

**Казанский Федеральный Университет**  
**Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов**  
**Kazan Federal University, Department of high-viscosity oils and natural**  
**bitumen**

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich  
kemalov@mail.ru

**Кондуктометрический метод анализа полимерных дисперсий**  
**битумных изоляционных материалов**  
**Conductometric method for the analysis of polymer dispersions of**  
**bitumen insulation materials**

**1. Abstract** Early studies established that the complex of physical and mechanical properties of bitumen polymer materials significantly depends on the dispersed state of polymers in solvents. in this regard, to assess the degree of distribution of the components of the polymer system of bituminous materials by the quantitative and dispersed states of polymers in solvents, the conductometric method of dispersion analysis was used using the coulter-counter particle distribution counter of the TAI model of the company "IDF Production" (Great Britain). the determination of the dispersion by the conductometric method is based on the measurement of the electrical resistance at the time of passage of the calibrated micro-holes by the particles. to determine the particle sizes of the dispersed system, a working aperture (tube) with a size of 140 microns was used, while the working volume of the sample was 0.5 ml. the solvent and electrolyte were selected, cleaned from mechanical impurities and dedusting by filtration.

**Keywords:** Bitumen, polymer, material, dispersion, conductometry

## **1. Аннотация**

Ранними исследованиями [1, 2, 3, 4] установлено, что комплекс физико-механических свойств битум полимерных материалов (БПМ) в существенной степени зависит от дисперсного состояния полимеров в растворителях. В связи с этим, для оценки, степени распределения компонентов полимерной системы в БПМ по количественному и дисперсному состояниям полимеров в растворителях, использовался кондуктометрический метод дисперсионного анализа с помощью счетчика распределения частиц Коултер-Каунтер модели T<sub>АП</sub> фирмы "IDF Production" (Великобритания). Определение дисперсности кондуктометрическим методом основано на измерении электрического сопротивления в момент прохождения частицами калиброванных микроотверстий. Для определения размеров частиц дисперсной системы использовали рабочую апертуру (трубку) размером 140 мкм, при этом рабочий объем образца составил 0,5 мл. Осуществляли подбор растворителя и электролита, очистку от механических примесей и обеспыливание путем фильтрования.

**Ключевые слова:** битум, полимер, материал, дисперсность, кондуктометрия

## **2. Основная часть**

Эффективность совмещения полимерной дисперсии с битумом заключается в создании БПМ с оптимальными свойствами, прочностными характеристиками, где анализ полимерной дисперсии (ПД) определяет наиболее эффективное содержание атактического полипропилена (АПП) для наилучшего совмещения с битумом.

Более полное представление о дисперсной системе ПД позволяет кривая распределения количества дисперсной фазы по размерам частиц (рисунок 1).

С увеличением размеров частиц до 5 мкм проявляется монодисперсный характер полимерной системы, выраженный в большом количестве частиц определённого размера, например для частиц, с размерами  $r = 2$  и  $3,17$  мкм, в полимерном растворе с 2%-ым содержанием АПП, количество соответственно  $N = 13184$  и  $12722$ . Далее по кривой (рисунок 1) увеличение размеров частиц ПД приводит к возрастанию полидисперсности системы, которое начинается с переходного состояния с границами по размеру частиц от 4 мкм до 12,7 мкм. Полидисперсность системы характеризуется увеличением разницы размеров частиц АПП в пределах среднего количества: с  $r$  от 12,7 мкм до 32 мкм для полимерного раствора с 2%-ым содержанием АПП, количество  $N=11123$ .

