

МАКАРОВ ДМИТРИЙ БОРИСОВИЧ

**БИТУМНЫЕ ЭМУЛЬСИИ ДОРОЖНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ АНИОНАКТИВНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ**

Специальность 05.23.05 - «Строительные материалы и изделия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2003

Диссертация выполнена на кафедре технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанской государственной архитектурно-строительной академии

Научный руководитель: - кандидат технических наук, доцент
А.В. Мурафа

Научный консультант - доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ и РТ
В.Г. Хозин

Официальные оппоненты: - член-корр. РААСН,
доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ
Р.З. Рахимов

- кандидат технических наук, профессор
Ю.С. Кузнецов

Ведущая организация: - Проектное ремонтно-строительное
объединение «Татавтодор»

Защита состоится 24.12.2003 в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета К 064.77.01. в ауд. В-209 Казанской государственной архитектурно-строительной академии по адресу:

420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанской государственной архитектурно-строительной академии.

Автореферат разослан Ши&се,Мл АW7.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



А.М.Сулейманов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Дорожное строительство является одной из самых востребованных отраслей народного хозяйства России. Ежегодно для строительства новых и ремонта существующих покрытий дорог потребляется огромный объем материалов, ведущее место среди которых занимают асфальтобетоны на битумных вяжущих. Классическая технология устройства покрытий из горячих асфальтобетонных смесей (АБС) энергоемка, экологически не безупречна. В этом плане значительную актуальность приобретает в последние годы «холодная» технология устройства дорожных одежд и их поверхностная обработка, основанные на применении битумных эмульсий (БЭ), получаемых путем диспергирования битума в воде с помощью эмульгаторов.

Применение БЭ для этих целей имеет следующие преимущества:

- сокращается расход вяжущего на 20-40%;
- продлевается дорожно-строительный сезон;
- обеспечивается хорошее смачивание и адгезия битума даже к влажным заполнителям (минеральным материалам);
- сокращаются энергозатраты в результате применения «холодной» технологии;
- не наносится вред окружающей среде,

Для приготовления БЭ применяют в основном два типа эмульгаторов: катион- и анионоактивные. На Западе широкое применение нашли катионоактивные эмульсии, хорошо взаимодействующие с кислыми породами, однако для большинства регионов России, в частности, Татарстана более эффективными могут быть анионоактивные битумные эмульсии, т.к. они, в отличие от первых, хорошо совместимы с карбонатными минеральными порошками и щебнем из основных пород. Немаловажным фактором является возможность модификации анионоактивных битумных эмульсий отечественными синтетическими латексами.

Однако высокая стоимость и дефицитность промышленных ПАВ - эмульгаторов побуждает к поиску крупнотоннажных отходов органической химии, способных выполнять таковые функции. Существенным мотивом для этого является и экологический аспект. Предварительный анализ отходов предприятий органической химии города Казани показал, что такие ПАВ могут быть получены из технологических отходов производства моющих средств АО «Нэфис», а именно - из отходов переработки хлопкового масла (ОПХМ) и флотогудрона (ФГ). Исходя из состава и молекулярного строения этих продуктов (кубовых остатков дистилляции высших жирных кислот), мы заключили, что их можно рассматривать как сырье для получения потенциально эффективных анионоактивных эмульгаторов.

Цель работы: разработка битумных эмульсий на основе новых анионоактивных эмульгаторов сложного состава, полученных из

промышленных отходов, для производства эффективных дорожно-строительных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обосновать требования к составу и свойствам эффективных эмульгаторов для производства тонкодисперсных битумных эмульсий и экспериментально определить возможности новых анионоактивных ПАВ сложного состава, полученных из ОПХМ и ФГ.

2. Определить оптимальные условия получения битумно-водных эмульсий на основе анионоактивных ПАВ различного типа и разработать технологическую схему их производства.

3. Изучить структуру и основные технологические свойства битумных эмульсий и оптимизировать их рецептуры. Разработать технические условия на анионоактивную битумную эмульсию.

4. Осуществить модификацию БЭ промышленным синтетическим латексом, оптимизировать состав битумно-латексных эмульсий и изучить их свойства.

5. Оценить свойства битума, как вяжущего, выделенного из разработанных эмульсий.

6. Разработать оптимальные составы «холодного» асфальтобетона на основе новых БЭ и изучить их основные свойства.

7. Выявить эффективность применения новых БЭ для модификации дорожных цементных бетонов.

Научная новизна работы:

- Созданы тонкодисперсные устойчивые битумно-водные эмульсии на основе смесевых анионоактивных эмульгаторов, полученных из промышленных отходов органической химии (кубовых остатков дистилляции жирных кислот).

- Методом оптической микроскопии установлено, что разработанные битумные эмульсии обладают полидисперсной структурой с размером частиц битума от 1 до 20 мкм. Реологическими исследованиями выявлена область агрегативной устойчивости БЭ при динамическом воздействии.

- Показано, что модификация БЭ латексом СКС 65-ГП позволяет получить на их основе битумно-полимерные композиции дисперсной структуры с высокими эксплуатационными показателями.

Практическая значимость.

- Разработаны оптимальные составы и технология получения БЭ анионоактивного типа на основе промышленных отходов ОПХМ и ФГ. Разработана технологическая схема промышленного производства БЭ анионоактивного типа.

- Разработан проект Технических условий на анионоактивную битумную эмульсию; получен патент на изобретение № 2185878 «Битумная эмульсия».

- Осуществлена модификация БЭ синтетическим латексом (СКС-65ГП). Впервые получен «холодный» асфальтобетон на основе новых анионоактивных БЭ и их модификации латексом. Показано, что АБС на БЭ отвечают требованиям ГОСТ на «холодный» асфальтобетон, а АБС на битумно-латексных эмульсиях отвечают требованиям ГОСТ на «холодный» и горячий асфальтобетон, ввиду повышения деформационной стабильности этого вяжущего и его адгезии к минеральной части асфальтобетона.

