

## МОДЕЛЬ КОМПЛЕКСНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО МОДИФИКАТОРА ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

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

Представлена модель комплексного наноразмерного модификатора для асфальтобетона на основе высокопористого минерального компонента в качестве носителя с наноразмерным слоем активного компонента на поверхности.

*Ключевые слова:* закон Пуазейля, капилляр, капиллярное давление, наномодификатор, адсорбция, активный компонент, минеральный носитель

In this paper presents the model of the complex nanomodifier for asphalt based on a highly porous mineral component as a carrier and layer nanoscale active ingredient on the surface.

*Keywords:* Poiseuille's law, capillary, capillary pressure, nanomodifier, adsorption the 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. 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. Так же имеет 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, представляет собой коллоидную систему в масляной среде, в которой асфальтены окружены 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.

При взаимодействии битума с пористым минеральным материалом происходит процесс сорбции легких фракций битумного вяжущего внутри порового пространства. В первом приближении можно записать, что 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:

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

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 частиц и ее геометрических характеристик. Объем пор можно представить как

$$V_{\Pi} = \varepsilon \pi \frac{d_f^3}{6},$$

так

$$V_{\Pi} = N_k \pi R_k^2 l_k,$$

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  $S_f = \pi d_f^2 + 2N_k \pi R_k L_k$  с учетом  $L_k = \frac{d_f}{2}$  и  $V_f = \frac{\pi d_f^3}{6}$  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  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$   $M_{s,\max} = \frac{2\varepsilon_{\max}}{R_k}$ , тогда (рис. 1):

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

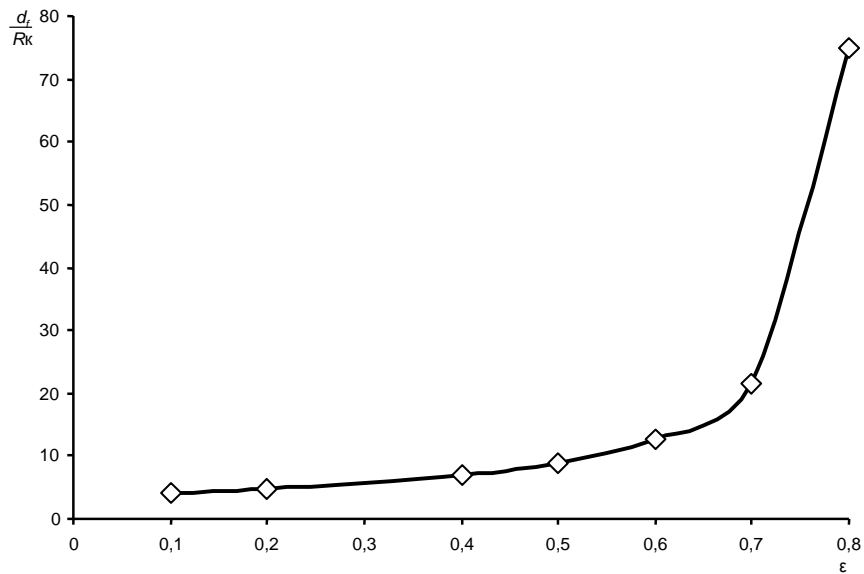


Рис. 1. Зависимость  $\frac{d_f}{R_k} = f(\varepsilon)$

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

Уравнение для расчета  $Q$  можно записать в виде:

$$Q = \frac{\left(\frac{2\sigma}{R_k} - P_0\right) \cdot \pi \cdot R_k^3}{8 \cdot \eta} \quad \text{или} \quad Q = \frac{\left(\frac{2\sigma}{R_k} - P_0\right) \cdot \pi \cdot R_k^4}{8 \cdot \eta \cdot L_k},$$

где  $R_k$  и  $L_k$  – радиус и длина капилляра в минеральной части модификатора.

Изменение параметров капилляров закономерно изменяет величину  $Q$ , а именно: существенно увеличивается  $\Delta P$ . Реализовать такое изменение  $Q$  возможно путем организации на поверхности минеральной части пористого слоя с характеристиками капилляра  $l_k$  и  $r_k$ .

