



www.rastom.ru



**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН
ДЛЯ ЦМА**

Физико-механические характеристики целлюлозных волокон для получения щебеночно-мастичного асфальтобетона

В настоящее время наиболее перспективным путем повышения качества дорожных покрытий является использование щебеночно-мастичных асфальтобетонов (ЩМА). Основными преимуществами щебеночно-мастичного асфальтобетона являются его высокая прочность, высокая плотность, повышенная работоспособность, устойчивость к старению, оптимальная шероховатость, повышенное шумопоглощение и экономичность.

Высокая устойчивость к воздействию нагрузок достигается за счет повышенного содержания щебня, в результате чего формируется устойчивый и прочный каркас, и специального зернового состава. Зерновой состав, запроектированный по принципу прерывистой гранулометрии, является отличительной особенностью ЩМА. Сравнение типичных кривых распределения зерна АБ О/11С и ЩМА О/11С более наглядно выявляет разницу в составе минеральных материалов (рисунок 1)

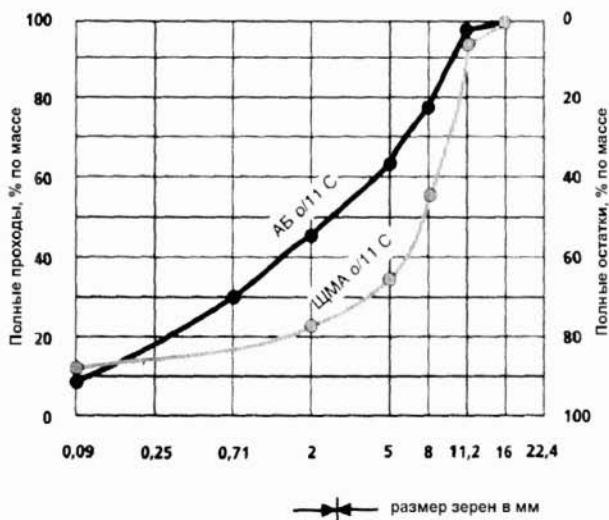


Рисунок 1. Кривые распределения зерна АБ и ЩМА

Повышенное содержание битума в ЩМА (5,5-8,5%), по сравнению с традиционными горячими смесями, препятствует проникновению влаги внутрь слоя, повышает устойчивость к старению, водо- и морозостойкость, трещиностойкость и, в конечном счете, значительно увеличивает долговечность покрытия. В некоторых зарубежных странах срок службы покрытий их ЩМА составляет более 20 лет.

Для того чтобы повысить вязкость битума и, как следствие, исключить его стекание с поверхности минерального материала во время транспортирования и укладки смеси, следует применять специальные стабилизирующие добавки - битумоносители. Таким стабилизирующим эффектом обладают специально подготовленные натуральные целлюлозные волокна. Целлюлозно-битумная мастика (ЦБК), в которой битум находится в свободном состоянии, находится в межщебеночном пространстве и обладает повышенной удерживающей способностью, что препятствует выносу щебня и улучшает деформационные свойства дорожного покрытия (рисунок 2).



Рисунок 2. Каркасно-щелевая структура щебеночно-мастичного асфальтобетона

С целью определения наиболее эффективных целлюлозных волокон, которые, в дальнейшем, будут использоваться в качестве стабилизирующих и структурирующих добавок в битум, были проведены исследования их физико-механических свойств. В качестве объектов исследования выбраны целлюлозные волокна марок «Антроцел» (рис.3), «Виатоп 66» (рис.4), «Виатоп Премиум» (рис.5) «Топсел» (рис.6), представленные различными производителями.



Рис.3 Гранулы Антрацел



Рис.4 Гранулы Виатоп 66



Рис.5 Гранулы Виатоп Премиум



Рис.6 Гранулы Топсел

Показатели целлюлозных волокон и гранул на их основе должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1, и контролироваться для каждой партии.

Таблица 1
Показатели физико-химических свойств целлюлозных волокон и гранул на их основе

Наименование показателя	Значение показателя	
	волокно	гранулы
Влажность, % по массе, не более	5	5
Средняя длина, мм	1,0-1,1	5-7
Средний диаметр, мм	0,045-0,05	5-6
Содержание альфа-целлюлозы, % по массе	70	
Содержание битума нефтяного, % по массе	-	8-14

На рисунке 7 приведены диаграммы, отражающие показатели влажности и содержания битума в образцах целлюлозы.

