

УДК 69.003.13

*Московский государственный  
строительный университет*Россия, 129337, г.Москва,  
Ярославское шоссе, д. 26,  
тел./факс: +7 (495) 781-80-07**Иноземцев Сергей Сергеевич,**  
инженер-испытатель НОЦ  
«Нанотехнологии»  
E-mail: InozemcevSS@mgsu.ru**Гришина Анна Николаевна,**  
кандидат технических наук, младший  
научный сотрудник НОЦ  
«Нанотехнологии»  
E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru**Королев Евгений Валерьевич,**  
доктор технических наук, профессор,  
советник РААСН, проректор по учебной  
работе, директор НОЦ «Нанотехнологии»  
E-mail: korolev\_ev@rambler.ru*Moscow State University of Civil Engineering*Russia, 129337, Moscow, 26,  
Yaroslavskoe highway,  
tel./fax: +7 (495) 781-80-07**Inozemcev Sergey Sergeevich,**  
Engineer of the Scientific and Educational  
Center «Nanotechnology»  
E-mail: InozemcevSS@mgsu.ru**Grishina Anna Nikolaevna,**  
Candidate of Sciences, Junior Researcher of  
the Scientific and Educational Center  
«Nanotechnology»  
E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru**Korolev Evgeniy Valeryevich,**  
Doctor of Science, Professor, Adviser of the  
Russian Academy of Architectural and  
Construction Sciences, vice rector for  
academic affairs, director of research and  
education center «Nanotechnology»  
E-mail: korolev\_ev@rambler.ru

## МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ\*

С.С. Иноземцев, А.Н. Гришина, Е.В. Королев

Представлена модель комплексного наноразмерного модификатора, состоящего из минерального носителя и активного компонента, обеспечивающего интенсификацию процесса сорбции легких фракций битума. Установлены граничные значения величин, определяющих эффективность модификатора для асфальтобетона. Показано, что для создания такого модификатора рационально использовать высокопористый минеральный компонент, на поверхность которого нанесен наноразмерный слой (менее 100 нм) активного компонента.

*Ключевые слова:* модель наномодификатора, асфальтобетон, наномодифицирование, капиллярное давление, наномодификатор, адсорбция, активный компонент, минеральный носитель.

### MODEL OF NANOMODIFIER FOR BITUMINOUS CONCRETE

S.S. Inozemcev, A.N. Grishina, E.V. Korolev

Model of a complex nanomodifier consisting of a mineral carrier and adsorptionthe active component for corption of bituminous light fractions is given. Boundary values determining the efficiency of a modifier for asphalt concrete are established. It is shown that for making an effective modifier is rational to use highly porous mineral component with nanoscale active component (thickness < 100 nm) on the surface.

*Keywords:* model of nanomodifier, bituminous concrete, nanomodification, capillary pressure, nanomodifier, adsorptionthe active component, mineral carrier.

Качество дорожного покрытия определяется способностью асфальтобетона сопротивляться физико-механическим и климатическим воздействиям в период эксплуатации. Долговечность асфальтобетона зависит от его структуры, т.е. количества и распределения компонентов в объеме материала и интенсивности их взаимодействия.

\* При поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8.

Распределение битума по поверхности минеральных компонентов, плотность упаковки минерального остова, сила сцепления битума с поверхностью зерен минеральных материалов и свойства компонентов оказывают влияние на параметры структуры асфальтобетона. Качество структуры асфальтобетона зависит от множества факторов, но, очевидно, что оно в большей степени определяется качеством вяжущего в тонких пленках, сформированных под влиянием поверхности зерен минеральных компонентов.

Известно, что потенциал сопротивления структуры материала эксплуатационным воздействиям [1...3] зависит от активности взаимодействия на границе раздела фаз «битум – наполнитель», так как на поверхности минерального компонента происходит структурирование битума, интенсивность которого определяется площадью поверхности контакта и адсорбционной способностью минерального компонента. Площадь поверхности минерального порошка составляет более 90 % общей площади поверхности частиц минеральных компонентов асфальтобетона; поэтому особое значение имеет характер взаимодействия этой поверхности с битумом.

