

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

*Коротков А.В., начальник управления разработки технологий и контроля качества
ООО «Газпромнефть – битумные материалы»*

Высоцкая М.А., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА МИНЕРАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ И ЭМУЛЬГАТОРА В СОСТАВЕ ВОДНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ БИТУМНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ

roruri@rambler.ru

В работе представлена методика подбора состава устойчивых битумных эмульсий, основанная на прогнозировании совместимости ПАВ в составе водной фазы и минерального заполнителя. Предлагается на стадии изучения водной фазы подбирать эффективную концентрацию эмульгатора. Оптимальность концентраций ПАВ оценивалась по показателям краевого угла смачивания. Для обоснованности предполагаемого результата эксперимент проводился на серии водных фаз с различными концентрациями эмульгатора. Показано, что совместимость минеральной подложки и ее природа оказывает существенное влияние на состав эмульсий. Итогом работы явилось подтверждение теории по получению устойчивых к распаду битумных эмульсий.

***Ключевые слова:** эмульгатор, водная фаза, битумная эмульсия, краевой угол смачивания, минеральная подложка.*

Введение. В дорожно-строительном сегменте, наиболее распространенными являются битумные эмульсии, которые, чаще всего, относятся к типу эмульсий масло-в-воде, когда битум диспергируется в водной фазе [1]. Для обеспечения этого процесса необходимо уравнивать поверхностное натяжение обеих фаз – битума и воды, т.е. понизить его на границе раздела фаз. Для этого в воду вводится определенное количество эмульгатора (ПАВ). Образуется так называемая водная фаза.

Эмульгатор состоит из длинной углеводородной цепи, которая заканчивается анионной или катионной функциональной группой. Парафиновая часть (углеводородная цепь) иона эмульгатора ориентируется относительно поверхности битумной капли, в результате чего углеводородная цепь прочно связывается с битумом. Ионная часть при этом расположена у поверхности капли. В результате капли становятся электрически заряженными – положительный заряд для катионных и отрицательный заряд для анионных эмульсий. Молекулы эмульгатора имеют неполярную часть, обладающую большим сродством по отношению к битуму, благодаря чему они, как бы, вкалываются в битумные капли [2].

Получение устойчивой эмульсии возможно только в том случае, когда на поверхности всех капелек эмульсии образуется стабилизирующая

адсорбционная пленка, механически препятствующая агрегированию и коалесценции капелек битума.

В свою очередь, получение эффективной эмульсионно-минеральной смеси с устойчивой к отслаиванию водой битумной пленки возможно при совместимости эмульгатора с минеральной подложкой. Битумные эмульсии нашли широкое применение в современных эффективных технологиях дорожного строительства [1–4].

Методика. В связи с этим, в представленной работе, была апробирована методика прогнозирования совместимости минерального заполнителя и ПАВ, в составе водной фазы, используемого для эмульгирования битума. Критерием, характеризующим оптимальные концентрации эмульгаторов в водной фазе, и совместимость с каменным материалом, был принят показатель краевого угла смачивания.

Эксперимент выполнялся на катионных эмульгаторах одного из ведущих производителей AkzoNobel: REDICOTE E-11 и REDICOTE EM-44. Добавки для исследования подбирались таким образом, чтобы механизм их действия на эмульсию отличался друг от друга. В соответствии со спецификацией производителя на продукцию, REDICOTE EM-44 – это эффективный жидкий эмульгатор для катионных битумных эмульсий с быстрой и

средней скоростью распада; который также действует в качестве адгезионной добавки. Рекомендуемая концентрация для быстрораспадающихся эмульсий 0,12–0,25 %, для среднераспадающихся 0,25–0,6 %. REDICOTE E-11 – позволяет получать катионные битумные эмульсии с медленной скоростью распада, при его содержании в водной фазе 0,6–1,5 %. Основу при производстве добавок REDICOTE составляют полиамины [1, 3]. А также два вида подложек: красный гранит и белый мрамор.