- Выявлена целесообразность использования новых БЭ для модификации цементных бетонов с целью улучшения их эксплуатационно-технических свойств.

Результаты диссертации внедрены в учебный процесс: подготовлены учебно-методическое пособие по приготовлению и применению битумных дорожных эмульсий и методические указания для студентов по выполнению лабораторных работ по дисциплине "Технология гидроизоляционных материалов".

Апробация работы. Основные положения работы были доложены и обсуждены на Международных, Всероссийских и Республиканских научно-технических и научно-практических конференциях: X Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», «II Кирпичниковские чтения» (Казань, 2001); III Международной научно-практической конференции-школе-семинаре молодых ученых, аспирантов и докторантов, посвященной памяти В.Г. Шухова «Современные проблемы строительного материаловедения» (Белгород, 2001); Областной 58-ой научной-технической конференции «Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды» (Самара, 2001); I Форуме молодых ученых и специалистов Республики Татарстан, IV Научной конференции молодых ученых и специалистов РТ (Казань, 2001); IX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2002); Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного дорожного строительства» (Вологда, 2002); Итоговой конференции республиканского конкурса научных работ среди студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского (Казань, 2002); Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы» (Пенза, 2002); Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003); Международной научно-практической конференции «Строительство-2003» (Ростов-на-Дону, 2003); Международной научно-технической конференции «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций» (Волгоград, 2003); ежегодных республиканских научных конференциях КазГАСА (Казань, 2000-2003 гг.).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 15 работах, в том числе в 8 статьях. Получен патент на изобретение «Битумная эмульсия» № 2185878 (зарегистрирован 27 июля 2002г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и двух приложений. Содержит 162 страницы машинописного текста, включая 15 таблиц, 68 рисунков. Список использованных источников включает 167 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., доценту Казанского государственного технологического университета Рахматуллиной А.П. за помощь при проведении экспериментальных исследований и участие в обсуждении их результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературы, посвященный проблеме качества дорожных покрытий и роли битумных эмульсий в ее решении. Отмечается, что ведущее место занимают покрытия из горячего асфальтобетона, но в последнее десятилетие альтернативным направлением становятся дорожные строительные материалы на основе битумных эмульсий, приготовление и укладка которых не требует нагрева материалов. Однако интенсивное применение их сдерживается из-за недостаточной сырьевой базы эффективных эмульгаторов, доступных и экономически выгодных, позволяющих получать БЭ с требуемым комплексом свойств.

Наиболее актуальной проблемой является создание тонкодисперсной битумной эмульсии на основе отечественных сырьевых компонентов, изучение ее структуры и свойств, возможностей использования с учетом местных климатических условий и сырьевой базы. Для производства БЭ целесообразно, в качестве эмульгаторов использовать побочные продукты и отходы химической промышленности. Нами был проведен сравнительный анализ химического состава отходов предприятий органической химии и для получения эффективных анионоактивных эмульгаторов выбраны технологические отходы АО «Нэфис» (г. Казань), которые для этих целей ранее не использовались.

Физико-химические исследования процессов эмульгирования являются теоретической основой для разработки высококачественных битумных эмульсий. Изучение закономерностей эмульгирования битумов новыми анионоактивными эмульгаторами позволит создать тонкодисперсные системы с заданными свойствами.

Исходя из того, что основными критериями при создании битумных эмульсий являются технологичность, доступность, экономичность, безвредность для человека и окружающей среды, были сформулированы цели и задачи исследования, направленного на разработку составов битумных эмульсий на основе доступного сырья.

Во второй главе описываются характеристики исследуемых объектов: битума БНД-90/130 (ГОСТ 22245-90), промышленных отходов (ОПХМ и ФГ), синтетического латекса СКС 65-ГП, используемого для модификации БЭ, а так же методы исследования и испытаний.

Для создания битумно-водных эмульсий использовались новые анионоактивные эмульгаторы, полученные из промышленных отходов органической химии, являющихся кубовыми остатками дистилляции жирных кислот, полученных из растительных масел: отход переработки хлопкового масла (ОПХМ) и флотогудрон (ФГ). Для сравнения использована олеиновая кислота, как известный ПАВ (табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики исходных ПАВ.

Свойства	ОПХМ	ФГ	Олеиновая кислота
Содержание мономерных кислот, % мае.	30	29	-
Содержание олигомерных кислот, % мае.	70	71	-
Кислотное число, мг КОН/г	110-125	60-80	185-200
Число омыления, мг КОН/г	150-165	140-150	185-200
Йодное число, г ₂ /100г	80-90	.	85-105
Водородный показатель, рН	10-11,4	10-11,4	10-11,4
Среднечисловая молекулярная масса	1130	920	282
Среднемассовая молекулярная масса	1500	1120	-
Содержание воды, % мае.	8-10	2-5	0,5
Содержание золы, % мае, не более	0,4-0,6	0,1-1	0,5
Температура застывания, °С	35-40	20-25	14-16
Температура вспышки, °С	250	250	200

Для исследования структуры и свойств анионоактивных эмульгаторов, битумных эмульсий использовались методы оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, реологический, термомеханический; стандартные методы испытаний битумных эмульсий, битумных мастик, асфальтобетона и цементного бетона.

В третьей главе исследованы свойства анионоактивных ПАВ, определены оптимальный режим, состав водного раствора эмульгатора, технология приготовления битумно-водных эмульсий и оптимальное количество эмульгаторов в них. Проведены реологические исследования анионоактивных битумно-водных эмульсий, изучена их микроструктура, осуществлена модификация битумно-водных эмульсий синтетическими латексами.

