

УДК 691.168

С.С. Иноземцев, Е.В. Королев

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»

ВЫБОР МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

В работе осуществлен выбор минерального материала в качестве носителя наноразмерной добавки для асфальтобетона. Определены оптимальные режимы измельчения минеральных материалов, обеспечивающих соответствие параметров их структуры разработанной модели. Проведена оценка влияния различных минеральных носителей наномодификатора на процессы структурообразования. Показано, что среди ряда минеральных материалов (минеральный порошок из доломита, кварцевый наполнитель и диатомит) большая активность по отношению к битуму наблюдается у диатомита, который обладает высокопористой структурой. Показано, что в следствии абсорции легких фракций битума на границе раздела фаз «битум–диатомит» происходит переход свободного битума в пленочное состояние и на поверхности зерен образуются сольватные оболочки, насыщенные асфальтенами. С применением ИК-спектроскопии установлена природа взаимодействия диатомита с битумом и доказано, что при их взаимодействии протекает физическая адсорбция с дополнительной абсорбцией компонентов битума внутрь порового пространства зерен диатомита.

Ключевые слова: наномодификатор, минеральный носитель, сольватный слой, граница раздела фаз, битумная пленка

В настоящее время срок эксплуатации большинства автомобильных дорог значительно ниже требуемого вследствие роста интенсивности движения и увеличения осевых нагрузок автомобильного транспорта [1]. Очевидными причинами преждевременного износа автомобильных дорог является низкое качество применяемых компонентов, низкая культура производства при изготовлении асфальтобетонного покрытия. Реализация Транспортной стратегии Российской Федерации на период до 2030 года требует не только совершенствования методов проектирования автомобильных дорог, поиска инновационных решений, но и создания новых долговечных дорожных асфальтобетонов.

Перспективным материаловедческим направлением повышения долговечности асфальтобетонов является применение различных модифицирующих добавок, изменяющих как деформативные и механо-термические свойства битума, так и активность его взаимодействия с минеральными компонентами. В настоящее время самостоятельную группу модификаторов представляют наноразмерные добавки различной природы.

Имеются примеры успешного применения таких модификаторов для повышения показателей свойств материалов. Так, в работах [2...8] исследовалась возможность применения различных углеродных наноструктур при производстве ор-

ганоминеральных материалов. Однако применение такого подхода сопряжено с рядом трудностей технологического характера, связанного с проблемой равномерного распределения нанообъектов в объеме материала, а также экологическими проблемами, обусловленными безопасностью работ с наночастицами [9].

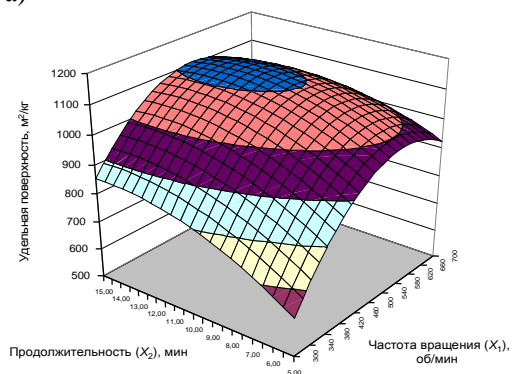
Одним из перспективных направлений в материаловедении для решения задач внедрения нанотехнологии в строительстве является использование различных минеральных материалов микрометрического размера в качестве носителя компонентов модификаторов нанометрического размера.

В работе [10] предложена модель наноразмерного модификатора для асфальтобетона, состоящего из минерального носителя, обладающего высокопористой структурой, и активного поверхностного компонента, обеспечивающего интенсификацию процессов, протекающих на границе раздела «битум – модификатор».

Для проверки адекватности разработанной модели и разработки технологии наномодифицирования в качестве минерального носителя рассматривались кварцевый наполнитель, полученный путем помола кварцевого песка и диатомит, который является высокопористой кремнеземсодержащей породой осадочного происхождения, а в качестве контрольного порошка – минеральный порошок МП-1 из карбонатных пород, традиционно используемый как наполнитель в асфальтобетоне.