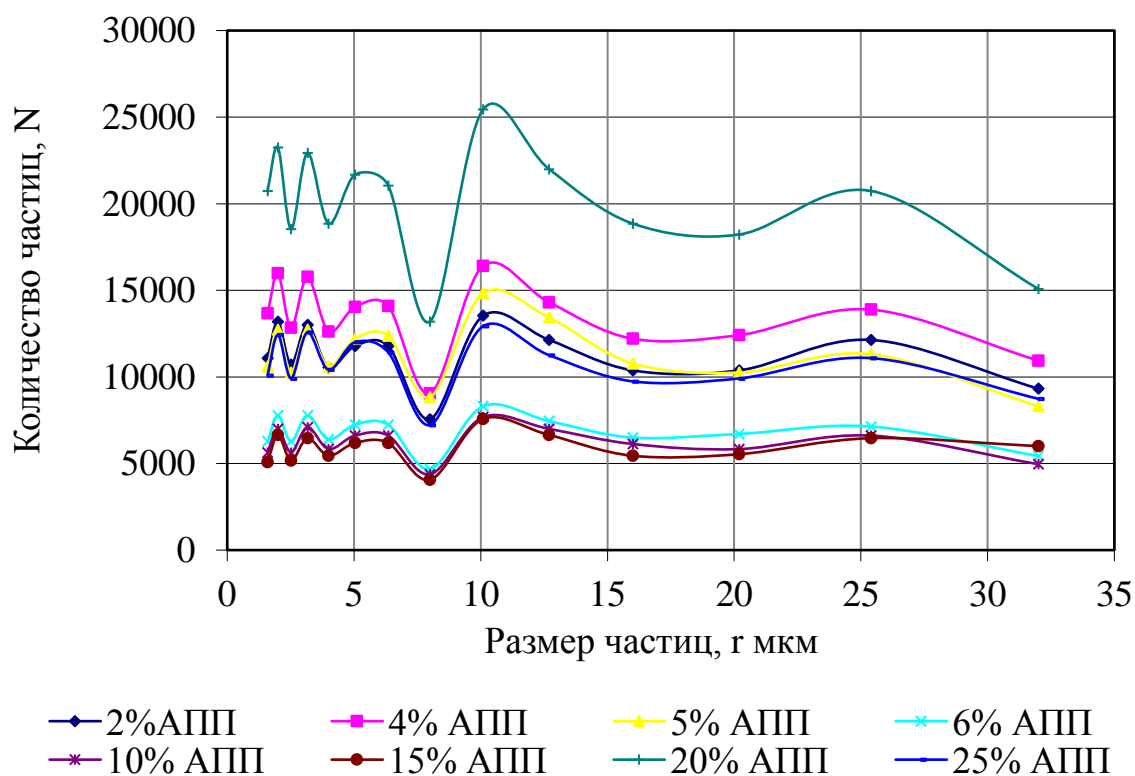


Рисунок 1 - Кривые распределения количества частиц АПП по размерам

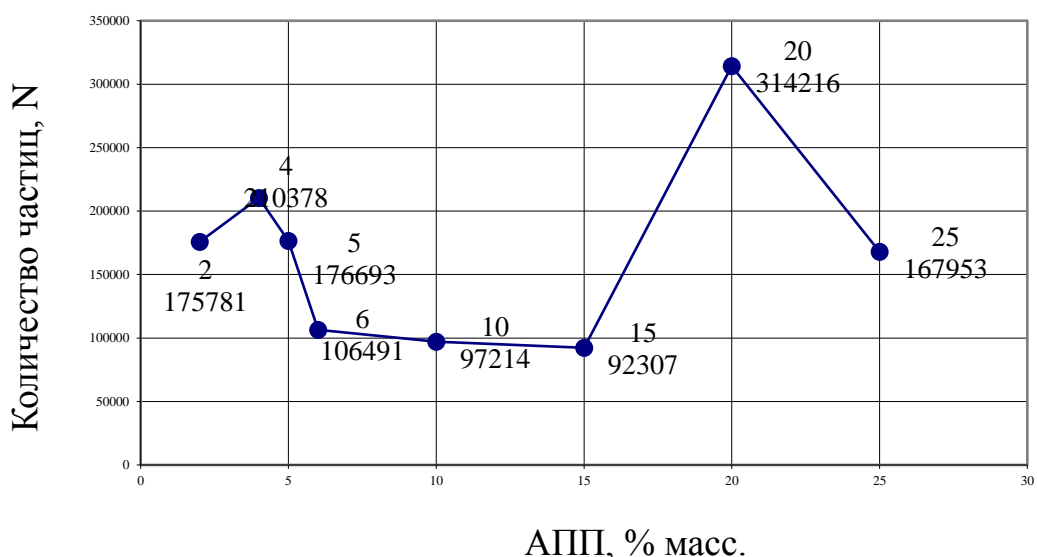


Рисунок 2 - Зависимость общего количества частиц от процентного содержания АПП

Градиент между кривыми (рисунок 1) относительно друг друга с изменением % - ого содержания АПП в полимерном растворе по объёму дисперсной фазы описывает процессы коагуляции и диспергирования (рисунок 2), что бы более наглядно представить необходимо, построить кривую зависимости общего количества частиц от процентного содержания АПП.

В процессе приготовления полимерных растворов при нагревании происходит диспергирование АПП в дисперсионной среде с образованием коллоидной системы, при установлении равновесия в результате охлаждения происходит процесс агрегирования - образование более крупных частицы (агрегатов), состоящие из системы более мелких (первичных частиц). Первичные частицы в таких системах соединены силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) непосредственно или через тонкую прослойку жидкой дисперсионной среды вследствие действия слабых межмолекулярных (Ван Дер Ваальсовых) сил притяжения [5]. Таким образом, отрезок 2 % - 4 % мас. на рисунке 2 показывает увеличение количества частиц, связанное с возрастанием содержания полимера в ПД и не связанное с процессом агрегирования, ввиду малого количества АПП.

Напротив, дальнейшее увеличение концентрации полимера, отрезок 4% - 6%, приводит к процессу скрытой коагуляции с образованием седиментационно-устойчивой системы (рисунок 2), сопровождающейся укрупнением частиц (увеличением размера и массы агрегатов) и уменьшением их числа в объёме дисперсионной среды (рисунок 3).

Для более полного представления о влиянии концентрации АПП на изменение размеров агрегатов в ПД необходимо дополнить рисунок 2. Для этого были выбраны частицы, отвечающие монодисперсности и полидисперсности системы (рисунок 1), соответственно  $r = 2,52$  и  $r = 20,2$ . Затем построена зависимость от содержания полимера с количеством частиц, представленная рисунком 3.