При увеличении количества минерального порошка происходит уменьшение толщины битумных пленок на поверхности частиц, что при определенной концентрации приводит к резкому упрочнению контактов между зёрнами. Структурирование битума обеспечивает повышение плотности смеси, увеличение коэффициента внутреннего трения, повышение стойкости к сдвиговым, ударным нагрузкам, прочности при сжатии и снижение хрупкости. Также имеют большое значение характеристики наполнителя, влияющие на интенсивность и характер взаимодействия на границе раздела «битум – наполнитель», – размер и форма частиц, текстура поверхности и пористость.

Известно, что битум, в соответствии с мицеллярной теорией, представляется коллоидной системой, дисперсионной средой которой являются масляные фракции, а дисперсной фазой – асфальтены, окруженные оболочкой из смол. Таким образом, наиболее химически активные функциональные группы, входящие в состав смолисто-асфальтеновых комплексов, блокированы химически инертной масляной оболочкой [4, 5].

В результате взаимодействия битума с материалом, имеющим высокую удельную поверхность и тонкопористую структуру, происходит изменение группового состава битума за счет избирательной диффузии масел и смол внутрь материала, что приводит к изменению свойств битумных слоев на поверхности частиц и формированию на поверхности зерен прочных битумных пленок. В первом приближении можно записать, что указанный процесс подчиняется закону Пуазейля для цилиндрического капилляра [6]:

$$Q = \frac{(P_1 - P_0) \cdot \pi \cdot R_k^4}{8 \cdot \eta \cdot L_k},$$

где  $P_1 - P_0 = \Delta P$  – перепад давления на концах капилляра, Па;  $Q$  – секундный объёмный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $R_k$  – радиус капилляра, м;  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с;  $L_k$  – длина капилляра, м.

Дополнительно предположим, что легкие фракции битума полностью смачивают поверхность материала минеральной части ( $\theta = 0^\circ$ , где  $\theta$  – краевой угол смачивания), а перепад давления на концах капилляра определяется следующим образом:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R_k} \cos(\theta) - P_0,$$

где  $\frac{2\sigma}{R_k} \cos(\theta)$  – капиллярное давление, в соответствии с законом Лапласа, Па;

$\sigma$  – поверхностное натяжение легких фракций битума, Н/м;  $R_k$  – радиус капилляра, м;  $P_0$  – атмосферное давление ( $P_0 = 101325$  Па) [7].

Геометрические характеристики капилляра зависят от параметров порового пространства частицы минерального компонента и ее геометрических характеристик. Объем

пор (капилляров) можно представить как  $V_{\Pi} = \varepsilon \pi \frac{d_f^3}{6}$ , так и  $V_{\Pi} = N_k \pi R_k^2 L_k$  (где  $\varepsilon$  – объемная доля пор;  $d_f$  – диаметр зерна минеральной части (носителя);  $N_k$  – количество капилляров;  $R_k, L_k$  – радиус и длина капилляра).

При предположении  $L_k = \frac{d_f}{2}$  количество капилляров будет равно:

$$N_k = \frac{\varepsilon d_f^2}{3R_k^2}.$$

Для нахождения граничных значений диаметра частиц минерального компонента введем коэффициент (модуль открытой поверхности):

$$M_s = \frac{S_f}{V_f}.$$

При  $S_f = \pi d_f^2 + 2N_k \pi R_k L_k$  и с учетом  $L_k = \frac{d_f}{2}$ ,  $V_f = \frac{\pi d_f^3}{6}$  модуль поверхности будет равен:

$$M_s = \frac{6}{d_f} + \frac{2\varepsilon}{R_k}.$$

Отсюда

$$d_f = \frac{6}{M_s - \frac{2\varepsilon}{R_k}}.$$

При  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$  максимальное значение модуля открытой поверхности равно:

$$M_{s,\max} = \frac{2\varepsilon_{\max}}{R_k},$$

тогда (рис. 1):