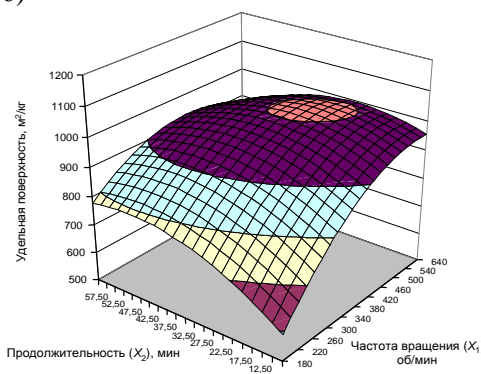
Основным критерием выбора минерального носителя является его дисперсность и пористость. В соответствии с разработанной моделью оптимальный диаметр зерен минерального носителя должен варьироваться в диапазоне от 5 до 20 мкм и обладать пористой структурой, максимальный радиус капилляров в которой не более 740 нм. Для обеспечения возможности применения рассматриваемых минеральных материалов в качестве носителя наноразмерных материалов проведена оптимизация режимов их измельчения.

а)



$$S_{уд} = 1087 + 109,43X_1 + 74,231 \cdot X_2 - 34,75 \cdot X_1 \cdot X_2 - 173,87 \cdot X_1^2 - 61,625 \cdot X_2^2;$$

б)



$$S_{уд} = 976 + 112,99 \cdot X_1 + 24,118 \cdot X_2 - 67,986 \cdot X_1 \cdot X_2 - 101,3 \cdot X_1^2 - 77,5 \cdot X_2^2;$$

Рис. 1. Зависимость площади удельной поверхности от режима измельчения: а) диатомит; б) кварцевый песок

Получены экспериментально-статистические модели (рис. 1), которые позволяют определить режим измельчения для получения минеральных материалов с заданными параметрами, обеспечивающими возможность их применения в качестве носителя (таблица 1).

Табл. 1 – Показатели свойств минеральных материалов после измельчения

Наименование показателя	Минеральный материал	
	Диатомит	Кварцевый наполнитель
Средний приведенный диаметр, мкм	6,11	6,13
Площадь удельной поверхности, м ² /кг	1113	1002
Площадь удельной поверхности полученная методом сорбции азота (БЭТ), м ² /кг	74430	45910
Объем пор с радиусом менее 20 нм, см ³ /г	0,099	0,031

Анализ полученных данных показывает, что для диатомита и кварцевого наполнителя площадь удельной поверхности и средний приведенный диаметр частиц, полученные с применением лазерной дифрактометрии, отличаются незначительно. Однако результаты исследований, полученные с помощью азотной порометрии, свидетельствуют о том, что площадь удельной поверхности, рассчитанная по данным метода БЭТ для диатомита в 1,5 раза больше, чем для кварцевого наполнителя. Это подтверждает наличие у диатомита разветвленной поровой структуры, в которой общий объем пор с радиусом менее 20 нм в 3 раза больше по сравнению с кварцевым наполнителем.

Установить природу взаимодействия рассматриваемых минеральных материалов с битумом возможно как применение высокоинформативных методов исследования структуры материала (ИК-спектроскопии), так и посредством анализа экспериментальных концентрационных зависимостей свойств, для которых наблюдается существенное влияние взаимодействия на границе раздела фаз (интенсивных свойств [11]). При совмещении минерального материала с битумом в результате физико-химических процессов, протекающих на границе раздела фаз, происходит переход битума из объемного состояния в пленочное. На поверхности зерен, битум попадает под влияние молекул поверхностного слоя минеральных материалов [12...15], что способствует формированию пленочной фазы битума, в которой на поверхности зерен адсорбируются смолисто-асфальтеновые компоненты, а масла выступают в качестве смазки, обеспечивающие пластичность смеси [16]. При последовательном увеличении содержания минеральных материалов на начальном этапе изменение предельного напряжения сдвига имеет линейный характер и подчиняется закону А. Эйнштейна. При достижении определенной концентрации начинает формироваться структура с контактным расположением зерен фазы, что приводит к существенному увеличению предельного напряжения сдвига (рис. 2). В данном состоянии реологические свойства смеси определяются

