в приборах, называемых калориметрами.

Основной закон термохимии был установлен в 1840 г, петербургским академиком Генрихом Ивановичей Гессом.

Тепловой эффект реакции не зависит от пути, а толь-

ко от начального и конечного состояния и вида веществ, участвующих в реакции (при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$)



409 кДж

124 кДж

285 кДж

$$124 \text{ кДж} + 295 \text{ кДж} = 409 \text{ кДж.}$$

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

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

$$\Delta H_{\text{хим.р}} = [c\Delta H_c + d\Delta H_d] - [a\Delta H_a + b\Delta H_b]$$

$$\Delta H_{\text{хим.р}} = \Delta H_{\text{пр.р.}} - \Delta H_{\text{пр.в.}}$$

Функция энтальпия H отражает взаимное влияние атомов в молекуле, стремление к объединению частиц, т.е. способность их к агрегации. Функция энтропия ΔS отражает противоположную тенденцию, именно стремление к беспорядку, к дезагрегации. Известно, что энтропия растет с повышением температуры (с возрастанием температуры увеличивается разупорядоченность системы), т.о. произведение $T\Delta S$ можно считать мерой беспорядка системы. Итак, имеем: с одной стороны, частицы стремятся сблизиться, взаимодействуя друг с другом, и дать прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. Этот процесс характеризуется энтальпийным членом H . С другой стороны, тепловое движение вызывает стремление к разбрасыванию частиц, к рассеянию в возможно большем объеме: т.к. с ростом температуры эта тенденция возрастает, то можно считать, что мера беспорядка характеризуется энтропийным членом $T\Delta S$.

В изобарно-изотермических процессах ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) таких большинство, движущая сила процесса определяется двумя

противоположно направленными факторами H и $T\Delta S$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. $\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1)$. Величину G называют изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. В честь Джозиа Вилларда Гибса (1839 – 1903) выдающегося американского физика одного из основателей химической термодинамики и статистической физики, ΔG зависит от природы вещества и его количества. Самопроизвольно протекают процессы, идущие в сторону уменьшения любого потенциалами в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, то процесс принципиально осуществим самопроизвольно. Если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может.

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$ и $H = T^* \Delta S$.

В химии (химической термодинамике) имеется термин «химическое сродство». Это не совсем правильный, но укоренившийся термин выражает способность к взаимодействию данных веществ. $A + B = AB$. Будут ли вещества A и B иметь сродство друг к другу, т.е. произойдет ли эта реакция самопроизвольно, т.е. сама собой при соприкосновении веществ A и B ?

Ответ на это дает исследование ΔG этой реакции. Как мы уже видели, если $\Delta G < 0$ т.е. знак отрицателен), то реакция идет, и мы говорим, что A и B имеют сродство друг к другу.

Таким образом, мерой химического сродстве при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ – является изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса.

Итак, критерием течения процесса – мерой химического сродства является убыль изобарно-изотермического потенциала, т.е. $-\Delta G$.

Чем меньше ΔG , тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционно способна. Значения ΔG для различных химических веществ в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $P = I_{\text{атм}}$) обозначаются ΔG°_{298} и называются энергией Гиббса образования. Значения энергий Гиббса образования приводятся в термодинамических справочниках. Расчет ΔG для химической реакции $aA + bB = cC + dD$ можно произвести следующим образом (аналогично вычислению $\Delta H_{\text{реак.}}$ и $\Delta S_{\text{реак.}}$). $\Delta G_{\text{хим.реак.}} = [c \Delta G_C + d \Delta G_D] - [a \Delta G_A + b \Delta G_B]$ или

$$\Delta G_{\text{хим.реак.}} = \Delta G_{\text{продобр}} - \Delta G_{\text{исхобр}}$$

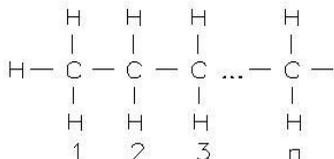
Необходимо отметить, что значения $\Delta G_{\text{обр}}$ образования простых веществ, как и в случае $\Delta H_{\text{обр}}$ принимаются равными нулю, что следует учитывать при расчетах.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. КЛАССИФИКАЦИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ СВОЙСТВАХ

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют такие химические соединения, которые адсорбируются на поверхности 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:



Место отщепленного водорода в молекуле может занять другой атом или группа атомов, обладающих определенными свойствами, что обуславливает наличие определенного электрического диполя и дипольного момента всей молекулы. Такие атомы или группы атомов называются **функциональными группами**.