Методом ИК-спектроскопии оценивался групповой состав исследуемых ПАВ-эмульгаторов. Сравнение в ИК-спектрах осуществлялось качественно по положению и интенсивности характеристических полос поглощения. На рис.1 представлены фрагменты ИК-спектров эмульгаторов, в интервале частот от 1620 до 1880 см^{-1} характер спектров близок, оба спектра имеют полосу поглощения при 1710 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям карбонила карбоксильной группы. Это доказывает, что основой данных ПАВ являются высшие жирные кислоты. Однако, в спектре ФГ присутствует полоса поглощения в частоте 1740 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями карбонила - сложноэфирной группы, что свидетельствует о наличии в его составе моно-, ди- и триглицеридов жирных кислот. Спектр ОПХМ подобной полосы поглощения не имеет, соответственно в его составе отсутствуют глицериды. Данные показали, что ОПХМ является предпочтительным эмульгатором, поскольку в его составе нет глицеридов, омыление которых протекает более длительное время и их конверсия практически не достигает 100%.

T%

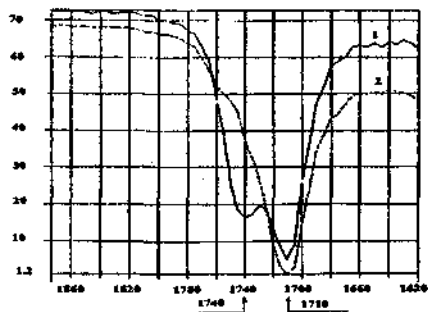


Рис.1. ИК-спектры отхода переработки хлопкового масла и флотогудрона

Кривая 1 - ФГ

Кривая 2- ОПХМ

Частота, см^{-1}

Определяющим свойством ПАВ при создании тонкодисперсных битумно-водных эмульсий является способность к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. По сравнению с известными индивидуальными ПАВ (водные растворы солей стеариновой и олеиновой кислот) соли жирных кислот ОПХМ и ФГ обладают промежуточными значениями поверхностного натяжения, что указывает на отсутствие синергизма между компонентами смеси. При этом соли стеариновой кислоты имеют наибольшее поверхностное натяжение по сравнению с изучаемыми веществами, т.е. наилучшими свойствами ПАВ, судя по снижению поверхностного натяжения, обладают олеиновая кислота, ОПХМ и ФГ.

Исследовано влияние концентрации щелочи и времени приготовления эмульгатора на однородность БВЭ. Установлены оптимальная концентрация щелочи на 1 г. эмульгатора (0,15 г.) и время приготовления водного раствора эмульгатора (3 часа при температуре 80°C). Данный режим позволяет

получить тонкодисперсные битумные эмульсии на используемых в работе анионоактивных эмульгаторах.

По итогам проведенных исследований была разработана технологическая схема производства БВЭ (рис.2), в основе которой лежит использованный нами способ комбинированного эмульгирования с учетом характеристик исследованных анионоактивных эмульгаторов. При традиционном способе эмульгирования битумов применяются в качестве эмульгаторов готовые мыла, снижающие межфазное поверхностное натяжение, при комбинированном эмульгировании жирная кислота вводится в битум, а водная фаза содержит готовые мыла.

Изучалась зависимость условной вязкости и однородности битумно-водных эмульсий (БВЭ) от концентрации в них эмульгаторов (рис.3,4). Показан экстремальный характер кривых с ОПХМ с небольшим повышением вязкости до 25 сек. при 2%-ном (комбинированный способ) и до 21 сек. при 5%-ном (традиционный способ) содержании эмульгатора. Это доказывает, что битумная эмульсия с ОПХМ, полученная комбинированным способом, более диспергирована уже при 2%-ной концентрации эмульгатора. Повышение условной вязкости при увеличении процентного содержания эмульгатора в эмульсии в случаях с олеиновой кислотой и флотогудроном объясняется сильной гидратацией мыл при содержании эмульгатора более 3%.

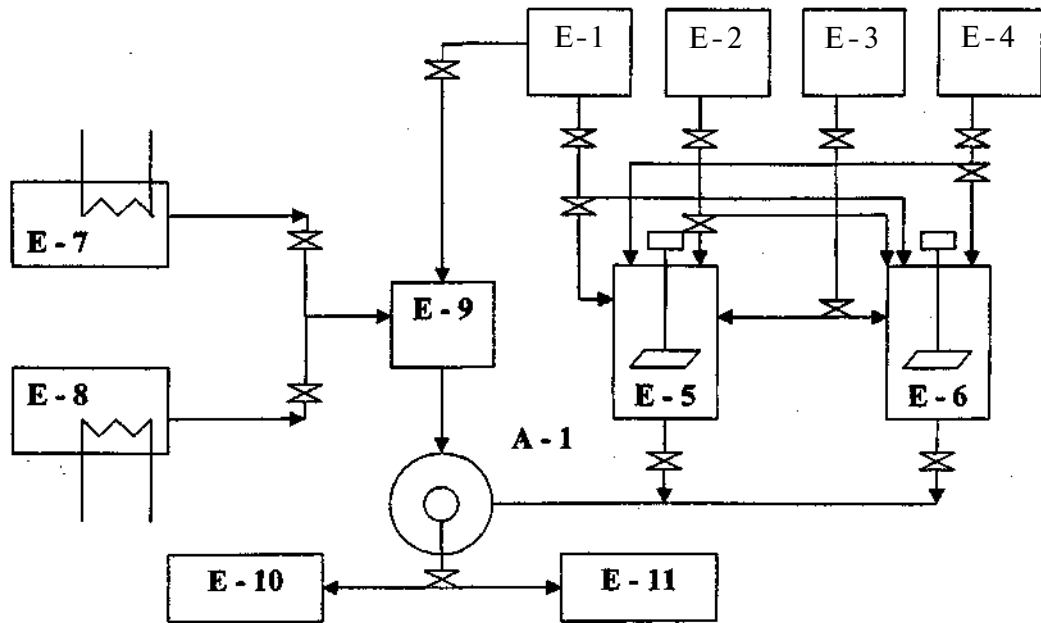


Рис.3. Зависимость условной вязкости битумно-водной эмульсии от концентрации и типа эмульгатора

Кривая 1 - БВЭ на ОПХМ комбинированный);
 Кривая 2 - БВЭ на ОПХМ (традиционный);
 Кривая 3 - БВЭ на ФГ (комбинированный);
 Кривая 4 - БВЭ на ФГ (традиционный);
 Кривая 5 - БВЭ на олеиновой кислоте (комбинированный).