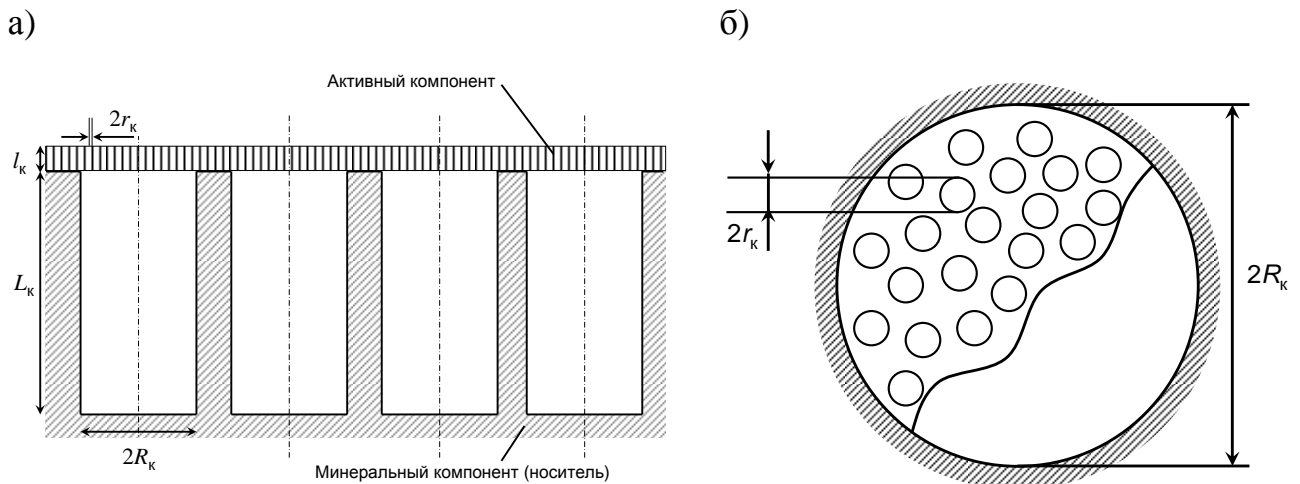


Рис. 2. Модель комплексного модификатора (а) и схема поверхности капилляра (б)

В этом случае формируется модификатор, состоящий из двух частей: активный компонент, ускоряющий процесс сорбции легких фракций битума и минеральный компонент, являющийся носителем активного компонента. Геометрическая модель модификатора представлена на рисунке 2. Очевидно, что критерием эффективности является:

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

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

По аналогии  $Q_H$  запишем в виде:

$$Q_H = N_K^H \frac{\left( \frac{2\sigma}{r_K} \cos \theta - P_0 \right) \cdot \pi \cdot r_K^4}{8 \cdot \eta \cdot l_K},$$

где  $N_K^H$  – количество капилляров, размещенных на площади, соответствующей сечению капилляра с диаметром  $2R_K$  (рисунок 2, б), равно:

$$N_K^H = \varphi \left( \frac{R_K}{r_K} \right)^2,$$

где  $\varphi$  – плотность упаковки капилляров с диаметром  $r_K$  на поверхности.

Отсюда с учетом, а

$$\frac{Q_H}{Q} = \varphi \frac{\left( \frac{2\sigma}{r_K} \cos \theta - P_0 \right) \cdot L_K \cdot r_K^2}{\left( \frac{2\sigma}{R_K} \cos \theta - P_0 \right) \cdot l_K \cdot R_K^2}.$$

При введении коэффициентов  $k_R = \frac{R_K}{r_K}$  и  $k_L = \frac{L_K}{l_K}$  уравнение (10) 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.  $R_K$  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 уравнения:

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

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

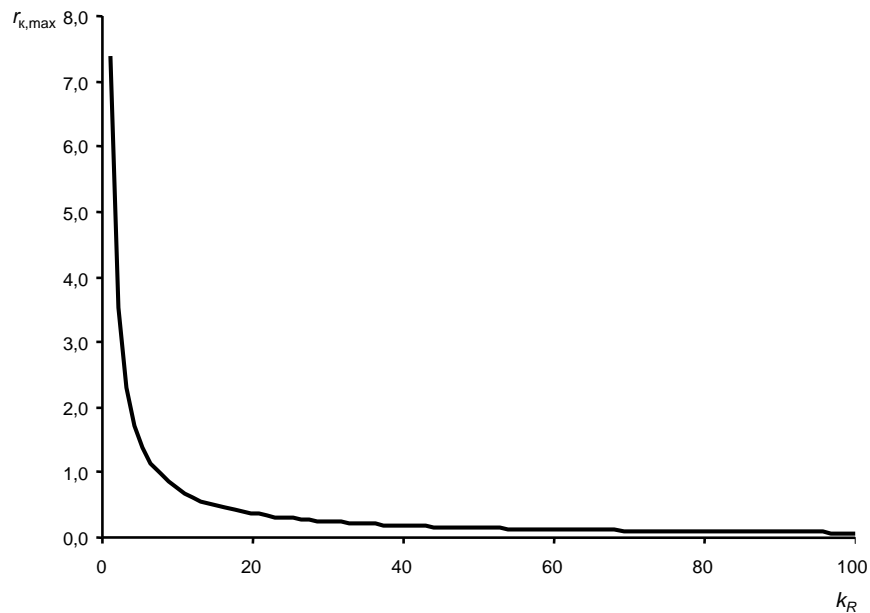


Рис. 3. Зависимость  $r_{k,\max} = f(k_R)$  (при  $\sigma = 0,0375$  Н/м,  $P_0 = 101325$  Па)

Оценку толщины слоя активной части на поверхности минерального носителя  $l_k$  проведем при предположениях:  $\frac{Q_H}{Q} = 1$ ;  $k_R = 1$  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.

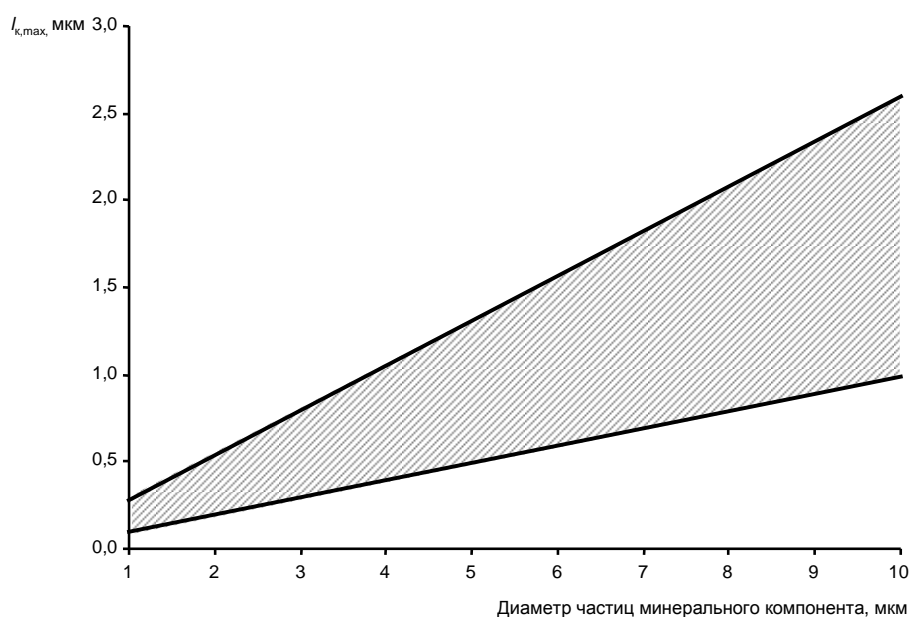


Рис. 4. Зависимость толщины слоя активного компонента  $l_{к,маx}$  от диаметра частиц-носителя  $d_f$

С учетом полученных граничных условий для модели комплексного модификатора можно определить предпочтительные варианты минеральных компонентов, используемых в качестве носителя.

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  $R_k = aR_{к,маx}$  ( $a < 1$ ) максимальные диаметры частиц-носителя  $d_{f1} = 4,29$  мкм и  $d_{f2} = 4,11$  мкм. Отсюда  $R_{к,1} = 6,78$  нм,  $R_{к,2} = 4,11$  нм. Из рис. 5 следует, что значительное увеличение эффективности модификатора наблюдается при ординате параметрической точки 100 нм.