- Малые добавки ПАВ позволяют управлять ходом физико-химических процессов, особенно когда в этих процессах участвуют тонкоизмельченные тела, обладающие весьма развитой поверхностью. ПАВ существенно изменяют условия смачивания твердых тел жидкостями. Они усиливают или ослабляют прилипание (адгезию) жидкостей к твердым телам, способствуют измельчению последних при тонком помоле, проникая в мельчайшие трещины, развивающиеся в процессах разрушения, и увели-

чивая их.

- ПАВ дают значительный положительный эффект в технологии обработки минеральных материалов битумами и при активации (гидрофобизации) минеральных порошков в процессе помола.

- ПАВ помогают равномерному перемешиванию самых мелких частиц, обеспечивают полное и быстрое физико-химическое взаимодействие их с окружающей средой, улучшают обрабатываемость минеральных материалов вяжущими, благодаря чему уменьшаются энергетические затраты на проведение процессов смешения.

Простейшие поверхностно-активные молекулы в соответствии с их строением иногда представляют в виде своеобразных «головастиков» (рис. 1): головкой служит полярная группа, с которой химически связан достаточно длинный хвостик – углеводородный радикал.

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 (рис. 2, а). 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 ее гидрофильность (от греческого «любящий воду»).

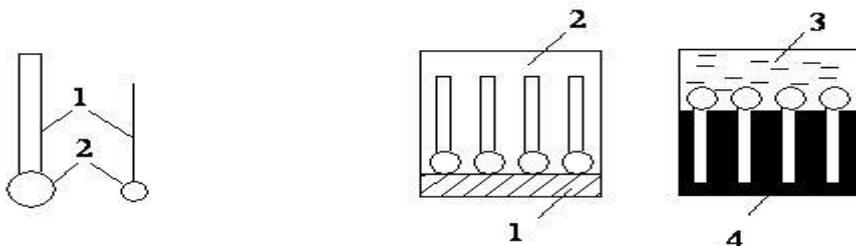


Рис. 1. Условное обозначение молекулы ПАВ:

1-углеводородный радикал;

2-функциональная (полярная) группа

2 Ориентация поверхностно-активных молекул в адсорбционном слое:

а – на твердой поверхности;

б – на поверхности

раздела неполярной жидкости с полярной;

1 – твердое тело; 2 – воздух или жидкость; 3 – полярная жидкость; 4 – неполярная жидкость

Классификация ПАВ

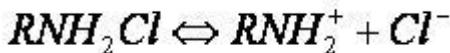
Классификация ПАВ по способности образовывать ионы и заряду ионов.

Принципиально все ПАВ 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 *анионоактивные*, *катионоактивные* и *амфолитные* (амфотерные).

Анионоактивные вещества диссоциируют в щелочных растворах, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы (анионы):



Катионоактивные вещества при диссоциации в кислых растворах образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы (катионы):



(хлорид органического амина)

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, другая – основной характер, например карбоксильную и аминную группу. В зависимости от среды амфолитные соединения обладают анионными либо катионными свойствами.

Неионогенные ПАВ, растворяясь в воде, не образуют ионов.

Классификация ПАВ по растворимости: водорастворимые, маслорастворимые и водомаслорастворимые. Количество и активность полярных групп, длиной УВ радикала.

Классификация ПАВ по механизму действия К первой группе относятся низкомолекулярные вещества, истинно растворимые в воде, не образующие коллоидных фаз (структур) ни в объеме, ни в адсорбционном слое, но обладающие поверхностной активностью на границе жидкость – газ и прежде всего вода – воздух. К ним относятся, например, спирты. Добавление их к воде снижает поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с 72,8 до 30,5 эрг/см² и облегчает растекание воды на гидрофобной поверхности. Они являются слабыми смачивателями, слабыми пенообразователями. ПАВ этой группы применяют и как пеногасители, *они снижают устойчивость пены. Пеногасители приобретают значение во многих производствах, например при нагревании и испарении воды из гудрона или битума, когда создается устойчивая пена.*

Ко второй группе относятся поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на границе двух несмешивающихся жидкостей или твердых поверхностях раздела, понижают свободную поверхностную энергию жидкости или твердого тела, облегчают образование новых поверхностей, т. е. диспергирование, например, в процессах распыления жидкостей, эмульгирования, диспергирования твердых тел. Такие вещества называют диспергаторами.