$$d_f = \frac{6R_k}{2(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)}.$$

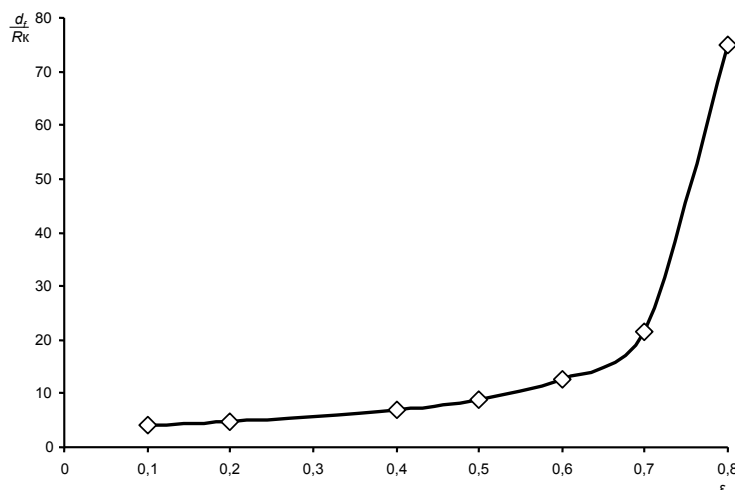


Рис. 1. Зависимость  $\frac{d_f}{R_k} = f(\varepsilon)$

Из рис. 1 следует, что при использовании в технологии асфальтобетона плотных минеральных компонентов необходимо их существенное измельчение.

Уменьшение величин геометрических характеристик капилляров закономерно увеличивает величину  $Q$ . Практически реализовать такое изменение  $Q$  можно путем организации на поверхности минеральной части пористого слоя с характеристиками капилляра  $l_k$  и  $r_k$ . В этом случае формируется модификатор, состоящий из двух частей: активного компонента, ускоряющего процесс сорбции легких фракций битума, и минерального компонента, являющегося носителем активного компонента (рис. 2).

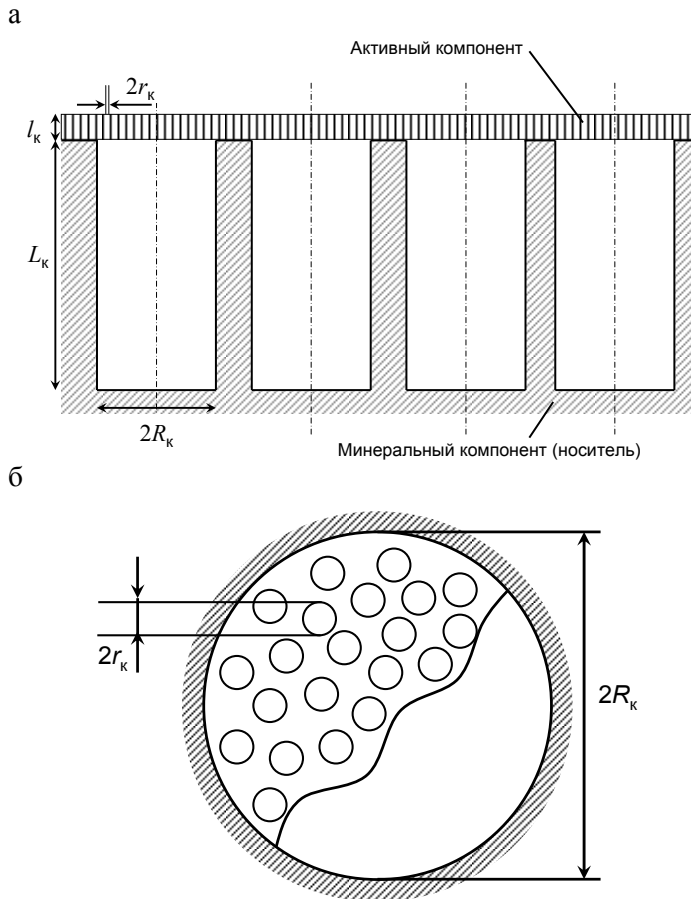


Рис. 2. Модель комплексного модификатора (а) и схема поверхности капилляра (б)  
Очевидно, что критерием эффективности является условие

$$\frac{Q_n}{Q} \gg 1,$$

где  $Q_n$  – расход легких фракций, проходящих через капилляры активного компонента модификатора.