Выбор типа подложек объясняется тем, что они по своим химическим свойствам

диаметрально противоположны. Гранит относится к кислым породам, а мрамор – к основным. В связи с этим, можно предположить, что проявление свойств водной фазы при контакте с этими минеральными материалами будет различным. Подложки используемых горных пород предварительно были подготовлены: распилены на пластины, вымыты, высушены, отшлифованы, после чего еще раз вымыты и высушены.

Постановка эксперимента осуществлялась на обширной серии водных фаз. Состав и свойства водных фаз, приготовленных для исследования, представлены в табл. 1.

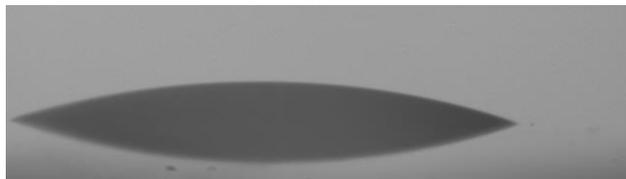
Таблица 1

Составы и свойства водной фазы

Вид эмульгатора							
REDICOTE E-11				REDICOTEEM-44			
№ состава	содержание, %		РН водной фазы	№ состава	содержание, %		РН водной фазы
	эмульгатор	кислота			эмульгатор	кислота	
1	0,15	0,07	2,21	9	0,10	0,13	2,08
2	0,20	0,07	2,19	10	0,15	0,16	2,08
3	0,25	0,08	2,14	11	0,25	0,20	2,05
4	0,60	0,10	2,04	12	0,30	0,21	2,07
5	0,80	0,08	2,16	13	0,40	0,48 H ₃ PO ₄	2,05
6	1,01	0,08	2,15	14	0,50	0,60 H ₃ PO ₄	2
7	1,30	0,08	2,10	15	0,60	0,69 H ₃ PO ₄	1,9
8	1,51	0,09	2,19	16	0,80	0,91 H ₃ PO ₄	1,93

Для изучения краевого угла смачивания использовался метод «растекающейся капли» [5, 6]. Изображения капли (рис. 1) получали при помощи цифровой фотокамеры. Расчет значений угла смачивания проводили с использованием измеренных высоты и ширины капли [3].

а



Предлагаемый метод основан на изучении динамики изменения свойств водной фазы и поверхности раздела «водная фаза – минеральная подложка» при изменении в ней концентрации ПАВ.

б

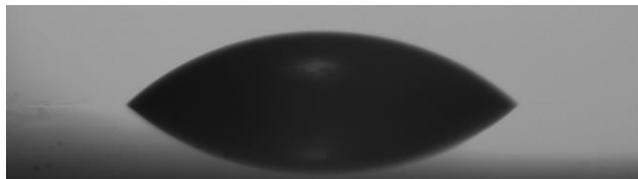


Рис. 1. Форма капли водной фазы с эмульгатором REDICOTE EM-44 на подложке из (а) мрамора, (б) гранита

Краевой угол смачивания является характеристикой гидрофильности или гидрофобности используемой для эксперимента поверхности, а также служит характеристикой адсорбции, протекающей при контакте водной фазы и минеральной подложки. Такой контакт, в ряде случаев, сопровождается химическим взаимодействием жидкостей и минералов, ионным обменом, а также растворением и электрокинетическими явлениями [6].

Основная часть. В исследованиях, выполненных ранее [7], были установлены зависимости поверхностного натяжения и краевого угла смачивания водной фазы, от концентрации эмульгатора в ее составе, имеющие пилообразный профиль. Было предположено, что в рекомендуемом производителем интервале содержания эмульгатора для битумной эмульсии, существуют неэффективные концентрации, действие и изменчивость которых проявляется

при контакте с минеральными материалами различной природы.