толщиной и свойствами адсорбционно-сольватных оболочек на поверхности зерен.

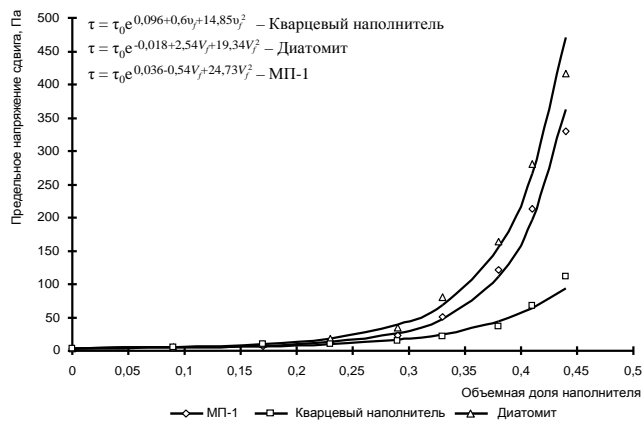


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига от объемного содержания наполнителя при температуре смеси 165 °С

Анализ результатов показывает (рис. 2), что минеральным материалом, обладающим большей поверхностной активностью, является диатомит. Это объясняется образованием на поверхности диатомита битумных пленок, толщина которых больше чем на поверхности минерального порошка и кварцевого наполнителя (рис. 3). Толщина адсорбционно-сольватного слоя битума, образуемого на границе раздела фаз «битум – минеральный материал», является величиной, позволяющей независимо от геометрических характеристик наполнителя оценить его активность.

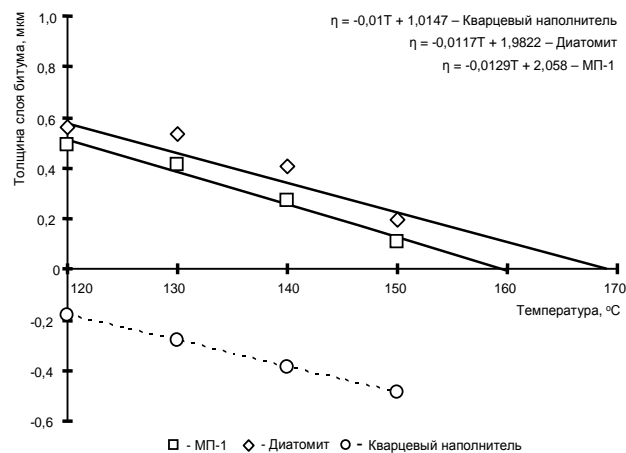


Рис. 3. Зависимость толщины оболочки битума на поверхности минеральных материалов от температуры*

Результаты, полученные с применением разработанного метода [17], показывают, что при взаимодействии с битумом на поверхности зерен минерального порошка и диатомита образуется адсорбционно-сольватный слой битума, а на поверхности зерен кварцевого наполнителя – не формируется. При этом в широком диапазоне температур толщина адсорбционно-сольватного слоя битума на поверхности зерен диатомита больше, чем на поверхности зерен минерального порошка МП-1.