Третья группа ПАВ дает гелеобразную структуру как в адсорбционном слое, так и в растворе. ПАВ этой группы повышают прилипание битума к каменному материалу. Такое увеличение адгезии достигается гидрофобизацией минеральных поверхностей в результате химически фиксированной адсорбции.

Четвертую группу ПАВ образуют моющие вещества, занимающие первое место по объему практического использования

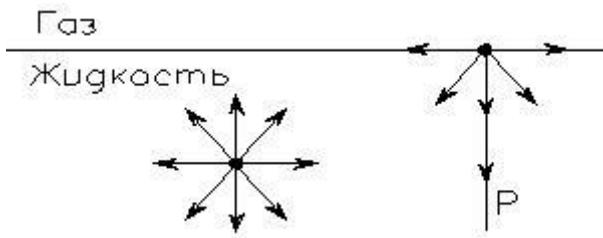
ния. Их предназначение – отмывать разнообразные загрязнения с поверхностей, переводя эти загрязнения в состояние стабилизированной суспензии (или эмульсии) и тем самым препятствуя их обратному налипанию на поверхности, с которых отмыты. Они должны обладать всем комплексом свойств, характерных для ПАВ указанных групп: сильно понижать поверхностное натяжение воды на границе с воздухом, т. е. обладать высокой поверхностной активностью, смачивающим, гидрофилизующим действием. Образую пространственные мицеллярные структуры в объеме раствора и, особенно, в поверхностных слоях, моющие вещества должны являться не только диспергаторами, но и сильными стабилизаторами суспензий и эмульсий (эмульгаторами).

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 4

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностное натяжение. Каждая молекула в растворе испытывает притяжение со стороны окружающих ее молекул, поэтому равнодействующая всех этих сил равна нулю. Но у молекулы, находящейся на поверхности, силы не сбалансированы; на нее больше действуют молекулы жидкости, чем воздуха, и она стремится втянуться внутрь жидкости. Чтобы оторвать молекулу с поверхности, требуется затратить работу.



Поверхностное натяжение – это работа образования единицы новой поверхности или это сила, действующая на поверхности (касательная к ней) и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при заданном объеме. Поверхностное натяжение измеряется в эрг/см² или дин/см в соответствии с определением.

Концентрация ПАВ в адсорбц. слое на несколько порядков выше, чем в объеме жидкости, поэтому даже при ничтожно малом содержании в воде (0,01-0,1% по массе) ПАВ могут снижать поверхностное натяжение воды на границе с воздухом с $72,8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Так как появление поверхности жидкости требует совершения работы, каждая среда «стремится» уменьшить площадь своей поверхности: в невесомости капля принимает сферическую форму (сфера имеет наименьшую площадь поверхности среди всех тел одинакового объема) или же струя воды «слипается» в цилиндр.

Сорбция

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по раз-

ным механизмам и носят общее название **сорбции**.

Вещества-поглотители называют сорбентами, поглощаемые газы или растворенные вещества – сорбатами.

Различают четыре основных сорбционных процесса: абсорбцию, адсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию.

Абсорбцией называют поглощение пара или газа всем объемом твердого вещества или жидкостью. Этот процесс состоит в проникновении молекул газа в массу сорбента и заканчивается образованием твердого или жидкого раствора. Примером абсорбции является поглощение CO_2 водой. Добыча золота включает абсорбцию золота ртутью.

Адсорбция. ПАВ вследствие дифильных свойств адсорбируются на поверхности раздела фаз: жидкость, газ, твердое тело. Адсорбция ведет к уменьшению свободной энергии поверхности. Различают физическую и химическую адсорбцию. При физической адсорбции вещество сохраняет свои свойства, при химической адсорбции оно реагирует с адсорбентами. Если концентрация молекул растворенного вещества на поверхности больше, чем в объеме раствора, то адсорбция положительная. Если концентрация молекул в объеме раствора больше, чем на поверхности, то адсорбция отрицательная.

Хемосорбции. Поглощение вещества поверхностью твердого тела, при котором между адсорбированными молекулами и твердым телом возникает химическое взаимодействие. Характерная особенность хемосорбции – её специфичность, т.е. чувствительность к химической природе адсорбента и чистоте поверхности. Хемосорбированные молекулы образуют на поверхности мономолекулярный слой.