При изучении растекающейся способности исследуемых водных фаз в зависимости от концентрации и вида эмульгатора по поверхности минеральных материалов, были получены интересные результаты.

Основная идея исследования – оценить возможность раннего прогнозирования совместимости эмульгатора, используемого для приготовления битумной эмульсии и

минерального материала, который будет взаимодействовать с товарным эмульгированным вяжущим. Для проверки воспроизводимости и достоверности эксперимента подложки выбирались из разных партий материалов, на рис. 2, 3 это отображено в виде двух линий. Очевидно, что замена подложки повлияла на изменения показателя краевого угла смачивания. Однако общая закономерность в рамках одного вида каменного материала сохранилась.

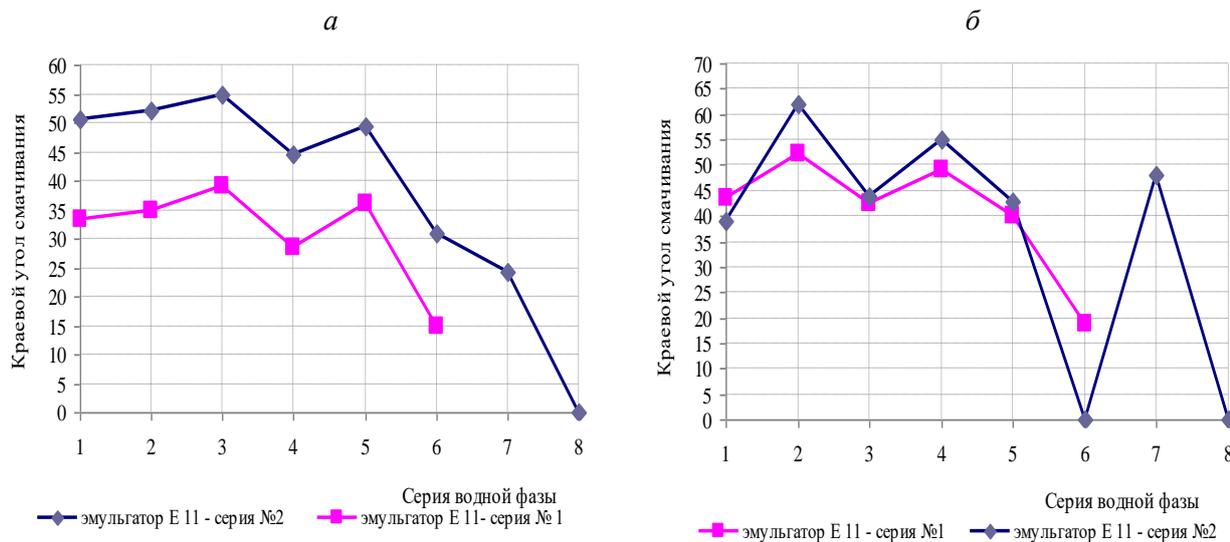


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания водной фазой, приготовленной с REDICOTE E-11 на минеральной подложки из: а) белого мрамора, б) красного гранита

В процессе постановки эксперимента были получены данные, подтверждающие положения разрабатываемой гипотезы, изложенные в предыдущих работах [7, 8].

В общем случае, при контакте различных фаз на поверхности их раздела образуется монослой. При контакте водной фазы с минеральной подложкой мономолекулярный слой образуется вследствие адсорбции ПАВ из изучаемых растворов. С ростом концентрации эмульгатора в водной фазе мономолекулярный слой может переходить в полимолекулярный поверхностный слой [5], в результате чего свойства минеральной поверхности значительно изменяются. И могут сопровождаться трансформацией минеральных подложек от гидрофильных к гидрофобным при контакте с различными эмульгаторами, что в последствии приводит к гетерокоалесценции битумных частиц из битумных эмульсий на поверхности минерала [9]. Это явление основано на выборочной адсорбции эмульгатора в местах контакта с минеральной поверхностью из водной фазы. В системе «минеральная подложка – катионный эмульгатор» адсорбция происходит за счет физических процессов, таких, как