Процессы, протекающие на границе раздела фаз «битум – минеральный материал», оказывают существенное влияние также на теплостойкость битумо-минеральных смесей (рис. 4). Характерными являются зависимости $f(v_f) = \frac{dt_p}{dv_f}$, не-

линейность которых свидетельствует о наличии специфических взаимодействий в дисперсной системе, а постоянная скорость изменения температуры размягчения $\frac{dt_p}{dv_f}$ – об их отсутствии:

$$\frac{dt_p}{dv_f} = -\frac{b + 2cv_f}{(a + bv_f + cv_f^2)^2},$$

где v_f – объемная степень наполнения; a, b, c – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены на рис. 4.

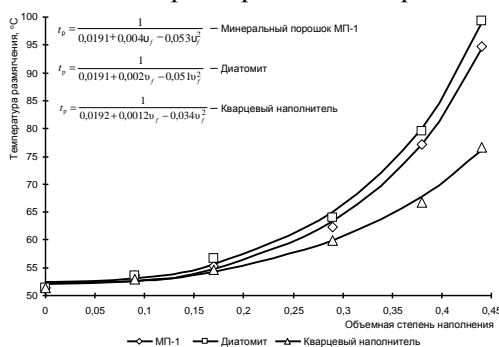


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения от объемной степени наполнения

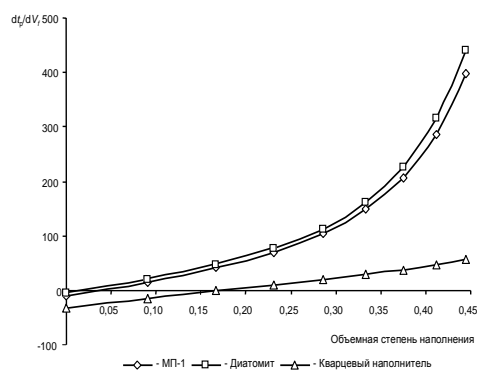


Рис. 5. Зависимость изменения dt_p / dv_f от объемной степени наполнения

* Определение толщины адсорбционно-сольватного слоя битума проводили по методике, предложенной в [17].

Полученные зависимости (рис. 5) также подтверждают взаимодействие диатомита и известняка с битумом; смесь «битум – кварцевый наполнитель» является механической смесью без взаимодействия на границе раздела фаз.

Очевидно, что образование битумных пленок на поверхности минерального порошка МП-1 из доломита преимущественно связано с хемосорбцией битума карбонатными породами [12, 15, 16], в то время как кремнеземсодержащие минеральные материалы, такие как диатомит, индифферентны по отношению к активным функциональным группам битума. Указанное подтверждается данными ИК-спектроскопии смесей битума с диатомитом (рис. 6).

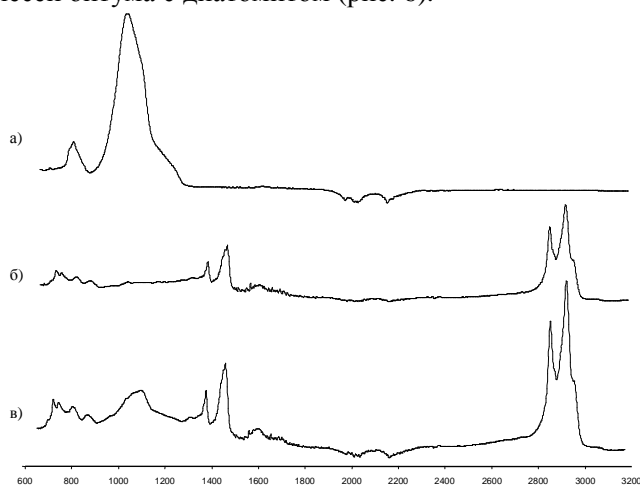


Рис. 6. ИК-спектры: диатомит (а); битум (б), смесь битума с диатомитом (в)

Установлено, что новых максимумов на спектре не образуется, а максимумы, соответствующие различным функциональным группам органических соединений значительно не изменяются. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии битума с диатомитом химические процессы не протекают и не образуются новых соединений, а происходит лишь физическая адсорбция битума на поверхности зерен.