Межфазное натяжение. Межфазным натяжением принято называть поверхностное натяжение между двумя жидкостями или жидкостью и твердым телом. При соприкосновении двух несмешивающихся жидкостей каждая из них оказывает влияние на поверхностные свойства. Поверхность раздела между несмешивающимися жидкостями можно рассматривать как поверхность, состоящую из молекул одной жидкости между молекулами другой жидкости. Поверхностное натяжение между ними численно равно работе, которую требуется затратить для увеличения поверхности раздела на 1 см^2 . Межфазное натяжение тем меньше, чем больше взаимная растворимость двух жидкостей. При полном смешении жидкостей межфазное натяжение равно нулю. Межфазное натяжение между водой и несмешивающимся парафином будет высо-

ким. При добавлении мыла снижается поверхностное натяжение воды и снижается межфазное натяжение.

Смачивание. Смачивание относится к числу наиболее распространенных физико-химических явлений. Смачивание может быть полезным, например, при смазке узлов трения и подшипников, цемента и наполнителей в технологии строительных материалов и вредным, например, при изготовлении водонепроницаемой ткани, получении гидрофобных строительных материалов.

Смачивание – это явление, наблюдаемое на границе соприкосновения трех фаз: твердое тело — жидкость — жидкость или твердое тело — жидкость — газ. Смачивание определяется интенсивностью взаимодействия между молекулами различных веществ. Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость будет растекаться по поверхности твердого тела. Если взаимодействие между молекулами жидкости сильнее, чем между молекулами твердого вещества и жидкости, то смачивания твердого тела не происходит. Между этими крайними случаями могут быть промежуточные положения в зависимости от соотношения молекулярных сил. Неполярные жидкости с малым поверхностным натяжением хорошо смачивают все твердые тела.

Под термином «смачивание» понимают, когда краевой угол между жидкостью и твердым телом равен нулю или близок к нему, тогда жидкость свободно растекается по поверхности твердого тела. Под термином «несмачивание» понимают явление, когда краевой угол между жидкостью и твердым телом превышает 90° и жидкость стремится собраться в сферическую каплю.

Влияние ПАВ на прилипание битума к поверхности минеральных материалов различной природы

В соответствии с адсорбционно-молекулярной теорией адгезии начальной стадией формирования адгезионного контакта является приближение молекул битума к поверхности. Этот процесс может ускоряться повышением температуры, введением пластификаторов и растворителей. На последующей стадии между молекулами битума и минерального материала начинают действовать молекулярные силы.

Необходимое условие адгезии – смачивание битумом поверхности минерального материала. ПАВ, содержащиеся в битуме или нанесенные на поверхность минерального материала, 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 собой обратимый процесс.

Смачивание и адсорбция сопровождаются ориентацией молекул ПАВ: полярными группами к гидрофильной поверхности минерального материала, а гидрофобными радикалами — наружу.

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 (хемосорбционных соединений типа мыл). При этом даже 30-минутное кипячение в воде щебня, обработанного битумом, не приводит к отслоению последнего. Если же в зоне контакта битума с минеральным материалом отсутствуют химически сорбирующиеся ПАВ и имеет место лишь физическая адсорбция, то битум легко вытесняется кипящей водой с поверхности щебня. Этот эффект, как известно, положен в основу определения способности битумов прилипать к поверхности минеральных материалов.

Поверхность минеральных материалов, встречающихся в дорожно-строительной практике, мозаична, и каждая активная зона адсорбирует свой определенный вид полярных групп. Но в целом вся поверхность может характеризоваться как сумма специфических активных зон определенного заряда. Учитывая превалирование тех или иных активных зон, поверхность большинства известняков считается заряженной положительно (+), а большинство гранитов — отрицательно (—).

Тем не менее, принадлежность минерального материала к тому или иному типу горной породы (кислая, основная) однозначно не определяет степень прилипания битума к его поверхности.

Поскольку в битумах присутствуют ПАВ преимущественно анионного типа, хемосорбционные процессы возможны лишь на поверхности минеральных материалов, содержащих окислы щелочноземельных и тяжелых металлов (например, известняки, доломиты). На поверхности же минеральных материалов кислой природы адсорбция обычно имеет физический характер.

Добавка ПАВ может изменить или увеличить полярность битума. При этом концентрация ПАВ в поверхностном адсорбционном слое в десятки тысяч раз превышает концентрацию его в

объёме. Адсорбционный слой молекул ПАВ осуществляет как бы переход между двумя граничащими фазами, противоположными по молекулярной природе. Благодаря этому обеспечивается тесная связь между соприкасающимися телами (адгезия).