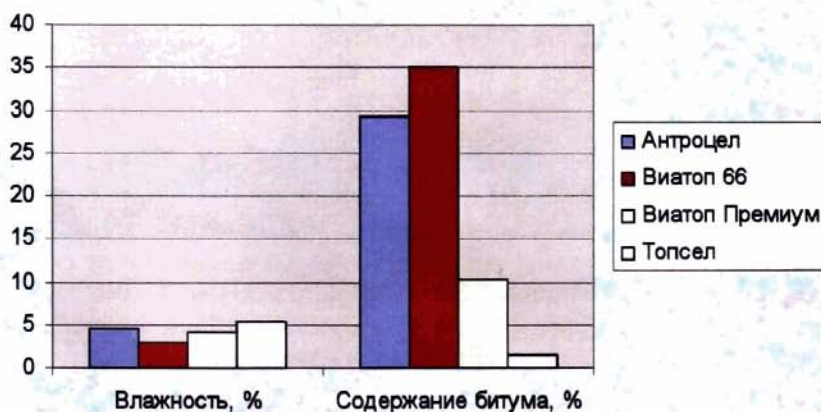


Рис.7 Влажность и содержание битума в образцах целлюлозы Антроцел, Виатоп 66, Виатоп Премиум и Топсел.

В ходе проведенных исследований целлюлозных волокон по содержанию сухого вещества установлено, что наименьшую влажность имеют гранулы целлюлозных волокон марки **Viатоп 66** и **Viатоп Премиум**.

Согласно требованиям СТБ 1033-2004 влажность целлюлозных гранул не должна быть выше 5%. Образцы гранул целлюлозы марки **Антроцел** соответствуют нормативным требованиям, а марки **Топсел** незначительно превышает допустимый показатель.

Для определения количества органической части было проведено измерение потери массы исследуемых образцов после экстрагирования толуолом. Показано, что содержание органической части в образцах, за исключением **Виатоп Премиум**, не соответствует требованиям к продукции, установленным в СТБ 1033-2004.

Содержание альфа-целлюлозы проводили в соответствие с ГОСТ 6840-78 после экстрагирования из них органической части.

На рисунке 8 приведены диаграммы, отражающие содержание альфа-целлюлозы в исследуемых образцах целлюлозы.



Рис. 8. Содержание альфа-целлюлозы в образцах целлюлозы Антроцел, Виатоп 66, Виатоп Премиум и Топсел.

В ходе проведенных исследований установлено, что по содержанию α -целлюлозы все исследуемые образцы целлюлозы соответствуют требованиям СТБ 1033-2004.

Определение химического состава органического вяжущего проводили при помощи ИК-спектроскопии. ИК-спектры органического связующего *Антроцел*, *Виатоп 66*, *Виатоп Премиум* и *Топсел* с остатком растворителя и контрольных образцов битума и битума в растворителе представлены на рисунках 9–12.