При исследовании однородности БВЭ установлено, что ее зависимости от концентрации эмульгатора носят экстремальный характер с минимумами при 2% как для ОПХМ, так и для ФГ. При более 3%-ной концентрации ФГ в эмульсии наблюдается резкое снижение однородности БВЭ. Показатель однородности по абсолютным значениям выше у эмульсий на исследуемых эмульгаторах: 0,3 и 0,4% для ОПХМ и ФГ соответственно при 2%-ном содержании в БВЭ и 0,7% при содержании в БВЭ 4% олеиновой кислоты.

Принципиальная технологическая схема производства битумно-водных эмульсий комбинированным способом



Е - Емкость

Е-1 - Эмульгатор

Е-2 - NaOH

Е-3- Вода

Е-4 - Латекс

Е-5,6 — Водный раствор эмульгатора

Е-7,8 - Битум

Е-9 — Битум + эмульгатор (предварительное смешение)

Е 10,11 — Битумно-водная эмульсия

А-1 - РПАА

Рис.2

Следовательно, доля выбранного эмульгатора сокращается по сравнению с промышленным эмульгатором более чем в 2 раза.

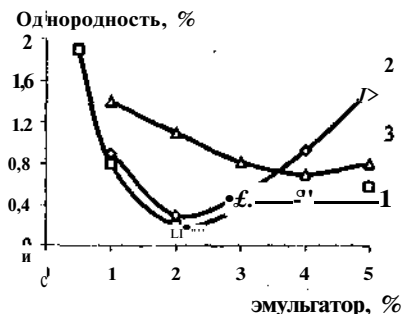


Рис.4. Зависимость суточной однородности битумно-водных эмульсий от концентрации и типа эмульгатора

Кривая 1 - БВЭ на ОПХМ;
Кривая 2 - БВЭ на ФГ;
Кривая 3 - БВЭ на олеиновой кислоте.

Изучалось изменение устойчивости эмульсии, полученной комбинированным способом, по истечении 7 и 30 суток. При 2%-ной концентрации олеиновой кислоты эмульсия по истечении 7 суток имеет устойчивость 1,6%, что значительно уступает эмульсиям, полученным на ОПХМ и ФГ той же концентрации (0,4% и 0,5% соответственно). Для эмульсии на олеиновой кислоте экстремальное значение достигается только при 4% эмульгатора и составляет 0,7%. Результаты исследования устойчивости эмульсии по истечении 30 суток подтвердили качество эмульсий, полученных на ОПХМ и ФГ. Сравнение свойств полученных эмульсий доказывает, что они являются более эффективными, чем битумные эмульсии на олеиновой кислоте.

Для оценки устойчивости эмульсий при механическом воздействии проведены реологические исследования на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М1» в диапазоне скоростей вращения ротора от 0,1 до 200 об/мин. Мерой интенсивности механического воздействия на эмульсию принят градиент скорости сдвига (от 0,35 до 710 с⁻¹). Измерение динамической вязкости эмульсии проводили при температуре 25°С.

Сравнительные кривые течения БВЭ с разными концентрациями эмульгатора от 1 до 5% ОПХМ несколько различаются, что свидетельствует об их структурных различиях (рис.5). В изученной области скоростей сдвига можно выделить область резкого снижения вязкости за счет разрушения структуры БВЭ (неньютоновское течение) и область скоростей сдвига, в которой реализуется течение с наименьшей ньютоновской вязкостью. Переходная область характеризуется критической скоростью сдвига (укрит), равной 2,3 lgy см⁻¹. Область структурной вязкости проявляется при самом низком градиенте скорости сдвига у эмульсии с 2%-ной концентрацией эмульгатора. Эмульсия с содержанием эмульгатора 1, 3, 4, 5 % начинает структурное течение при более высоких значениях $\dot{\gamma}$. Следовательно,

эмульсия с 2%-ным содержанием эмульгатора обладает расширенной областью течения, свидетельствующей об образовании более однородной, устойчивой к динамическим воздействиям структурой, $\lg \tau$

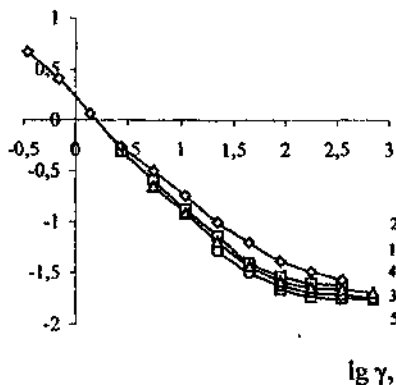


Рис.5. Зависимость вязкости битумно-водных эмульсий от скорости сдвига при температуре 25°C (по истечении 1 суток)

- Кривая 1 - БВЭ с 1 % ОПХМ
- Кривая 2 - БВЭ с 2 % ОПХМ
- Кривая 3 - БВЭ с 3 % ОПХМ
- Кривая 4 - БВЭ с 4 % ОПХМ
- Кривая 5 - БВЭ с 5 % ОПХМ

Были проведены исследования динамической вязкости битумных эмульсий по истечении 30 суток после их приготовления. При всех концентрациях эмульгатора в битумно-водных эмульсиях имеет место увеличение вязкости во всей изученной области скоростей сдвига. Изучение эффекта гистерезиса кривых течений битумных эмульсий с 2% эмульгатора показывает, что при максимальной скорости сдвига происходит разрушение структуры битумно-водных эмульсий, которая полностью восстанавливается после снятия напряжения (рис. 6). Это свидетельствует об агрегативной устойчивости данной эмульсии.

$\lg \tau$), Па с

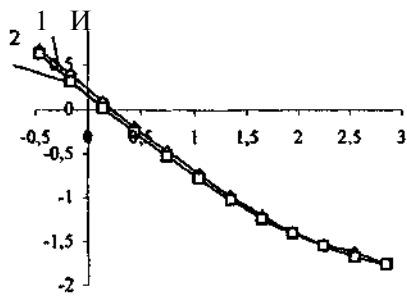


Рис.6. Кривые течения битумных эмульсий при содержании эмульгатора 2%

- Кривая 1 — прямой ход;
- Кривая 2 — обратный ход.