При контактировании ПАВ с минеральными материалами в результате обменной химической реакции на поверхности минерала возникает труднорастворимая плёнка, состоящая из аниона минерала и катиона ПАВ. Закрепление аминов на поверхности кислых минеральных материалов обусловлено в значительной мере электростатической адсорбцией ионов ПАВ во внешней обкладке двойного электрического слоя.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБОСНОВАНИЯ ВЫБОРА ПОЛИМЕРНОЙ И АРМИРУЮЩЕЙ ДОБАВОК В СОСТАВЕ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

Сохранение стабильной структуры у асфальтобетона в покрытии в эксплуатационный период является основой его долговечности, поскольку внутренние структурные напряжения, возникающие при переходах от одной ее модификации к другой, постепенно расшатывают структуру монолита, что приводит к спонтанному нарушению его сплошности. Основной причиной структурных превращений асфальтобетона в покрытии является термочувствительность битумов.

Таким образом, в технологии производства асфальтобетона часто приходится решать компромиссную задачу. С одной стороны, для получения материала высокой прочности нужна контактная конденсационная структура, с другой стороны, необходимым условием деформативности асфальтового бетона и обратимости его первоначальных свойств является коагуляционный тип структуры. Из этих двух структур необходимо выбрать наиболее рациональную, т.е. соответствующую данному производственному назначению. Так, в условиях современного интенсивного движения тяжелого транспорта, рациональной следует считать коагуляционную структуру по следующим соображениям.

Обратимость, т.е. способность в большей или меньшей степени восстанавливать структуру и свойства, самым непосредственным образом влияет на долговечность материала. В основе этого процесса лежит тиксотропность коагуляционных структур. Обратимость как специфическое свойство асфальтобетона, безусловно, является положительным. Однако процессы и явления, связанные с обратимостью, протекают, как правило, очень медленно, из-за чего их роль часто сводится "на нет".

Поскольку тиксотропность асфальтобетона обусловлена, главным образом, присутствием битума, следовательно, и ее степень возможно значительно понизить увеличением структурной вязкости органического вяжущего.

Структурная вязкость, также как и тиксотропия, связана с обратимым падением вязкости, вызванным ростом напряжений сдвига, с последующим восстановлением структуры в состоянии покоя. Однако в случае структурной вязкости восстановление происходит практически мгновенно, без запаздывания, тогда

как процесс тиксотропии требует достаточно продолжительного времени.

Для повышения структурной вязкости битумов широко используют разного рода полимерные модификаторы. Наиболее эффективными считаются высокомолекулярные термоэластопласты, такие как стирол-бутадиен-стирольные (SBS) каучуки либо их отечественные аналоги – ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 Воронежского завода синтетического каучука. Их введение позволяет значительно расширить интервал работоспособности битумов, несколько повысить их прочностные показатели. Однако возможности полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) в повышении прочностных показателей асфальтобетона до известной степени ограничены по следующим причинам. ПБВ по сути своей являются полимерными органодисперсиями. Иначе говоря – это двухфазные системы, в которых дисперсной фазой являются полимерные частицы коллоидных размеров и асфальтены (А), а непрерывной фазой (дисперсионной средой) – мальтены битума.

В последние годы получили развитие дисперсно-армированные асфальтобетоны, упрочненные волокнами или нитевидными кристаллами.

Структуру армированной битумной матрицы асфальтобетона можно представить следующим образом: упругие частицы в виде волокон, которые являются дисперсной фазой, взвешены в упругой среде, в нашем случае – в битуме. Дисперсионная среда при непрерывном деформировании течет, возникают напряжения, растягивающие или сжимающие волокна. Таким образом, упругость этой дисперсной системы проявляется при течении раствора.

В большинстве случаев в качестве армирующего агента использовались частицы в виде нитей, не обладающих жесткостью. Натяжение вызывает выпрямление нитей. Это уменьшает взаимодействие частиц с потоком жидкости и поэтому, вопреки ожиданию, вязкость системы понижается. Такой механизм чаще всего бывает совершенно независимым от температуры.

Касаясь влияния температуры, можно предположить, что силы связей внутри этого беспорядочного агрегата бывают обычно настолько малы, что по мере повышения температуры агрегат постепенно самопроизвольно распадается. Если дисперсной фазой являются упругие частицы в виде пружинок или иной формы, то результат будет совершенно отличным от описанного выше. Частица под действием напряжения не только деформируется в потоке, но и вращается. При повороте пружина освобождается от

нагрузки и упруго восстанавливает свою форму. При этом в частице должны возникать передающие жидкости колебания, в результате которых возрастает количество рассеиваемой энергии. Если такой механизм существует, то при повышении скорости сдвига должна возрасти относительная вязкость.