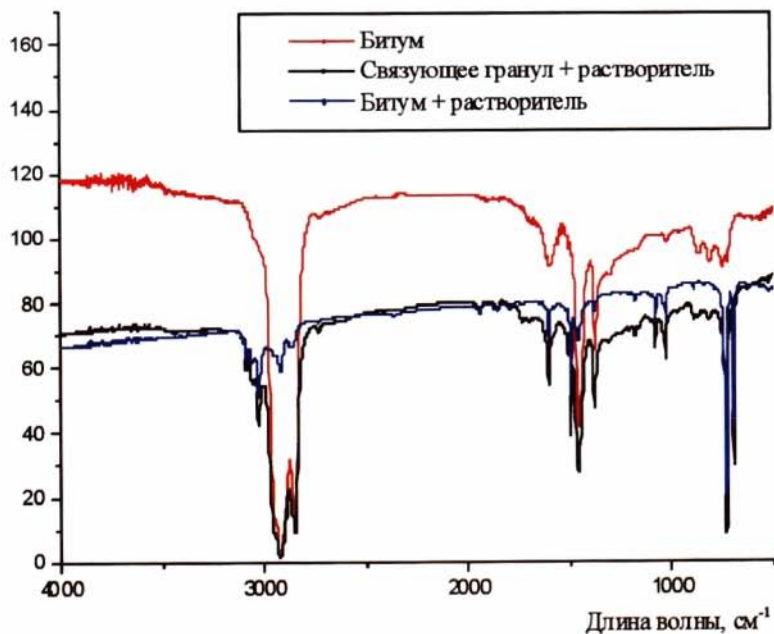


Рис. 9. ИК-спектры связующего гранул Антроцел

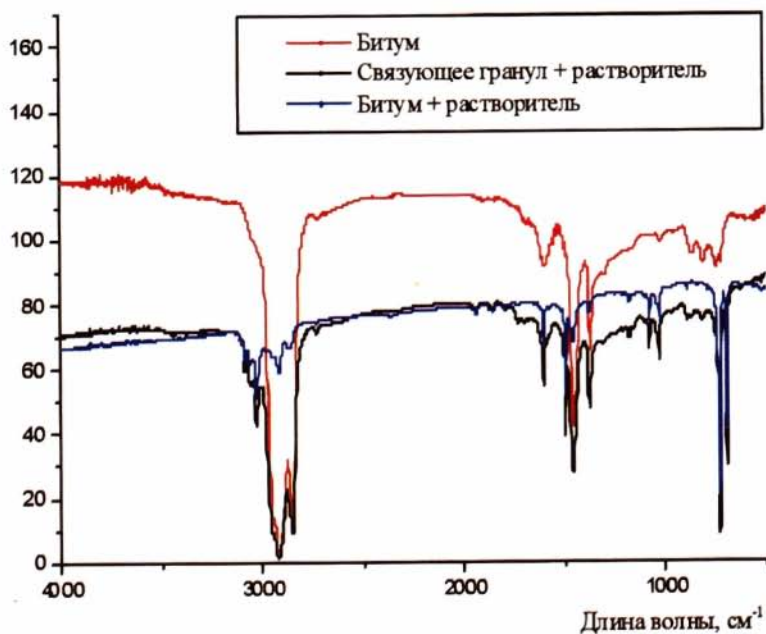


Рис. 10. ИК-спектры связующего гранул Viator 66.