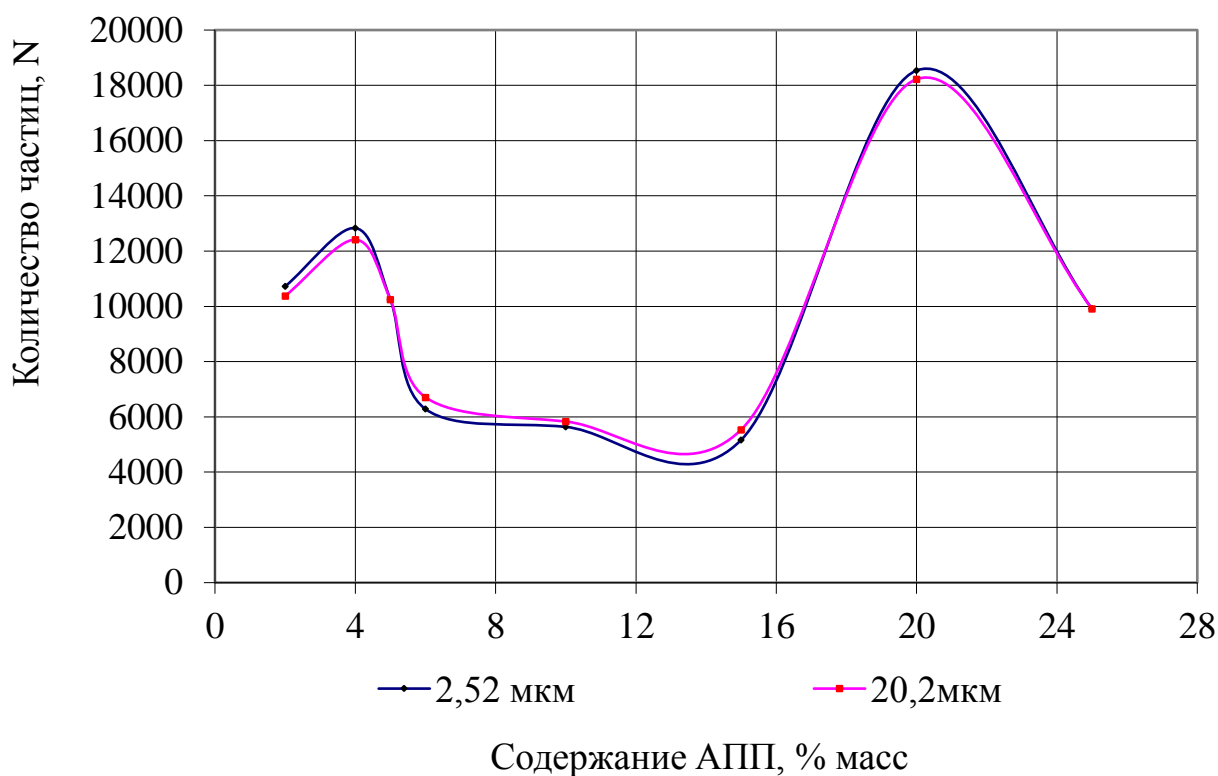


Рисунок 3 - Зависимость количества частиц определённых размеров от %-ого содержания АПП

Отрезок 6-15 % (рисунок 2) соответствует границам полидисперсной системы ПД (рисунок 1), где частицы имеют разный размер, и представляет ортокINETическую коагуляцию - налипание мелких частиц на более крупные (рисунок 3), что вызывает увеличение количества крупных

частиц 20,2 мкм по сравнению с малыми 2,52 мкм (рисунок 1).

На кривой зависимости общего объёма частиц от введения полимера (рисунок 2) на отрезке 15-20 % мас., происходит наравне с ростом концентрации полимера (что, тоже ведет к возрастанию объёма частиц), самопроизвольный распад агрегатов, образованных скоплением слипшихся коллоидных частиц, на коллоиды меньших размеров или отдельных первичных частицы. Участок на рисунке 3 соответствующий этому же отрезку имеет пересечение двух кривых показывающий, что частицы с меньшим размером 2,52 мкм стало больше количественно по сравнению с частицами, размеры которых 20,2 мкм при увеличении концентрации АПП, что свидетельствует о процессе пептизации.

Отрезок 20-25 % на рисунке 2 начинается с точки 20% АПП, принимаем условно за порог коагуляции, т.к. при добавлении незначительного количества АПП выше этой точке приводит к агрегированию коллоидной системы [5].

Таким образом, оптимальным содержанием АПП в растворителе является 2 и 4% мас., с размерами частиц  $r$  2 и 3,17 мкм.

Поверхностный слой полимерного раствора во многом обусловлен количеством и размером частиц АПП. Для эффективного распределения АПП в битуме при введении ПД необходимо минимальное значение поверхностного натяжения [6]. В то время как равнодействующая межмолекулярных сил в поверхностном слое полимерного раствора не компенсирована и направлена вовнутрь фазы с большей силой когезии, образуя поверхностное натяжение.