электростатическое притяжение и связывание на поверхности углеводородной цепи эмульгатора. Электростатические силы создаются за счет притяжения положительно заряженных полярных групп ионов эмульгатора и отрицательно заряженного места ионов минерального материала при превышении критической концентрации, которая зависит от природы каменной подложки и pH среды [9]. Эти связи могут быть различных типов. Электростатические характеристики минеральной поверхности и свойства водной фазы – это наиболее значимые параметра, инициирующие процессы адсорбции эмульгатора в системе.

Наиболее существенные различия в зависимостях краевого угла смачивания от концентрации эмульгатора (см. рис. 3) полученных на различных минеральных подложках, наблюдаются при высоких концентрациях эмульгатора (0,6–0,8 %). В этом случае при контакте с гранитной подложкой происходит полное растекание капли водной фазы. Что более чем объяснимо, так как в соответствии с рекомендациями производителя [1, 3] интервал концентраций для приготовления

среднераспадающейся эмульсии составляет 0,25–0,6 %.

Выводы. Анализ и сопоставление полученных данных показал, что в соответствии с предлагаемым методом разработки составов битумных эмульсий, на графиках выявляются наиболее эффективные концентрации, соответствующие сериям водных фаз на эмульгаторе REDICOTE E-11 - № 6 и № 8, на REDICOTE EM-44 – № 9, 11 и 13, а также №15 и №16. Подобный отбор обоснован низким межфазным натяжением на границе раздела водная фаза/минеральная подложка, что предполагает высокую дисперсность эмульсии, приготовленной на таком растворе, а малые показатели краевого угла смачивания

поверхности минеральной подложки свидетельствуют о высокой совместимости системы водная фаза/каменный материал. Таким образом, можно предположить, что битумные эмульсии, приготовленные с использованием обозначенных серий водных фаз, должны быть кинетически устойчивыми, с наличием адсорбционных слоев эмульгатора, сдерживающих коагуляцию (коалесценцию) капель эмульсии и характеризоваться относительной одномерностью капель дисперсных систем [10].

Сформулированные предпосылки нашли свое подтверждение при приготовлении битумных эмульсий на основе водных фаз указанных составов.