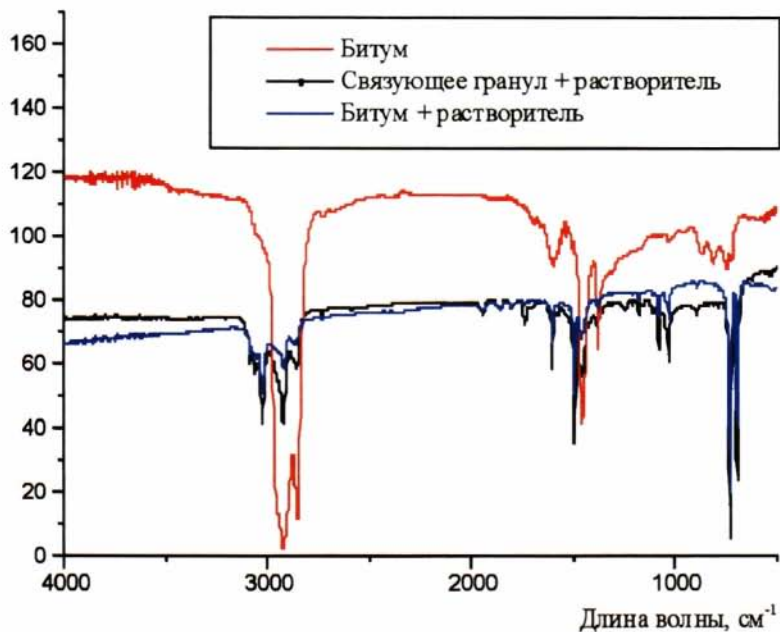


Рис. 11. ИК-спектры связующего гранул Топсел

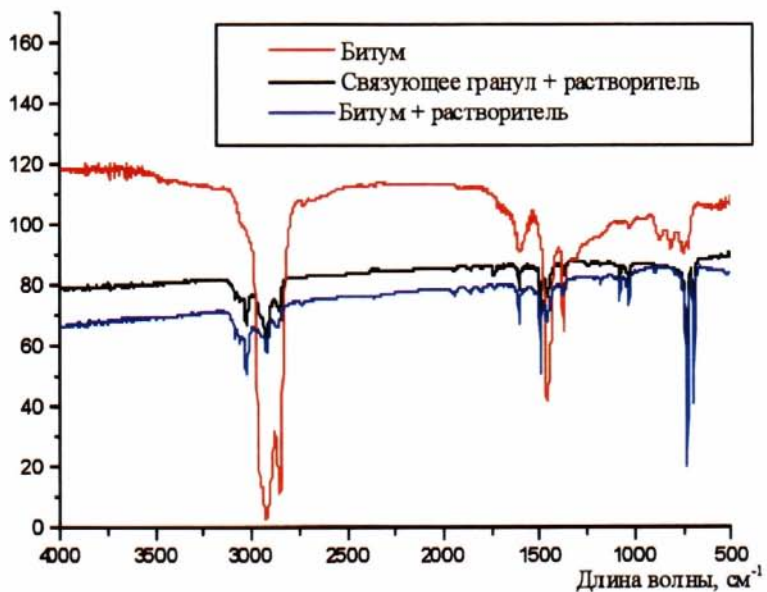


Рис. 12. ИК-спектры связующего Виатоп Премиум

Как показано на рис. 9-12, ИК-спектры органической части, выделенной в результате экстрагирования образцов гранулированной целлюлозы, и контрольного образца битума совпадают, за исключением некоторых пиков принадлежащих растворителю, что подтверждается ИК-спектром контрольного образца битума в растворителе.

Таким образом, установлено, что в образцах целлюлозных гранул Антроцел, Виатоп 66, Виатоп Премиум в качестве связующего использовался битум. Гранулы не содержат полиэтилен, пластмассы, лаки, смолы и парафины, кроме присутствующих в битуме.

При выделении органической части из гранул марки Топсел раствор толуола окрашивается в зеленый цвет, в отличие от других исследуемых образцов, цвет толуольной вытяжки которых имеет темно-коричневый цвет. Более подробный анализ органической части Топсел проведен методом РСА.

Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН 3 (СигК-излучение). В таблице 2 представлены рентгенографические данные исследуемого образца. Обработка данных проводилась по картотеке «Of The Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standarts. №28-2004».

Таблица 2

№	Характеристическая полоса (межплоскостное расстояние)	Положение пиков, 2 θ	Интенсивность, I
1	7,17	12°20	-
2	4,81	18°26	-
3	4,55	19°28	-
4	4,10	21°38	100
5	3,72	23°52	90
6	3,58	24°50	-
7	3,35	26°36	10
8	3,03	29°28	50
9	2,55	35°6	70
10	2,48	36°10	40
11	2,27	39°40	-
12	2,21	40°42	80
13	2,16	41°40	30
14	2,10	43°6	60
15	2,06	43°50	30
16	1,994	45°24	-
17	1,917	47°20	50
18	1,869	48°38	-
19	1,725	53°	-
20	1,668	54°58	50
21	1,604	57°22	-

Установлено, что в целлюлозе марки Топсел обнаружено наличие парафиновых углеводов типа озокерита и эвенкита (Горный воск или озокерит - минерал из группы битумов, смесь твердых насыщенных углеводов желтого, бурого или зеленых цветов; «Толковый словарь по химии и химической технологии. Основные термины».- М., «Русский язык», 1987 г.).

Таким образом, по своему химическому составу, целлюлоза марки Топсел не соответствует требованиям СТБ, в соответствии с которым целлюлозные волокна и гранулы на их основе не должны содержать парафиновые углеводороды, кроме тех, которые имеются в составе применяемых для производства гранул битумов нефтяных, а также не содержать полиэтилен, пластмассы, лаки, смолы.

Химический состав неорганического связующего образцов, определенный посредством рентгеноструктурного анализа, представлен кальцитом, каолинитом, тальком, доломитом и полевым шпатом. Присутствие минералов в каждом из образцов представлено в таблице (таблица 3).