$\lg \gamma \cdot c^{-1}$

Одним из основных методов изучения структуры БВЭ является оптическая микроскопия. Для изучения была выбрана эмульсия с 2%-ным содержанием ОПХМ, как обладающая наиболее оптимальными свойствами. Фракционный состав битумных частиц приведен на гистограмме (рис.7).

Исследуемая эмульсия является полидисперсной системой и состоит из капелек размером от 1 до 20 мкм. При этом наибольший процент частиц составляют фракции: 2-5 мкм; 5-7 мкм; 1-2 мкм. Данное соотношение фракций наглядно свидетельствует о высокой степени структурированности изучаемой эмульсии и, как следствие, о ее седиментационной и агрегативной устойчивости.

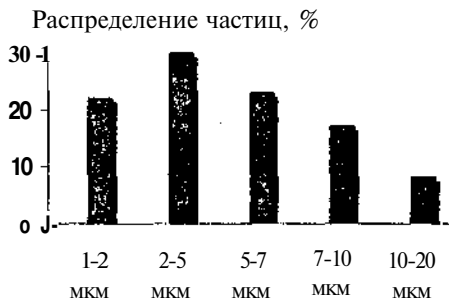


Рис.7. Гистограмма фракционного состава битумных частиц в БВЭ с 2 % содержанием ОПХМ

Введение латекса в БВЭ повышает технологические показатели БВЭ, снижая при этом их условную вязкость, и улучшая значительно сцепление вяжущего с минеральной частью. При этом однородность и устойчивость анионоактивных эмульсий не изменяется. Это объясняется тем, что дисперсная фаза латекса распределяется в дисперсионной среде битумной эмульсии. Дисперсия латекса значительно выше и не влияет на дисперсность битумной эмульсии, не изменяя указанных выше свойств.

В четвертой главе изучены структура и свойства битумных мастик, выделенных из анионоактивных битумных эмульсий. С помощью метода ИК-спектроскопии проводилась сравнительная оценка битума, выделенного из эмульсии, с исходным битумом. По всему изученному интервалу характер спектров идентичен, за исключением расхождения пиков в частоте, равной $1600 - 1560 \text{ см}^{-1}$. Наблюдается появление полосы поглощения, связанной с валентными колебаниями карбонила карбоксилатной группы. Это доказывает, что структура мастики, выделенной из эмульсии, не претерпела значительных изменений и не содержит новообразований. Поэтому данная мастика рассматривается, как аналогичная исходному битуму, а все изменения свойств объясняются наличием в мастике эмульгатора.

Определялось влияние количества эмульгатора на изменение температуры размягчения и хрупкости битумных мастик, выделенных из битумных эмульсий. Температура размягчения мастик повышается с увеличением концентрации эмульгатора, с ФГ (кривая 2) - на 24°C , с ОПХМ (кривая 1) - на 20°C и с олеиновой кислотой (кривая 3) - на 18°C . Это свидетельствует о повышении теплостойкости мастик, что существенно улучшает эксплуатационные качества вяжущего. T_{xp} в сравнении с «чистым»

битумом во всех случаях несколько повысилась на 3-4°C. Количество эмульгатора влияет и на изменение пенетрации при ОЯС и 25С/С битумных мастик. Пенетрация имеет общую тенденцию к снижению, но при 251?С эмульгаторы оказывают более существенное влияние на пенетрацию мастик в сторону повышения их жесткости. Битумные мастики на ОПХМ и ФГ являются более жесткими системами по отношению к мастике на олеиновой кислоте. Дуктильность битумных мастик снижается с увеличением концентрации эмульгатора. При этом значение эластичности возрастает прямо пропорционально падению дуктильности. По сравнению с «чистым» битумом, эластичность которого составляет 8%, наибольший показатель эластичности наблюдался у мастик на ОПХМ и ФГ - до 40%, на олеиновой кислоте до 20%. Таким образом, с увеличением концентрации исследуемых эмульгаторов в битумных мастиках повышаются теплостойкость, твердость и эластичность последних.

Структурные изменения в битумных мастиках, выделенных из битумно-полимерных эмульсий, были исследованы с помощью оптической микроскопии. В модифицированной битумной мастике наблюдается распределение полимера латекса по всему объему битума в виде отдельных не связанных между собой частиц. Причем, с увеличением концентрации полимера до 10-15% происходит укрупнение и удлинение формы частиц модификатора.

Исследовано влияние введенных в эмульсию различных концентраций латекса на свойства полученных на ее основе битумно-полимерных мастик. Установлено, что полимер приводит к повышению температуры размягчения и снижению температуры хрупкости у всех видов мастик, причем прямо пропорционально концентрации полимера. Модификация полимером битумных мастик влияет и на показатель пенетрации. С увеличением концентрации полимера в битуме жесткость его повышается, снижая значения P_0 и P_{25} . Значение эластичности с увеличением концентрации полимера существенно возрастает - на 27% мастик с флотогудроном, на 25% - с ОПХМ и на 20% - с олеиновой кислотой.

Термомеханический метод позволил оценить деформационную чувствительность модифицированных битумных мастик к температуре. Высокоэластичная деформация композиций практически не обнаруживается в чистом битуме и битумных мастиках. Те же битумные мастики, модифицированные 15% полимера, имеют четкую область высокоэластичной деформации. Наличие в битумной мастике модифицирующей добавки изменяет наклон термомеханических кривых в область более низких значений деформаций, что свидетельствует о возрастающем сопротивлении прилагаемой нагрузке, т.е. проявлении высокоэластичных свойств и о снижении температурной чувствительности. Влияние добавок на температуру стеклования показано на гистограмме (рис.8). У модифицированных полимером битумных мастик наблюдается существенное снижение

температуры стеклования: в 2 раза с ОПХМ; в 2,3 раза с ФГ и в 2,5 раза с олеиновой кислотой. Модификация битумных эмульсий латексами приводит к значительному снижению температуры стеклования битумных композиций на их основе, что свидетельствует об улучшении деформативности модифицированных вяжущих при отрицательной температуре.