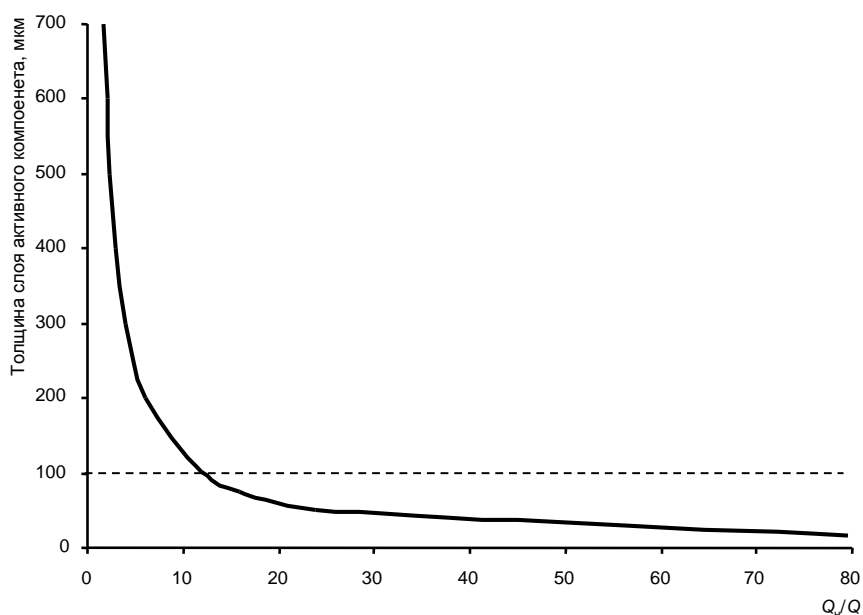


Рис. 5. Зависимость толщины слоя активного компонента от  $Q_n/Q$

Тогда при условии, что  $\frac{Q_n}{Q} = \text{const}$ ,  $k_R = 1$  значение  $k_{l,1} = 23,3$  и  $k_{l,2} = 23,2$ ,

которые соответствуют значению толщины слоя активного компонента  $l_{к,1} = 92$  нм,  $l_{к,2} = 88$  нм. Анализ полученных результатов показывает, что для достижения положительного эффекта модификатору на основе минерального материала с меньшей пористостью требуется активация поверхности за счет более тонкого слоя активного компонента. Для модификатора на пористом минеральном порошке активный компонент оказывает меньшее влияние на процесс сорбции, в то время как минеральный компонент поглощает больший объем легких фракций битума.

Таким образом, получение эффективного комплексного модификатора для асфальтобетона возможно при использовании минерального компонента с высокопористой структурой в качестве носителя, обрабатываемого активным компонентом толщиной слоя 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 / Прошин А.П., Королев Е.В., Болтышев С.А., Королева О.В. // Журнал «Известия вузов. Строительство». – 2005. – №3. – С. 32–36.
3. Гарькина А.И. Выбор кинетической модели деструкции композиционных материалов. Параметры процесса / Гарькина А.И., Данилов А.М., Королев Е.В. // Журнал «Обозрение прикладной и промышленной математики». – Т.15. – вып. 3. – 2008. – 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, Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, [и др.] // Физическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988—1999.
7. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский 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. – Pp. 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 // Journal «News of Higher Educational Institutions. Construction». – 2005. – №3. – Pp. 32–36.
3. Garkina A.I. Selection of kinetic model degradation composites. The process parameters / Garkina A.I., Danilov A.M., Korolev E.V. // Journal «Review of Applied and Industrial Mathematics». – T.15. – ed. 3. – 2008. – Pp. 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. – Pp. 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. – Pp. 21–23.
6. Vishnetskiy S.M. Poiseuille's law / S.M. Vishnetskiy, A.M. Baldin, A.M. Bonch-Bruevish [etc.] // Encyclopedia of Physics. – M.: Soviet Encyclopedia, 1988—1999.
7. Physical values: Directory / A.P. Babichev, N.A. Babushkina, A.M. Bratkovsky, etc. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 1232 p.