Таблица 3

№ образца	Кальцит	Каолинит	Тальк	Доломит	Полевой шпат	Кварцит
Антроцел	+	+	+	—	—	—
Виатоп 66	++	++	++	+	+	+
Виатоп Премиум	++	++	+	—	—	—
Топсел	++	++	+	—	—	+

Показано, что образец марки Антроцел представлен преимущественно целлюлозой, а содержание в нем неорганических компонентов незначительно. В образцах марки Виатоп содержится большое количество кальцита и каолинита. Отличие Виатоп 66 от Виатоп Премиум заключается присутствием в его составе кварцита, доломита и полевого шпата. Целлюлоза марки Топсел по содержанию неорганических компонентов аналогичен Виатоп Премиум. Отличием является присутствие в Топсел небольшого количества кварцита.

Водонасыщение целлюлозных волокон определяли эксикаторным методом при относительной влажности 100%. Сущность метода заключается в поглощении влаги целлюлозой, находящейся в закрытом сосуде (эксикаторе), и последующем измерении ее массы через определенные промежутки времени. Испытание проводят до тех пор, пока масса образца не достигнет постоянного значения.

В таблице 4 представлены результаты определения водонасыщения образцов целлюлозы, предварительно высушенных до постоянной массы.

Таблица 4
Значения водонасыщения воздушно-сухих образцов
гранулированной целлюлозы

Время t, час.	Водонасыщение W, %			
	Виатоп Премиум	Виатоп 66	Антроцел	Топсел
2	0,65	0,56	0,62	0,67
4	1,22	1,04	1,17	1,30
6	1,69	1,45	1,67	1,84
8	2,25	1,88	2,20	2,41
10	2,67	2,23	2,63	2,90
12	3,09	2,55	3,05	3,35
14	3,46	2,86	3,45	3,75
16	3,84	3,16	3,85	4,17
18	4,42	3,65	4,53	4,86
20	4,70	3,90	4,87	5,23
24	5,16	4,29	5,44	5,83
28	5,61	4,67	6,00	6,41
32	5,93	4,97	6,42	6,82
36	6,25	5,21	6,76	7,18
40	6,51	5,45	7,09	7,51
44	6,68	5,64	7,37	7,77
50	7,06	5,91	7,77	8,18
56	7,41	6,21	8,19	8,58
62	7,51	6,46	8,54	8,94
68	7,79	6,72	8,87	9,31
74	7,95	6,91	9,14	9,58
81	10,96	8,99	12,67	13,43
90	12,63	11,13	15,02	15,88
100	12,93	12,10	15,67	16,87
110	14,54	12,98	16,55	17,96
120	14,56	13,01	16,59	18,02

На рис. 13 представлена графическая зависимость водонасыщения от времени.

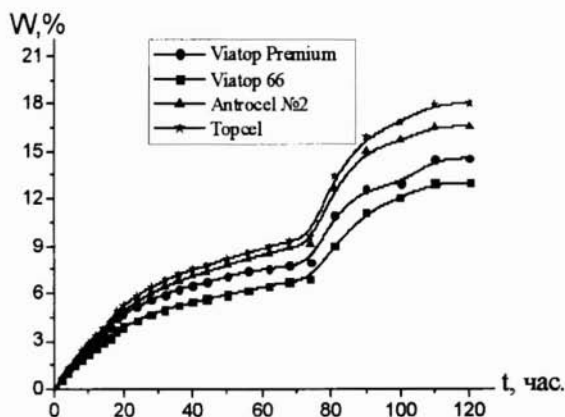


Рис. 13. Зависимость водонасыщения воздушно-сухих образцов гранулированной целлюлозы от времени.

Показано, что наиболее низкое водонасыщение наблюдается для образца гранул целлюлозы Виатоп 66, т.е. для образца, содержащего максимальное количество органического связующего в своем составе.

Результаты изучения водонасыщения образцов целлюлозы с естественной влажностью приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значения водонасыщения образцов целлюлозы с естественной влажностью

Время, мин	Антроцел	Топсел	Виатоп 66	Виатоп премиум
15	0,050	0,050	0,053	0,061
30	0,090	0,091	0,099	0,108
45	0,130	0,132	0,143	0,154
60	0,163	0,168	0,181	0,197
90	0,233	0,240	0,258	0,282
120	0,298	0,301	0,323	0,356
240	0,512	0,518	0,547	0,620
360	0,694	0,715	0,734	0,829
480	0,862	0,894	0,886	1,011
915	1,437	1,456	1,347	1,564
1395	1,815	1,846	1,561	1,922
1875	2,181	2,222	1,834	2,285
2325	2,523	2,587	2,134	2,641
3915	3,538	3,675	2,963	3,663
6615	5,523	5,912	4,873	5,696
7035	5,733	6,049	4,999	5,851
7455	5,734	6,112	5,008	5,897