Величину  $Q_n$  запишем в виде:

$$Q_n = N_k^H \frac{\left( \frac{2\sigma \cos(\theta) - P_0}{r_k} \right) \cdot \pi \cdot r_k^4}{8 \cdot \eta \cdot l_k},$$

где  $N_k^H$  – количество капилляров, размещенных на площади, соответствующей сечению капилляра с диаметром  $2R_k$  (см. рис. 2, б),

$$N_k^H = \varphi \left( \frac{R_k}{r_k} \right)^2;$$

здесь  $\varphi$  – плотность упаковки капилляров с диаметром  $r_k$  на поверхности.

Отсюда

$$\frac{Q_H}{Q} = \varphi \frac{\left( \frac{2\sigma}{r_k} \cos(\theta) - P_0 \right) \cdot L_k \cdot r_k^2}{\left( \frac{2\sigma}{R_k} \cos(\theta) - P_0 \right) \cdot l_k \cdot R_k^2}.$$

При введении коэффициентов  $k_R = \frac{R_k}{r_k}$  и  $k_L = \frac{L_k}{l_k}$  соотношение примет вид:

$$\frac{Q_H}{Q} = \varphi \frac{\left( \frac{2\sigma}{r_k} \cos(\theta) - P_0 \right)}{\left( \frac{2\sigma}{R_k} \cos(\theta) - P_0 \right)} \cdot \frac{k_L}{k_R^2} \quad \text{или} \quad \frac{Q_H}{Q} = \varphi \frac{\left( \frac{2\sigma}{r_k} \cos(\theta) - P_0 \right)}{\left( \frac{2\sigma}{r_k} \cos(\theta) - k_R P_0 \right)} \cdot \frac{k_L}{k_R}.$$

Установим граничные значения  $R_k, r_k, L_k, l_k$  модификатора. Значение  $R_k$  определим из равенства

$$\frac{2\sigma}{R_k} \cos(\theta) - P_0 = 0.$$

Тогда

$$R_k = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{P_0}.$$

При  $\sigma = 0,0375$  Н/м,  $P_0 = 101325$  Па  $R_{k,\max} = 740$  нм. Значение  $r_{k,\max}$  определится из уравнения

$$\frac{2\sigma}{r_k} \cos(\theta) - k_R P_0 = 0, \quad \text{следовательно,} \quad r_k = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{k_R P_0}.$$

Результаты расчета  $r_{k,\max}$  представлены на рис. 3.

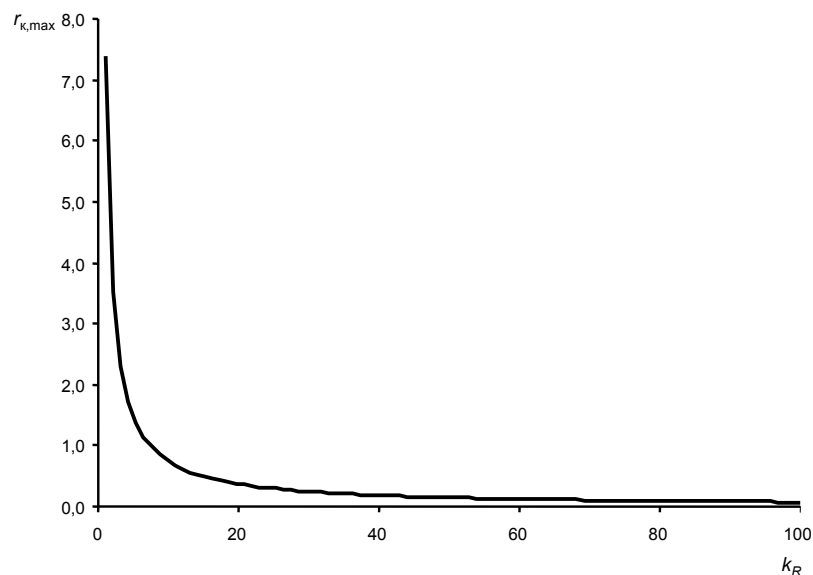


Рис. 3. Зависимость  $r_{k,\max} = f(k_R)$  (при  $\sigma = 0,0375$  Н/м,  $P_0 = 101325$  Па)

Оценку толщины слоя активной части на поверхности минерального носителя  $l_k$  проведем при предположениях:  $\frac{Q_{II}}{Q} = 1$ ;  $k_R = 1$  и  $k_L = \frac{L_k}{l_k} = \frac{d_f}{2l_k}$ . Отсюда максимальная толщина слоя

$$l_{k, \max} = \frac{\varphi \cdot d_f}{2}.$$

Результаты расчета  $l_k$  при  $\varphi \in I[0,52; 0,74]$  представлены на рис. 4.