Протекание хемосорбции на границе раздела фаз «битум – минеральный порошок МП-1» является основной причиной высокой эффективности карбонатных пород в качестве структурирующего компонента в битумо-минеральных смесях. Указанное также следует из данных рис. 3 при установлении условия исключения геометрического фактора, то есть, посредством сопоставления значений предельного напряжения сдвига при постоянной площади границы раздела фаз $[\tau]_{S_f}$.

Площадь границы раздела равна:

$$S_f = v_f \rho_f S_{уд},$$

где v_f – объемная доля наполнителя; ρ_f – плотность материала наполнителя; $S_{уд}$ – удельная поверхность наполнителя.

При $S_f = \text{const}$ объемная доля равна

$$v_f = \frac{S_f}{\rho_f S_{уд}}$$

Соотношение $\frac{(v_f^*)_{МП-1}}{(v_f^*)_Д}$ по данным таблицы 1 и известным характери-

кам МП-1 равно $\frac{(v_f^*)_{МП-1}}{(v_f^*)_Д} = \frac{0,2}{0,1} = 1,99 = \text{const}$, а $\frac{[\tau]_{S_f}^{МП-1}}{[\tau]_{S_f}^Д} = 1,61$ (при $\rho_{МП-1} =$

$2,826 \text{ г/см}^3$; $\rho_Д = 2,105 \text{ г/см}^3$; $S_{уд(МП-1)} = 416 \text{ м}^2/\text{кг}$; $S_{уд(Д)} = 1113 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Таким образом, образование ориентированных слоев битума на границе раздела фаз «битум – диатомит» обусловлено протеканием физических процессов сорбции, которые интенсифицируются вследствие развитой поровой структуры диатомита. Такую сорбцию фракций битума поверхностью порового пространства всех частиц диатомита можно рассматривать как частный случай абсорбции.

Библиографический список

1. *Левитин И.Е.* Аналитическая записка по теме: Повышение эффективности строительства и эксплуатации автомобильных дорог в российской Федерации // Совместная конференция Общественного совета при федеральном дорожном агентстве Министерства транспорта Российской Федерации, Общественной палаты Российской Федерации. – Москва, 2011.
2. *Quintero, Luz S., Sanabria, Luis E.* Analysis of Colombian Bitumen Modified With a Nanocomposite // Journal of Testing and Evaluation (JTE). Volume 40, Issue 7 (December 2012).
3. *Готовцев В.М., Шатунов А.Г., Румянцев А.Н., Сухов В.Д.* Нанотехнологии в производстве асфальтобетона // Научные исследования. 2013. №1. С. 191–195.
4. *Vysotskaya M.* Polymer-bitumen Binder with the Addition of Single-walled Carbon Nanotubes // Advanced Materials Research. Vol. 699 (2013) – Pp. 530-534.
5. *Vysotskaya M., Kuznetsov D., Barabash D.* Nanostructured road-building materials based on organic binders // Construction Materials. № 4. 2013. – Pp. 20-23.
6. *Xiao F., Amirkhanian A., Amirkhanian S.* Influence of Carbon Nanoparticles on the Rheological Characteristics of Short-Term Aged Asphalt Binders // J. Mater. Civ. Eng. (2011); 23 (4). Pp. 423–431.
7. *Ye Chao, Chen Huaxin.* Study on road performance of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified asphalt // The Building Materials. 2009. – № 6.
8. *Xiao Peng, Li Xue-feng.* Research on the Performance and Mechanism of Nanometer ZnO/SBS Modified Asphalt // Journal of Highway and Transportation Research and Development. 2007. – № 6.
9. *Королев Е.В.* Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия КазГАСУ. 2011. № 2 (16). С. 200–208.
10. *Иноземцев С.С., Гришина А.Н., Королев Е.В.* Модель комплексного наноразмерного модификатора для асфальтобетона // Региональная архитектура и строительство. 2013. № 3. С. 15–21.
11. *Баженов Ю.М., Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В.* Системный анализ в строительном материаловедении. – М.: МГСУ, 2012. 152 с.