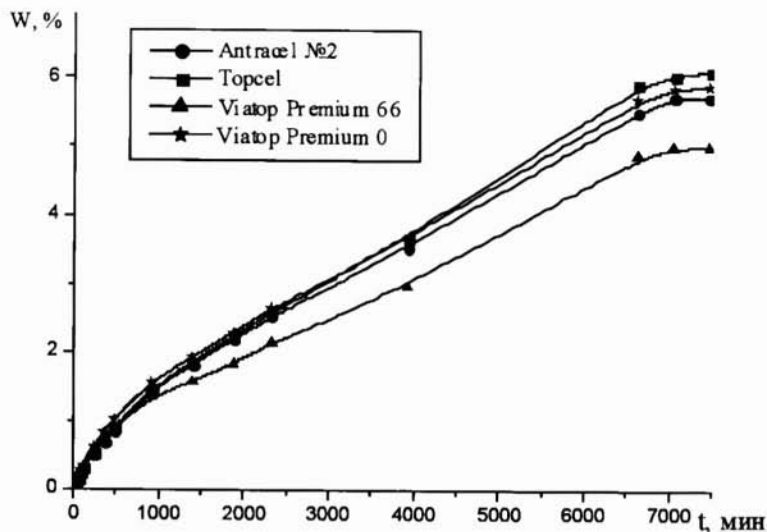
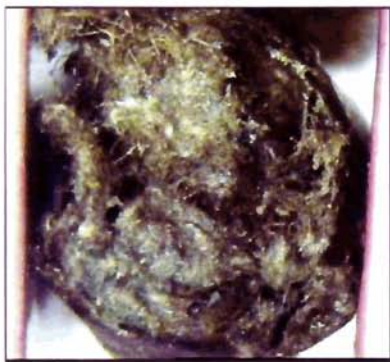


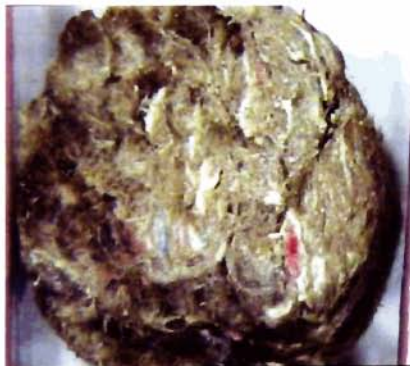
Рис. 14. Зависимость водонасыщения образцов гранулированной целлюлозы с естественной влажностью от времени.

Показано, что наиболее низкое водонасыщение, как и в предыдущем случае, наблюдается для образца гранул целлюлозы Виатоп 66.

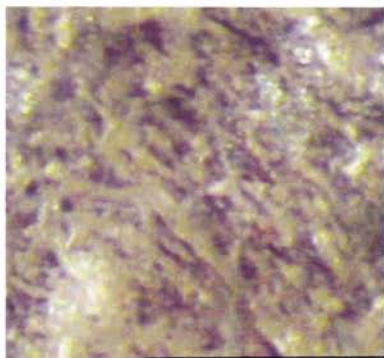
В соответствии с требованиями, предъявляемыми к целлюлозным волокнам, последние должны иметь структуру нитей, быть однородными не содержать пучков и скоплений нераздробленного материала. В связи с этим, представляет интерес проводить микроскопические исследования поперечных срезов целлюлозных гранул и отдельных волокон.