В представленной работе, определение поверхностного натяжения проводили по массе капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки сталагмометра. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Поверхностное натяжение полимерного раствора

АПП, %масс.	2	4	5	6	10	15	20	25
Поверхностное натяжение, дин/см <sup>2</sup>	87	91,5	91,6	98	100,2	82	92	96

Первоначальное увеличение поверхностного натяжения обусловлено присутствием частиц АПП в поверхностном слое, дальнейшее нарастание поверхностного натяжения связано с увеличением плотности, вызванного большим диаметром молекулы при их агрегировании. Снижение поверхностного натяжения с содержанием (масс.) АПП 10 % - 15 % происходит как следствие уменьшения количества частиц в процессе ортокинетической коагуляции (рисунок 2). Дальнейшее возрастание поверхностного натяжения 15 % - 25 % связано с равноценным увеличением малых и больших размеров и количеств частиц АПП (рисунок 3). Таким образом, наиболее подходящие для введения в битум ПД с 2% и 15% содержанием АПП характеризующиеся низким поверхностным натяжением.

Коагуляционная дисперсная структура ПД образуется в присутствии дисперсионной фазы АПП в результате столкновения частиц в броуновском движении при нагревании. Дисперсионная структура - неупорядоченная пространственная сетка в дисперсной системе (каркас), образованная частицами дисперсной фазы в процессе коагуляции. Структурная сетка может занимать при этом от нескольких сотых долей % до нескольких десятков % от объёма системы [6], в зависимости от содержания полимера. Таким образом, формирование коагуляционной дисперсной структуры сопровождается возрастанием динамической вязкости, загущением.

Для анализа изменения динамической вязкости, на приборе «Реотест», были определены интересующие состояния дисперсной системы ПД (рисунок 2) соответствующие 4%, 10%, 20% АПП. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения кинематической вязкости

АПП, % масс. в ПД					
4		10		20	
$D_r, c^{-1}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	$D_r, c^{-1}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	$D_r, c^{-1}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$
437,4	1,289304	437,4	2,32086	437,4	0,644652
729	1,160712	729	1,547616	729	0,386904
1312	1,289304	1312	1,719072	1312	0,429768

$D_r$  – скорость сдвига,  $c^{-1}$ ;  $\eta$ , – динамическая вязкость,  $\text{МПа}\cdot\text{с}$

Данные, представленные в таблице 2 имеют общую зависимость: при увеличении скорости сдвига структурная сетка полимерного раствора теряет упругость, что приводит к снижению динамической вязкости, под воздействием механической нагрузки. Далее при увеличении скорости сдвига в коллоидной системе происходят реакции уплотнения, между макромолекулами полимера, представляющие собой частицы АПП в результате интенсивного перемешивания, и как следствие этого увеличение динамической вязкости. Разница между 4%-10%-20% в динамической вязкости характеризуется состоянием коллоидной системы полимерного раствора. Таким образом, градиент по динамической вязкости между 4%-10% объясняется увеличением концентрации АПП и образованием агрегатов крупных размеров при малом количестве частиц полимера. Резкое падение вязкости с 20% содержания АПП обуславливается большим количеством частиц с меньшим размером.

Проведенный анализ изменения размеров частиц дисперсной системы, а также изменения поверхностного натяжения и динамической вязкости полимерного раствора атактического полипропилена в ортоксилале, показал оптимальные концентрации АПП для эффективного совмещения дисперсии с битумом с целью получения высококачественных битум-полимерных материалов обладающих ценными физико-механическими свойствами полимера.



## Ссылки

1. Грудников И. Б. Производство нефтяных битумов. – М.: Химия, 1983. – 188 с.
2. Посадков И. А. Коллоидная структура битума // Коллоидный журнал. 1985. №3. с. 31-63.
3. Гуреев А.А. Технология органических вяжущих материалов. – М.: МИНХ и ГП, 1986. – 112 с.
4. Колбановская А.С. Дорожные битумы. – М.: Высшая школа, 1967. – 188 с.
5. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. -544 с.
6. Гохман Л.М. Структура на основе полимерно-битумных композиций в зависимости от типа дисперсных структур битума. Тр.СоюздорНИИ. – Балашиха, Московская область, 1975. – 144 с.