12. *Королев И.В.* Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальто-бетоне [Текст] // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1981. № 8. С. 63–67.
13. *Горельшев Н.В.* Взаимодействие битума и минерального порошка в асфальтовом бетоне // Труды ХАДИ – Харьков. 1955. Вып. 16. С. 10–23.
14. *Ядыкина В.В.* Взаимосвязь донорно-акцепторных свойств поверхности минеральных материалов с их реакционной способностью при формировании органо-минеральных композитов // Известия вузов строительства. 2004. №4. С. 46–50.
15. *Ядыкина В.В.* Влияние активных поверхностных центров кремнеземсодержащих минеральных компонентов на взаимодействие с битумом // Известия вузов строительства. 2003. №9. С. 75–79.
16. *Горельшева Л.А.* Теоретические аспекты взаимодействия различных порошкообразных материалов с органическим вяжущим // Пути экономии материальных и энергетических ресурсов при ремонте и реконструкции автомобильных дорог / НПО Росдорнии. – М.: МАДИ, 1989. Вып. 1. С. 29–35.
17. *Иноземцев С.С., Поздняков М.К., Королев Е.В.* Исследование адсорбционно-сольватного слоя битума на поверхности минерального порошка // Вестник МГСУ. 2012. № 11. С. 159–167.

Об авторах: **Иноземцев Сергей Сергеевич** – к.т.н., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный строительный университет», ФГБОУ ВПО «МГСУ» НИУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26, тел. 8-499-188-04-00, inozemcevss@mgsu.ru;

Королев Евгений Валерьевич – д.т.н., профессор, советник РААСН, директор научно-образовательного центра по направлению «нанотехнологии», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный строительный университет», ФГБОУ ВПО «МГСУ» НИУ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д.26, тел. 8-499-188-04-00, korolev@nocnt.ru.

S.S. Inozemtcev, E.V. Korolev

CHOICE OF MINERAL CARRIER OF NANOSCALE ADDITIVES FOR ASPHALT

In this paper mineral material was selected as a carrier of nanoscale additives for asphalt. Optimum modes grinding mineral materials were identified, which provide conformity parameters of structures developed model. The influence of different mineral carriers nanomodifier on structure formation processes. It is shown that a number of mineral materials diatomite has higher activity in relation to the bitumen because it has a highly porous structure. It is shown that lighter fractions of bitumen adsorbed on the surface of diatomite and bitumen changes from the free state in the film, where formed on the phase boundary “bitumen – diatomite” solvation shell of bitumen, which is saturated with asphaltenes. Using IR spectroscopy defined the nature of the interaction of diatomite and bitumen and proved that for their interaction physical adsorption proceeds with additional absorption of bitumen components inside the pore space diatomite grains.

Keywords: nanomodifier, mineral carrier, solvation layer, phase boundary, bitumen film

References

1. Levitin I.E. Analiticheskaya zapiska po teme: Povysheniye effektivnosti stroitel'stva i ekspluatatsii avtomobil'nykh dorog v rossiyskoy Federatsii // *Joint conference of the Public Council*

under the Federal Road Agency of the Ministry of Transport of the Russian Federation, the Public Chamber of the Russian Federation. – Moscow, 2011.

2. Quintero, Luz S., Sanabria, Luis E. Analysis of Colombian Bitumen Modified With a Nanocomposite // *Journal of Testing and Evaluation (JTE)*. Volume 40, Issue 7 (December 2012).

3. Gotovtcev V.M., Shatunov A.G., Romyantsev A.N., Sukhov V.D. Nanotekhnologii v proizvodstve asfal'tobetona // *Nauchnye issledovaniya*. 2013. № 1. Pp. 191–195.