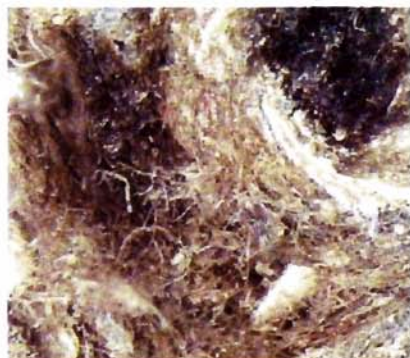
1. Поперечный срез гранулы Виатоп.
Увеличение в 8,4 раза



2. Поперечный срез гранулы № 2
Увеличение в 8,4 раза



3. Однородность волокна Виатоп



4. Однородность волокна № 2

Исследования последних лет показали, что прочность и деформационные свойства материала во многом обуславливаются свойствами тонкого слоя битума. В связи с этим представляет интерес исследовать битумно-минеральные смеси, модифицированные целлюлозой, с использованием научно обоснованных реологических характеристик. Реологические свойства, - границы перехода из твердого состояния в пластичное, а затем в жидкое, являются существенным параметром при оценке структурных изменений материала и определяют его поведение в конструкции при длительно действующих нагрузках.

Реологические исследования целлюлозно-битумных композиций проводят на ротационном вискозиметре «Реотест-2» с использованием конусо-пластиночного измерительного устройства, принцип работы которого основан на измерении вязкости материала, помещенного между соосными поверхностями и подвергнутому сдвигу.

На основании полученных реологических кривых течения определены следующие реологические параметры:

P_{k1} – условный статический предел упругости, соответствующий статическому предельному напряжению сдвига;

P_{k2} – условный динамический предел текучести, соответствующий динамическому предельному напряжению сдвига;

P_m – граничное напряжение, соответствующее предельному разрушению структуры.

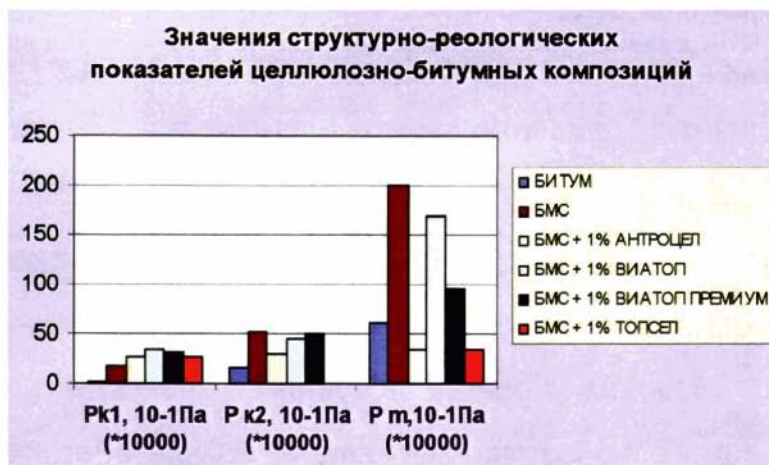


Рис. 15 Значения структурно-реологических параметров для исследуемых образцов целлюлозы.

На основании анализа полученных данных, можно сделать вывод о том, что величина условного статического предела упругости P_{k1} , характеризующего сопротивление материала приложенным деформациям, достигает своего максимального значения при введении в систему «битум + доломит» целлюлозы марки Виатоп (в 1,8-2 раза). Данные битумные композиции обладают и наибольшими, по сравнению с другими ЦБК, значениями P_t определяющими граничное напряжение, которое соответствует предельному разрушению структуры.

При сравнении показателей условного динамического предела текучести R_{k2} для всех композиций с Виатоп, видно, что максимальный рост упруго-пластичных свойств материала при увеличении напряжения сдвига наблюдается для образца, модифицированного целлюлозой марки **Viaton Premium**, содержащего в своем составе минимальное содержание связующего (10%). Образцы с **Viaton 66** имеют максимальные показатели P_{kl} и P_m . Структурирование системы «битум + доломит» добавлением целлюлозы марок **Антроцел** и **Топсел** приводит к улучшению ее показателя P_{kl} , однако ухудшают ее упруго-пластичные свойства (показатель для **Антроцел** уменьшается в 1,7 раза, а для **Топсел** - отсутствует). Кроме того, системы с **Антроцел** и **Топсел** разрушаются при небольших скоростях сдвига, по сравнению с другими исследуемыми композициями.

Таким образом, структурно-реологические свойства ЦБК улучшаются в следующем ряду: **Topcel** < **Antrocel №2** < **Viaton Premium** = **Viaton 66**.

Установленные закономерности изменения структурно-реологических свойств ЦБК в зависимости от вида волокна необходимы для выбора оптимального состава ШМА при его производстве и применении.