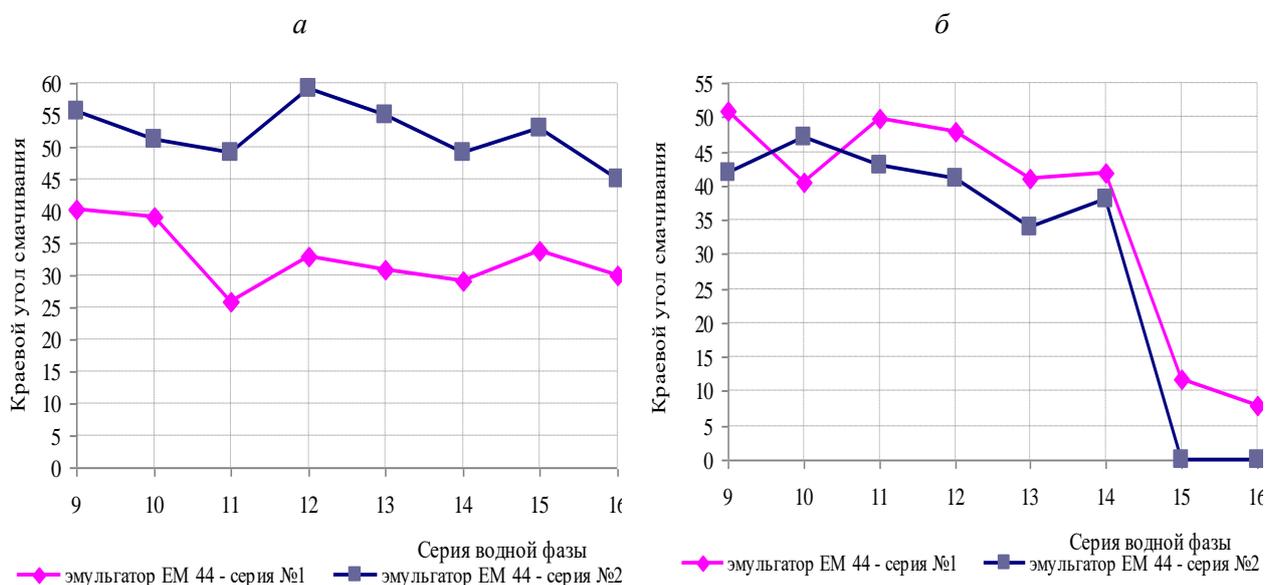


Рис. 3. Изменение краевого угла смачивания водной фазой, приготовленной с REDICOTE EM-44 на минеральной подложки из: (а) белого мрамора, (б) красного гранита

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дорожные добавки. Техническое руководство / Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Sweden. 2010. 36 с.

2. Действие эмульгатора [Электронный ресурс] // "Эмульсионно-битумные технологии". Эксклюзивный дистрибьютор компании AkzoNobel в России. URL: http://emulbittech.ru/deystvie_emulgatora (дата обращения 22.09.2015).

3. Технология производства эмульсий / Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Sweden. 2011. 28 с.

4. Высоцкая М.А., Чевтаева Е.В., Ширяев А.О. Холодные технологии дорожно-ремонтных работ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. №6. С. 25–29.

5. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // Соросовский образовательный журнал. 1999. №7. С. 98-102.

6. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.

7. Коротков А.В., Высоцкая М.А. Изучение физико-химических свойств водной фазы катионных битумных эмульсий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №6. С. 10–12.

8. Vysotskaya M.A., Korotkov A.V. Optimization of provide compositions bitumen emulsions, for example the cationic emulsifier // Applied Mechanics and Materials. Vols. 725-726. P. 517-522. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.725-726.517.

9. Скориков С.В. Исследование взаимодействия между минералами и

катионными эмульгаторами // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2008. № 3 С. 16–20.

10. Тыртышов Ю.П., Скориков С.В., Печеный Б.Г., Еценко А.И. К теории

стабильности битумных дисперсных систем и водных битумных эмульсий // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2005. № 1. С. 46–50.

Korotkov A.V., Vysotskaya M.A.

RESEARCH OF INFLUENCE OF MINERAL TYPE SUBSTRATE AND EMULSIFIER IN THE COMPOSITION OF THE AQUEOUS PHASE FOR THE BITUMEN EMULSION AT THE EDGE ANGLE

The paper presents the method of selection of the composition of stable bitumen emulsions, based on the prediction of compatibility of surfactants in the composition of the aqueous phase and the mineral filler. It is proposed at the stage of analysis of the aqueous phase to choose the effective concentration of the emulsifier. The optimal concentration of surfactants was evaluated by parameters of contact angle of wetting. For the validity of the estimated result of the experiment was conducted on a series of aqueous phases with differing concentrations of emulsifier. It is shown that the compatibility of the mineral substrate and its nature has a significant influence on the composition of the emulsions. The outcome of this work was confirmation of the theory for obtaining resistant to disintegration of bitumen emulsions.

Key words: *emulsifier, aqueous phase, bitumen emulsion, wetting angle, the mineral substrate.*

Коротков Алексей Викторович, начальник управления разработки технологий и контроля качества. ООО «Газпромнефть – битумные материалы».

Адрес: Россия, г. Санкт-Петербург, пер. Зоологический, д. 2-4, лит. Б.

E-mail: Korotkov A.V@yandex.ru

Высоцкая Марина Алексеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры автомобильных и железных дорог.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: roruri@rambler.ru