4. Vysotskaya M. Polymer-bitumen Binder with the Addition of Single-walled Carbon Nanotubes // *Advanced Materials Research*. Vol. 699 (2013) – Pp. 530-534.

5. Vysotskaya M., Kuznetsov D., Barabash D. Nanostructured road-building materials based on organic binders // *Construction Materials*. № 4. 2013. – Pp. 20-23.

6. Xiao F., Amirkhanian A., Amirkhanian S. Influence of Carbon Nanoparticles on the Rheological Characteristics of Short-Term Aged Asphalt Binders // *J. Mater. Civ. Eng.* (2011); 23 (4). Pp. 423–431.

7. Ye Chao, Chen Huaxin. Study on road performance of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ modified asphalt // *The Building Materials*. 2009. – № 6.

8. Xiao Peng, Li Xue-feng. Research on the Performance and Mechanism of Nanometer ZnO/SBS Modified Asphalt // *Journal of Highway and Transportation Research and Development*. 2007. – № 6.

9. Korolev E.V. *Problemy i perspektivy nanotekhnologii v stroitel'stve* // *Izvestia KazGASU*. 2011. № 2 (16). Pp. 200–208.

10. Inozemtcev S.S., Grishina A.N., Korolev E.V. Model' kompleksnogo nanorazmernogo modifikatora dlya asfal'tobetona // *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo*. 2013. № 3. Pp. 15–21.

11. Bazhenov Yu.M., Gar'kina I.A., Danolov A.M., Korolev E.V. *Sistemnyy analiz v stroitel'nom materialovedenii*. – M.: MGSU, 2012. 152 p.

12. Korolev I.V. Model' stroyeniya bitumnoy plenki na mineral'nykh zernakh v asfal'tobetone [Text] // *Izvestia vuzov. Construction and architecture*. 1981. № 8. Pp. 63–67.

13. Gorelyshev N.V. Vzaimodeystviye bituma i mineral'nogo poroshka v asfal'tovom betone // *Trudy HADI – Kharkiv*. 1955. Vol. 16. Pp. 10–23.

14. Yadykina V.V. Vzaimosvyaz' donorno-aktseptornykh svoystv poverkhnosti mineral'nykh materialov s ikh reaktsionnoy sposobnost'yu pri formirovaniy organo-mineral'nykh kompozitov // *Izvestia vuzov. Construction*. 2004. №4. Pp. 46–50.

15. Yadykina V.V. Vliyaniye aktivnykh poverkhnostnykh tseftrov kremnezemsoderzhashchikh mineral'nykh komponentov na vzaimodeystviye s bitumom // *Izvestia vuzov. Construction*. 2003. №9. Pp. 75–79.

16. Gorelysheva L.A. Teoreticheskiye aspekty vzaimodeystviya razlichnykh poroshkobraznykh materialov s organicheskim vyazhushchim // *Puti ekonomii material'nykh i energeticheskikh resursov pri remonte i rekonstruktsii avtomobil'nykh dorog / NPO Rosdornii*. – M.: MADI, 1989. Vol. 1. Pp. 29–35.

17. Inozemtcev S.S., Pozdyakov M.K., Korolev E.V. Issledovaniye adsorbtsionno-sol'vatnogo sloya bituma na poverkhnosti mineral'nogo poroshka // *Vestnik MGSU*. 2012. № 11. Pp. 159–167.

About the authors: **Inozemtcev Sergei Sergeevich** – PhD, test engineer of research and education center "Nanotechnology" National Research University Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) 129337, Moscow, Yaroslavckoe highway, 26, tel. +7-499-188-04-00, inozemtcevss@mgsu.ru;

Korolev Evgenii Valerievich – Dr, professor, director of research and education center "Nanotechnology" National Research University Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) 129337, Moscow, Yaroslavckoe highway, 26, tel. +7-499-188-04-00, korolev@nocnt.ru.