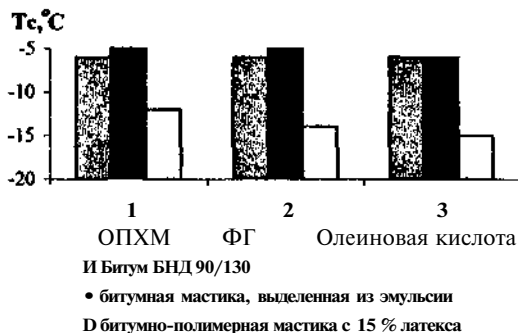


Рис.8. Зависимость температуры стеклования от состава битумных композиций

Таким образом, введение латекса в битумно-водную эмульсию существенно улучшает основные свойства битумных мастик: теплостойкость, эластичность, морозостойкость.

В пятой главе описано практическое применение разработанных битумно-водных эмульсий: исследованы свойства асфальтобетона и модифицированных цементных бетонов.

Была получена асфальтобетонная смесь на битумно-водной эмульсии с 2% ОПХМ и на битумно-латексной эмульсии с различным содержанием в составе латекса 2,5; 5; 7,5; 10% (табл.2). Модификация БВЭ латексом позволяет намного улучшить физико-механические показатели АБС. Так, после прогрева образцов при температуре 60°C в течение 10 часов прочность R_{20} повышается на 65%, R_{50} - на 40%, водопоглощение и набухание снижаются. Разработанные АБС на битумно-латексных эмульсиях отвечают требованиям ГОСТ не только для холодной АБС, но и для горячей, в то время как асфальто-бетонная смесь на БВЭ отвечает требованиям ГОСТ только для холодной АБС. Повышение физико-механических показателей объясняется тем, что введение латекса в БВЭ повышает адгезионную прочность к минеральной части АБС, состоящей как из основных, так и кислых пород. На рисунке 9 наглядно представлена зависимость изменения прочности при сжатии асфальтобетонных образцов от температуры на битумном и битум-полимерном вяжущем. С повышением температуры интенсивность снижения прочности на битумном вяжущем гораздо выше, чем на битум-полимерном, что свидетельствует о меньшей температурной чувствительности битум-полимерного вяжущего.

Таблица 2. Испытания асфальтобетонной смеси

Состав	Объемный вес, гр/см ³	W, %	W _д , %	Набухание, %	Пределы прочности на сжатие, МПа				K ^в	K _д ^в
					R ₀	R ₂₀	R ^в ₂₀	R ₅₀		
Показатели свойств асфальтобетона до прогрева										
Минеральная часть - 100% Битумно-водная эмульсия — 12%	2,4	7,5	10,8	2,8	4,1	1,7	1,1	0,6	0,7	0,65
ГОСТ 9128-97 (для холодного АБ)	-	5-9	-	-	-	1,2	0,8	-	>0,67	-
Показатели свойств асфальтобетона после прогрева при температуре 60 °С в течение 10 часов										
Минеральная часть— 100% Битумно-водная эмульсия - 12%	2,43	2,4	4,1	0,6	3,6	2,2	1,86	0,8	0,85	0,80
Минеральная часть — 100% Битумно-латексная эмульсия - 12% (СКС65-ГП-2,5%)	2,45	2,2	3,8	0,3	3,25	232	2,02	0,99	0,87	0,82
Минеральная часть - 100% Битумно-латексная эмульсия — 12% (СКС65-ГП-5%)	2,46	2,1	3,6	0,2	2,96	2,4	2,18	1,2	0,91	0,85
Минеральная часть - 100% Битумно-латексная эмульсия - 12% (СКС65-ГП-7,5%)	2,48	2,1	3,4	0,1	2,84	2,47	2,3	131	0,93	0,87
Минеральная часть- 100% Битумно-латексная эмульсия - 12% (СКС65-ГП-10%)	2,5	2,0	3,5	0,1	2,71	2,59	2,41	136	0,93	0,88
ГОСТ 9128-97 (для холодного АБ)	-	5-9	-	-	-	1,5	1,2	-	>0,8	-
ГОСТ 9128-97 (для горячего АБ)	-	2-5	-	-	<12	>2,2	-	>1,0	>0,85	>0,75

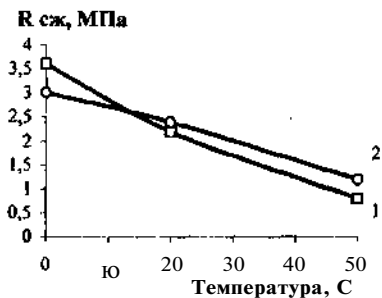


Рис.9. Зависимость прочности при сжатии асфальтобетонных образцов от температуры

Кривая 1 - прочность на сжатие асфальтобетона;
Кривая 2 - прочность на сжатие асфальтобетона, модифицированного 5 % латекса.

Одной из областей применения БВЭ является модификация эмульсией цементного бетона. Предварительно для определения оптимального содержания битумной эмульсии было изучено изменение прочности и времени твердения цементного камня в зависимости от процентного содержания эмульсии (рис.10). В начальный период твердения прочность немодифицированного цементного камня выше, однако, со временем прочность модифицированного цементного камня возрастает и достигает наибольшего значения, как показано, через 6 месяцев, особенно в случае с ОПХМ. При увеличении концентрации эмульсии более 2,5% в цементном камне показатели прочности уступают прочности немодифицированного цементного камня.