Влияние температуры на структурную вязкость подробно изучено М. Рейнером, Е. Кремером, Р. Вильямсоном и другими исследователями в области реологии. Согласно их выводам, степень температурной зависимости упругих зольей значительно понижается, если частицы дисперсной фазы имеют форму свернутых нитей. Замечено, что структурная вязкость не может зависеть от температуры, если явление имеет геометрико-механическую природу (например, выпрямление клубков и спиралей).

Следовательно, эффективность упрочнения битумной матрицы и повышение ее структурной вязкости зависит не только от количества и дисперсности волокна, но и от природы и конформации его полимерной цепи. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе компонента, армирующего дисперсионную среду асфальтобетона.

Большое значение для обеспечения долговечности покрытия имеет снятие внутренних напряжений в битумных пленках, способствующих преждевременному разрушению асфальтобетона. Отсюда следует вывод, что одним из перспективных направлений при исследовании асфальтобетона является изучение факторов, способных снизить концентрацию напряжений в битумных пленках, поскольку легко предположить, что существует качественное соответствие между прочностью пленки и долговечностью структуры асфальтобетона.

Итак, коллоидно-химическое рассмотрение структуры асфальтобетона позволило выяснить механизм управления структурно-механическими свойствами асфальтобетона, что, в свою очередь, открывает возможность регулировать такие его свойства, как прочность, деформативность, долговечность.

Для асфальтобетона, как и любого другого композиционного материала, чрезвычайно важно сформулировать условия выбора составляющих исходя из особенностей их структуры и напряженно-деформированного состояния композита.

Исследования показали, что если природа фаз остается неизменной, то структурно-механические свойства асфальтобетона являются функцией фазового соотношения. Если же природа матрицы изменяется, то структурно-механические свойства в большей степени зависят от качественных характеристик среды,

т.е. вяжущей части композита.

Из напряженно-деформированного состояния асфальтобетона, очевидно, что наиболее равномерные условия работы будут в материале покрытия при равенстве модулей упругости составляющих его компонентов. Сама по себе битумная матрица обладает низкими значениями модуля и прочности. Для повышения ее механических свойств, как показали теоретические исследования, целесообразно воспользоваться известным принципом усиления аморфных структур волокнами.

В первую очередь необходимо определить физическое состояние, в котором должны находиться полимерные волокна в асфальтобетоне.

Полимерные волокна всегда анизотропны – полимерные цепи в них преимущественно ориентированы вдоль оси волокна. Чем выше степень анизотропии, тем больше модуль Юнга для продольных деформаций и тем более прочным является волокно. Отсюда следует, что в качестве агента, армирующего битумную матрицу, наиболее эффективно использовать волокна из обрезков готового синтетического материала, поскольку при промышленных операциях в процессе их изготовления возникают напряжения, как правило, значительно превышающие те, которые встречаются при эксплуатации асфальтобетонного покрытия.

Следует отметить, что "кристаллическими" называют высокоупорядоченные участки волокон, хотя они ничего общего не имеют с кристаллами кварца. Более того, они не обладают ни одной из характеристик, присущих классическим многогранным кристаллам. В современной науке понятие "кристалл" имеет достаточно широкий смысл, в соответствии с которым определяющей характеристикой кристалла считается не внешняя форма (габитус), а внутреннее строение, регулярность в расположении атомов и групп атомов. Такие объекты могут быть изучены лишь с помощью рентгеноструктурного анализа.

Кристаллические участки делают полимерный материал более прочным. Отсюда следует, что из одного и того же полимера можно получать материалы, различные по своим свойствам – в зависимости от степени кристалличности. Многие из этих свойств прямо связаны с химической структурой макромолекул. Если волокна распределены в полимерном растворе или расплаве (в нашем случае – в битуме), получают структуры типа матрица-фибрилла. Большинство макромолекул имеют форму клубков. При сжатии матрицы клубки сжимаются, при растягивающих усилиях – растягиваются в направлении течения.

Анализ приведенных выше теоретических исследований позволяет предположить, что к числу наиболее эффективных материалов, армирующих дисперсионную среду асфальтобетона, относятся полиэтиленовые и полипропиленовые волокна, а точнее их сочетание.

Обоснованность такого выбора обусловлена следующим.

1. Повышению прочности битумной матрицы способствует зигзагообразная конформация цепей полиэтилена. Для их растяжения в направлении цепи требуется увеличить валентные углы и длины связей, а это сопряжено с большими затратами энергии.