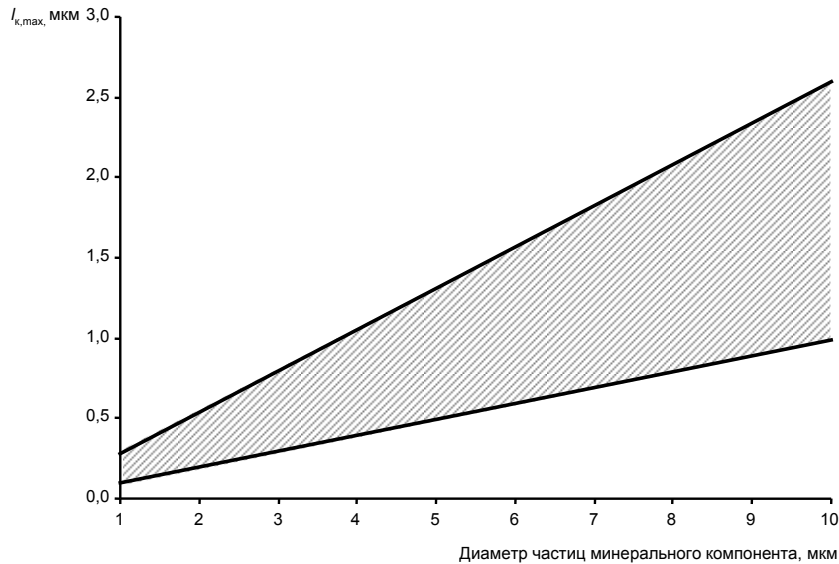


Рис. 4. Зависимость толщины слоя активного компонента  $l_{k, \max}$  от диаметра частиц-носителя  $d_f$

С учетом полученных граничных условий для модели комплексного модификатора можно определить предпочтительные параметры минеральных компонентов, используемых в качестве носителя активного компонента, а также его геометрические характеристики.

Предположим, что имеются два материала с одинаковым химическим составом (в этом случае  $\theta = \text{const}$ ), но различной пористостью:  $\varepsilon_1 = 0,75$  и  $\varepsilon_2 = 0,3$ . При  $R_k = aR_{k, \max}$  ( $a < 1$ ) максимальные диаметры частиц-носителя  $d_{f1} = 4,29$  мкм и  $d_{f2} = 4,11$  мкм. Отсюда  $R_{k,1} = 6,78$  нм,  $R_{k,2} = 4,11$  нм. Из рис. 5 следует, что значительное увеличение эффективности модификатора наблюдается только при толщине слоя активного компонента менее 100 нм.