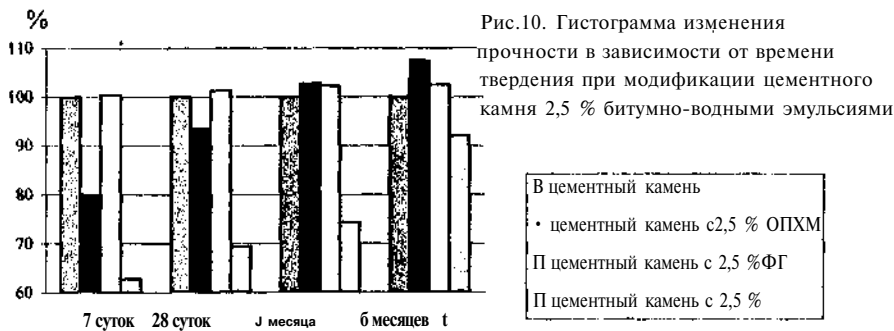


Рис.10. Гистограмма изменения прочности в зависимости от времени твердения при модификации цементного камня 2,5 % битумно-водными эмульсиями

В цементный камень
• цементный камень с 2,5 % ОПХМ
□ цементный камень с 2,5 % ФГ
▨ цементный камень с 2,5 %

Модификацию цементного бетона битумными эмульсиями с ОПХМ осуществляли в количестве 0,5-8% (табл.3). Водотвердое отношение бетонной смеси снижается по мере увеличения концентрации битумной эмульсии (с 0,535 до 0,495), что объясняется активным влиянием битумной эмульсии на границе цемента и заполнителя. Зависимость прочности при сжатии мелкозернистого цементного бетона от концентрации битумной эмульсии прослеживалась по истечении 7 и 28 суток в условиях нормального

Таблица 3. Основные свойства мелкозернистого цементного бетона, модифицированного битумными эмульсиями

Составы	В/Т	Прочность при сжатии, МПа		Водопоглощение %		Истираемость, г/см	Растяжение при раскал-ии, кг/см	Усадка, %	
		7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.			14 сут	28 сут
Мелкозернистый бетон	0,535	173	21,2	4,0	7,6	0,51	16,8	3,4	4,2
Мелкозернистый бетон с добавлением 0,5 % БВЭ (от массы цемента)	0,530	13,8	25,8	3,5	6,5	0,47	17,6	2,5	3,6
Мелкозернистый бетон с добавлением 1 % БВЭ	0,525	14	23	3,3	6,0	0,43	17,45	2,3	3,2
Мелкозернистый бетон с добавлением 2 % БВЭ	0,52	13,8	20,5	3,1	5,4	0,4	17,3	2,1	3,0
Мелкозернистый бетон с добавлением 4 % БВЭ	0,51	13,3	19,3	3,0	4,9	0,38	17,1	1,9	2,6
Мелкозернистый бетон с добавлением 8 % БВЭ	0,495	12	19	2,8	4,2	0,35	17	1,7	2,2

твердения. Прочность бетона в возрасте 7 суток с увеличением концентрации эмульсии снижается, а в возрасте 28 суток наблюдается возрастание прочности с 21,2 до 25,8 МПа при 0,5%-ной концентрации эмульсии с последующим снижением прочности до 19 МПа при 8%-ной концентрации БЭ. Полученные результаты полностью коррелируют с данными гистограмм. Прочность мелкозернистого цементного бетона на растяжение при раскалывании при 0,5%-ном содержании битумной эмульсии в нем возросла, что свидетельствует о повышении деформативности полученного бетона. С увеличением до 8%-ного содержания битумной эмульсии в бетоне показатели водопоглощения, истираемости и усадки сокращаются соответственно на 45%, 30% и 27 %, что приводит к повышению морозостойкости и долговечности цементного бетона.

Проведенные исследования доказали обоснованность использования битумно-водных эмульсий, модифицированных синтетическим латексом, для «холодных» асфальтобетонных смесей. Определена оптимальная концентрация латекса в эмульсии (5%), позволяющая получить асфальтобетон, отвечающий требованиям не только «холодного», но и горячего АБ. Модификация цементных бетонов, осуществляемая путем введения в бетонную смесь различных концентраций анионоактивных битумно-водных эмульсий, повышает технологические свойства бетонной смеси, эксплуатационные свойства отвердевшего бетона. По результатам проведенных исследований получен патент на изобретение «Битумная эмульсия» № 2185878, зарегистрирован 27 июля 2002г.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые для получения битумных эмульсий (БЭ) использованы промышленные отходы переработки хлопкового масла и флотогудрон, после реакции омыления которых были получены натриевые соли жирных кислот, являющиеся эффективными анионоактивными эмульгаторами битума в воде. Отработан оптимальный режим комбинированного способа приготовления тонкодисперсных БЭ, определена оптимальная концентрация эмульгаторов в эмульсиях (2%), имеющих $pH=11$; показаны их преимущества перед промышленными эмульгаторами. Разработан проект Технических условий на анионоактивную битумную эмульсию; получен патент на изобретение №2185878 «Битумная эмульсия».

2. Реологические исследования БЭ в ротационном вискозиметре по методике релаксации напряжения сдвига выявили закономерности влияния концентрации эмульгатора на структурные различия эмульсий. Показано, что эмульсия с оптимальным содержанием эмульгатора (2%) обладает расширенной областью течения (диапазон скоростей сдвига от $-0,5 I_{gy}, c^{-1}$ до $3 I_{gy}, c^{-1}$), свидетельствующей об образовании устойчивой к динамическим воздействиям тонкодисперсной битумной эмульсии.

3. Осуществлена модификация новых анионоактивных БЭ синтетическим латексом СКС 65-ГП (рН=8) путем их смешения с целью последующего получения битум-полимерного вяжущего после распада водных дисперсий. Установлена хорошая совместимость латекса в БЭ, который снижает ее вязкость при сохранении дисперсности и устойчивости.

4. Методами ИК-спектроскопии, оптической микроскопии исследованы структура и свойства битума, выделенного из эмульсий (исходного и модифицированных); установлено, что структура битума, выделенного из эмульсии, близка к структуре исходного. Однако присутствие в нем эмульгатора (4%), хотя и незначительно, изменяет свойства битумного вяжущего в положительную сторону: увеличивается его теплостойкость и эластичность.