2. Спиральная структура макромолекул полипропилена способствует их плотной упаковке в малом объеме структурированного битума. Это качество полипропилена в сочетании с его высокой теплостойкостью дает основание говорить о повышении демпфирующей способности асфальтобетона.

Таким образом, основную часть механических нагрузок принимает полиэтиленовая "арматура", матрица передает эти нагрузки на каменный материал, а поскольку она мягче наполнителя (за счет глобул полипропилена), то служит и в качестве амортизатора. Кроме того, клубкообразные цепные молекулы в мальтеновой среде битума набухают до размеров, во много раз превышающих их характеристический (невозмущенный) объем. При этом сильно возрастает вязкость структуры армированного вяжущего, что, является главным условием обратимости свойств асфальтобетона.

Однако, как уже отмечалось выше, главными причинами, ограничивающими широкое применение волокон, являются невозможность их равномерного распределения в объеме асфальтобетонной смеси либо битума, а также недостаточное их сцепление с минеральным наполнителем.

Особые условия создаются в асфальтовом бетоне при равномерном распределении волокон в объеме битума. От этого зависит идентичность во всех частях покрытия таких характеристик, как прочность, деформативность и др.

Неравномерность распределения дисперсной арматуры вызывает появление напряжений, которые снижают срок службы материала, способствуют неравномерной усадке, трещинообразованию.

Характер распределения во многом, если не в основном, зависит от природы, дисперсности и формы частиц, а также от технологии приготовления асфальтобетона. В асфальтобетоне внутренние напряжения предлагается понизить введением регрануля-

та полимерных этилен-пропиленовых волокон ППД непосредственно в смеситель на разогретый минеральный материал до подачи битума. Частично "оплавленные" волокнистые гранулы увеличивают число точек контакта между частицами фазы, что значительно повышает прочность коагуляционной структуры, поскольку связь в этих контактах, кроме ван-дер-ваальсовых, обусловлена также химическими силами. Кроме того, как показано выше, такая связь носит упруго-эластичный характер. Такая технология приготовления асфальтобетонной смеси способствует образованию в материале прочной однородной обратимо деформируемой и, как следствие, ненапряженной структуры.

Приведенный теоретический анализ позволил сформулировать рабочую гипотезу: получение полимерно-армированного асфальтобетона, обладающего повышенной прочностью и устойчивостью, может быть достигнуто путем введения в асфальтобетон добавки регранулята полимерных этилен-пропилена, образующего совместно с битумом смешанную интерполимерную структуру вяжущего с взаимопроникающими решетками полимерной добавки и битума и способствующего формированию в асфальтобетоне упрочненной армированной структуры.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 6

ПОЛИМЕРНО-ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННЫЙ АСФАЛЬТОБЕТОН И ЕГО СВОЙСТВА

Полимерно-дисперсно- армированный асфальтобетон получают введением небольшого количества регранулята полимерных этилен-пропилена – ППД в составе асфальтобетонной смеси. При этом ППД оказывает на асфальтобетон двойное действие. С одной стороны, более низкоплавкая полиэтиленовая составляющая (температура плавления полиэтилена 120-1300 С), растворяясь в битуме, выступает в роли полимерной добавки. С другой стороны, полипропиленовая составляющая ППД в этих условиях не плавится и не растворяется, выступая в роли волокнистой армирующей добавки.

Для оценки влияния ППД на качественные показатели асфальтобетона приготавливали мелкозернистую щебеночную асфальтобетонную смесь с различным содержанием исследуемой полимерно-армирующей добавки (0 – 2,0 % от массы минеральных материалов). Данные пределы содержания добавки выбраны на основе проведенных исследований влияния ППД на свойства вяжущего, а также с учетом исследований ряда авторов.

Исследование свойств асфальтобетона в зависимости от количественного содержания полимерно-армирующей добавки проводили на образцах приготовленного в лабораторных условиях щебеночного асфальтобетона типа Б с содержанием щебня от 40% до 50% (в подобранном составе - 46% щебня). Данный тип асфальтобетона является наиболее сдвигоустойчивым и водостойким для климатических условий страны. Таким образом, при положительном эффекте добавок ППД в асфальтобетоне типа Б будут получены асфальтобетонные смеси, обладающие наиболее высокими эксплуатационными показателями по сравнению со всеми другими используемыми в настоящее время типами асфальтобетонных смесей.

Добавку ППД вводили на разогретый минеральный материал при температуре 1700 °С, перемешивали в течение 20 – 30 сек до расплавления полиэтиленовой составляющей ППД на поверхности минерального материала.