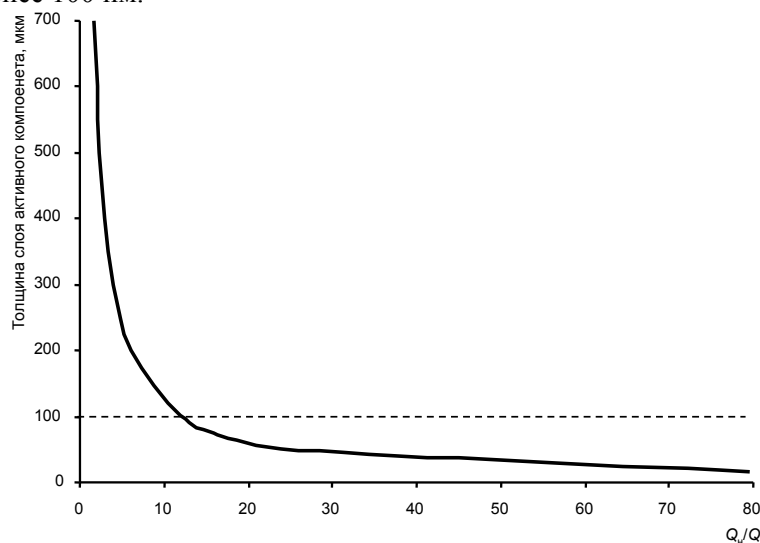


Рис. 5. Зависимость толщины слоя активного компонента от  $Q_{II}/Q$

При условии, что  $\frac{Q_{н}}{Q} = \text{const}$ ,  $k_R = 1$  значения  $k_{l,1} = 23,3$  и  $k_{l,2} = 23,2$  (см. рис. 5)

соответствуют значениям толщины слоя активного компонента  $l_{к,1} = 92$  нм и  $l_{к,2} = 88$  нм. Анализ полученных результатов показывает, что для обеспечения заданной эффективности модификатору на основе минерального материала с меньшей пористостью требуется активация поверхности за счет более тонкого измельчения и нанесения более тонкого слоя активного компонента. Для модификатора на пористом минеральном порошке активный компонент оказывает меньшее влияние на процесс сорбции, поэтому его толщина может быть увеличена. Это позволяет организовать производство такого модификатора по менее энергозатратной технологии.

Таким образом, получение эффективного комплексного модификатора для асфальтобетона возможно при использовании минерального компонента с высокопористой структурой в качестве носителя, на поверхность которого нанесен активный компонент слоем толщиной менее 100 нм.

### Список литературы

1. Королев, Е.В. Модель деструкции и методика прогнозирования долговечности строительных композитов / Е.В. Королев, В.А. Береговой, А.Н. Бормотов, А.И. Еремкин // Труды международной конференции «Concrete durability: achievement and enhancement». – Англия, Шотландия, университет Данди. – С. 345-356.
2. Прошин, А.П. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов. Параметры процесса / А.П. Прошин, Е.В. Королев, С.А. Болтышев, О.В. Королева // Известия вузов. Строительство. – 2005. – №3. – С. 32–36.
3. Гарькина, А.И. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов. Параметры процесса / А.И. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Обзорные прикладной и промышленной математики. – 2008. – Т.15. – Вып. 3. – С. 459–460.
4. Горнаев, Н.В. Взаимодействие битума с влажными минеральными материалами / Н.В. Горнаев // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1967. – №12. – С. 137–139.
5. Гохман, Л.М. О роли органических вяжущих материалов в обеспечении работоспособности асфальтобетона / Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 1987. – №7. – С. 21–23.
6. Вишневецкий, С.М. Пуазёйля Закон / С.М. Вишневецкий [и др.] // Физическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988—1999.
7. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

### References

1. Korolev, E.V. Model decomposition and forecasting technique durability of composites / E.V. Korolev, V.A. Beregovoy, A.N. Bormotov, A.I. Eremkin // Works of international conference «Concrete durability: achievement and enhancement» – England, Scotland, un. Dandy. – P. 345–356.
2. Proshin, A.P. Selection of kinetic model degradation composites. The process parameters / A.P. Proshin, E.V. Korolev, S.A. Boltyshev, O.V. Koroleva // News of Higher Educational Institutions. Construction. – 2005. – №3. – P. 32–36.
3. Garkina, A.I. Selection of kinetic model degradation composites. The process parameters / A.I. Garkina, A.M. Danilov, E.V. Korolev // Review of Applied and Industrial Mathematics. – 2008. – T.15. – Ed. 3. – P. 459–460.
4. Gornaev, N.V. Interaction of bitumen with wet mineral materials / N.V. Gornaev // Journal «News of Higher Educational Institutions. Construction and architecture». – 1967. – №12. – P. 137–139.
5. Gohman, L.M. About the role of organic binders in providing efficiency asphalt / L.M. Gohman // «Highway» magazine (Avtomobilnye Dorogy). – 1987. – №7. – P. 21–23.
6. Vishnetskiy, S.M. Poiseuille's law / S.M. Vishnetskiy [etc.] // Encyclopedia of Physics. – M.: Soviet Encyclopedia, 1988–1999.
7. Physical values: Directory / A.P. Babichev [etc.]. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 1232 p.