5. Обнаружено, что структура битумно-полимерной мастики, выделенной из модифицированной битумной эмульсии, представляет собой двухфазную систему, в которой тонкие частицы каучука равномерно распределены в объеме битума. Показано, что наличие в битуме полимера увеличивает его теплостойкость, твердость, эластичность и морозостойкость, а также прочность сцепления с поверхностью минерального материала.

6. Показана эффективность использования разработанных битумно-водных эмульсий и их модификаций латексами в качестве вяжущего для холодного асфальтобетона (АБ). Установлено, что ведение латекса существенно улучшает технологические и эксплуатационные свойства холодного АБ, который не уступает асфальтобетону, полученному по горячей технологии.

7. Модификация цементных бетонов добавками битумных эмульсий (от 0,5 до 8 % от массы цемента) приводит к существенному изменению их свойств: повышению подвижности (или снижению В/Ц равноподвижных бетонных смесей), повышению прочности, водостойкости, износостойкости и морозостойкости отвердевшего бетона.

8. Установлено, что битумные эмульсии на ОПХМ существенно влияют на интенсивность твердения цементных бетонов, замедляя процесс гидратации в нормативные сроки (7 и 28 суток), однако в последующие месяцы набор прочности интенсифицируется и превышает таковую у контрольных образцов. БЭ на эмульгаторе из флотогудрона практически не влияет на скорость твердения цементного бетона, хотя и несколько повышает его прочность.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Рахматулина А.П., Хозин В.Г. Проблема получения водных дисперсий на основе битум-полимерных композиций// Десятая Междунар. конф. студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных

соединений», вторые Кирпичниковские чтения: Тезисы докладов.- Казань, 2001, С.93-94.

2. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Новые битумно-водные эмульсии на анионных эмульгаторах// III Международно-практическая конференция-школа-семинар молодых ученых, аспирантов и докторантов, посвященная памяти В.Г. Шухова «Современные проблемы строительного материаловедения»: Материалы докладов. Часть 1.- Белгород, 2001.- С.71-75.

3. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Способ улучшения структуры и свойств водно-битумных асбестовых мастик// Тезисы докладов областной 58-й научно-технической конференции «Исследования в области архитектуры, строительства и охраны окружающей среды», 9-13 апреля 2001г.- Самара, 2001.- С.34-36.

4. Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Проблема получения водных дисперсий битума// 53-х конференция КГАСА, 3-5 апреля 2001г.- Казань 2001.-С.70-71.

5. Макаров Д.Б., Фассаев М.Ф., Галиуллин И.И., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Строительные материалы с использованием новых битумно-водных эмульсий// I Форум молодых ученых и специалистов Республики Татарстан, IV Научная конференция молодых ученых и специалистов РТ.- Казань, 2001.-СП 1-112.

6. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Битумно-водные эмульсии и строительные материалы на их основе// Композиционные строительные материалы. Теория и практика: Сб. науч. трудов Международ. науч.-техн. конф., 21-22 марта 2002г./ Пензенская гос. Архитектурно-строительная академия.- Пенза, 2002.- С. 238-241.

7. Нагуманова Э.И., Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Рахматулина А.П., Хозин В.Г. Динамическая устойчивость битумно-водных эмульсий// Структура и динамика молекулярных систем: Сб. науч. трудов IX Всерос. конф. «Яльчик 2002», 24-29 июня 2002г.- Яльчик, 2002.- С.44-48.

8. Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Хозин В.Г. Исследование свойств асфальтобетона, полученного на новых анионоактивных битумных эмульсиях// Актуальные проблемы современного дорожного строительства: Сб. науч. трудов Всерос. науч.-практ. конф., 2-5 октября 2002г./ Вологодский гос. технич. ун-т.- Вологда, 2002.- С.67-68.

9. Макаров Д.Б. Разработка и исследование битумно-водных эмульсий строительного назначения с использованием новых анионоактивных эмульгаторов// Республиканский конкурс научных работ среди студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского: Сб. тезисов итоговой конф. Т.1/ Казан, гос. ун-т им. В.И. Ульянова-Ленина. - Казань, 2002.-С. 216-217.

10. Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Сравнительная оценка способов получения битумно-водных эмульсий и их свойств// 54-х конференция КГАСА, 3-5 апреля 2002г.- Казань 2002.- С.52-53.

11. Мурафа А.В., Хозин В.Г., Макаров Д.Б., Рахматуллина А.П. Комбинированное эмульгирование - эффективный способ получения новых анионоактивных битумно-водных эмульсий// Известия Казанской гос. архитектурно-строительной академии.- 2003.- №1.- С. 65-67.

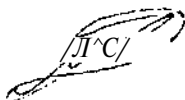
12. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Рахматуллина А.П., Хозин В.Г. Новые анионоактивные битумные эмульсии и их модификация синтетическим латексом//Материалы юбилейной науч.-метод. конференции «III Кирпичниковские чтения», 25-28 марта 2003 года, г.Казань/Казан.гос.технологич.ун-т.-Казань,2003.-С.356-357.

13. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Разработка и исследование анионоактивных битумных эмульсий и применение их в строительстве//Строительство-2003: Материалы Между нар. науч.-практ. конференции/Ростов.гос.строительный ун-т.- Ростов-на-Дону, 2003.- С.115-116.

14. Макаров Д.Б., Мурафа А.В., Рахматуллина А.П., Хозин В.Г. Битумные эмульсии на новых анионоактивных эмульгаторах, являющихся отходами местной промышленности/ЯП Международная научно-техническая конференция «Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций».- Волгоград, 2003.- С.106-107.

15. Битумная эмульсия: Патент на изобретение №2185878, 27 июля 2002 года / Патентообладатели: Хозин В.Г., Макаров Д.Б. // Изобретения: Бюллетень.- 2002.- № 21.- С.277-281.

Соискатель

Handwritten signature of D.B. Makarov in black ink, featuring stylized initials and a flourish.

Д.Б.Макаров