Результаты проведенных испытаний указывают на неоднозначное влияние различного количества добавки на физико-механические свойства асфальтобетона.

Прочность асфальтобетона на растяжение при 0 °С, характеризующая стойкость асфальтобетона к трещинообразованию в зимний период, при увеличении количества добавки сначала повышается, затем снижается. Повышение прочности асфальтобетона можно объяснить двумя факторами: повышением деформативности образующегося вяжущего за счет растворения в битуме этиленовой составляющей добавки, что подтверждено исследованиями) и способностью полипропиленовых волокон воспринимать значительную долю приложенных растягивающих напряжений. Снижение же прочности асфальтобетона обусловлено изменением его поровых характеристик при введении армирующих добавок. Установлено, что с увеличением количества ППД повышается как остаточная пористость асфальтобетона, так и пористость минерального остова.

Очевидно, что при уплотнении асфальтобетонной смеси эластичные нерастворенные полипропиленовые частицы деформируются в межзерновом пространстве, а после снятия нагрузки стремятся принять первоначальную форму, раздвигая тем самым минеральный остов асфальтобетона. Повышение пористости, в свою очередь, ведет к снижению показателей прочности асфальтобетона на растяжение.

Таким образом, характер зависимости прочности асфальтобетона на растяжение от содержания ППД определяется величинами противоположно действующих эффектов – полимерного армирования и разуплотнения структуры материала. При незначительном количестве вводимой добавки 0,25 – 0,75 % преобладает эффект армирующего влияния, дальнейшее увеличение добавки приводит к преобладанию разуплотняющего воздействия на структуру асфальтобетона. Введение добавки ППД в количестве 0,5 – 0,75 % в 1,3 раза повышает прочность асфальтобетона на растяжение.

Показатель водонасыщения асфальтобетона при увеличении содержания полимерно-армирующей добавки до 1,0% монотонно убывает и остается на этом уровне при дальнейшем увеличении содержания добавки. Снижение водонасыщения асфальтобетона объясняется более прочным взаимодействием битума с каменным материалом на поверхности зерен, так как предварительно на разогретый каменный материал вводится исследуемая добавка ППД. Этиленовая составляющая добавки, расплавляясь на поверхности каменного материала, обволакивает его тонкой клейкой полимерной пленкой. При последующем введении в смесь горячего битума на поверхности каменного материала об-

разуется прочная битумо-полимерная пленка, препятствующая прониканию влаги.

Коэффициент водостойкости, характеризующий коррозионную устойчивость асфальтобетона, с увеличением содержания ППД монотонно возрастает, достигая значения 0,94 при содержании добавки 0,5%. Увеличение коэффициента водостойкости связано со снижением водонасыщения асфальтобетона. Однако дальнейшее увеличение добавки свыше 0,75% приводит к некоторому снижению коэффициента водостойкости, что связано с проявлением разуплотняющего действия добавки.

Наиболее важное значение для автомобильных дорог, эксплуатируемых в условиях Юга России, имеет сдвигоустойчивость асфальтобетона. Анализ результатов испытания полимерно-армированного асфальтобетона при повышенных температурах показал значительное увеличение сдвигоустойчивости и теплоустойкости данного асфальтобетона по сравнению с обычным асфальтобетоном.

Преимущество асфальтобетона с исследуемой добавкой РПЭП также подтверждается исследованиями температурной устойчивости. Известно, что наиболее существенным недостатком асфальтобетонных смесей является значительное снижение прочностных показателей с увеличением температуры эксплуатации. Традиционные асфальтобетонные смеси имеют повышенную жесткость (прочность) при пониженных температурах, что способствует трещинообразованию на дорожных покрытиях, и низкие прочностные показатели при высоких летних температурах, что способствует образованию сдвиговых деформаций и колеи. На рис.3.20 представлена температурная зависимость прочности асфальтобетона на сжатие. Кривая, соответствующая асфальтобетону без добавки, имеет значительный наклон и резкое падение прочности. При отрицательных температурах прочность асфальтобетона с добавкой ниже прочности асфальтобетона с добавкой ниже прочности асфальтобетона без добавки на 15-20%, а при высоких температурах (+70 С) выше на 25-40%.

Таким образом, исследуемая полимерно-армирующая добавка оказывает комплексное воздействие на асфальтобетон, обеспечивая высокую деформативную способность при отрицательных температурах, высокую сдвигоустойчивость при летних эксплуатационных температурах и повышение модуля упругости - основного расчетного параметра конструирования дорожных одежд при строительстве и реконструкции автомобильных дорог.