

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 625.8

С.С. Иноземцев, Е.В. Королев

ФГБОУ ВПО «МГСУ»

ВЫБОР МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

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 вследствие абсорбции 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 внутри порового пространства зерен диатомита.

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

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 являются низкое качество применяемых компонентов, низкая культура производства при изготовлении асфальтобетонного покрытия. Реализация Транспортной стратегии Российской Федерации на период до 2030 г. 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 [2—8] исследовалась возможность применения различных углеродных наноструктур при производстве органоминеральных материалов. Однако применение такого подхода сопряжено с рядом трудностей технологического характера, связанного с проблемой

равномерного распределения нанобъектов 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 [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.

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 (табл.).

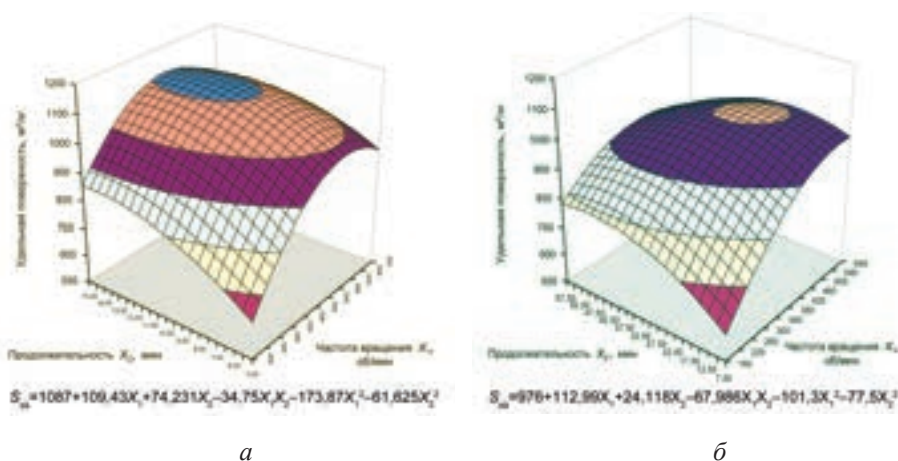


Рис. 1. Зависимость площади удельной поверхности от режима измельчения: а — диатомит; б — кварцевый песок

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 применением 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, выступающие в качестве смазки, обеспечивают 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.

Анализ результатов показывает (см. 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.

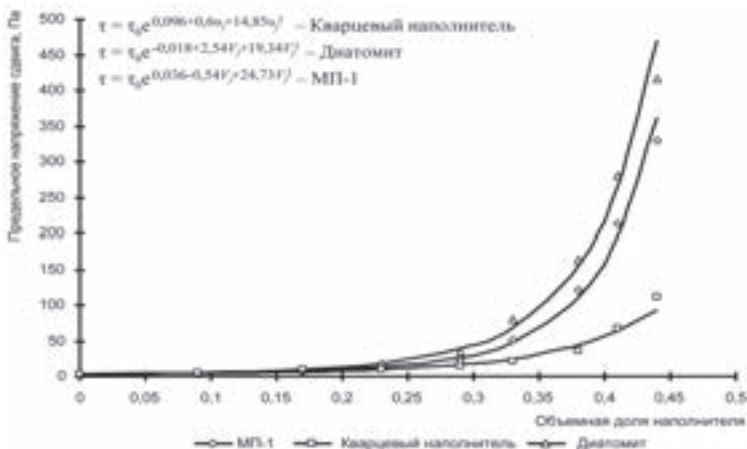


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига от объемного содержания наполнителя при температуре смеси 165 °С

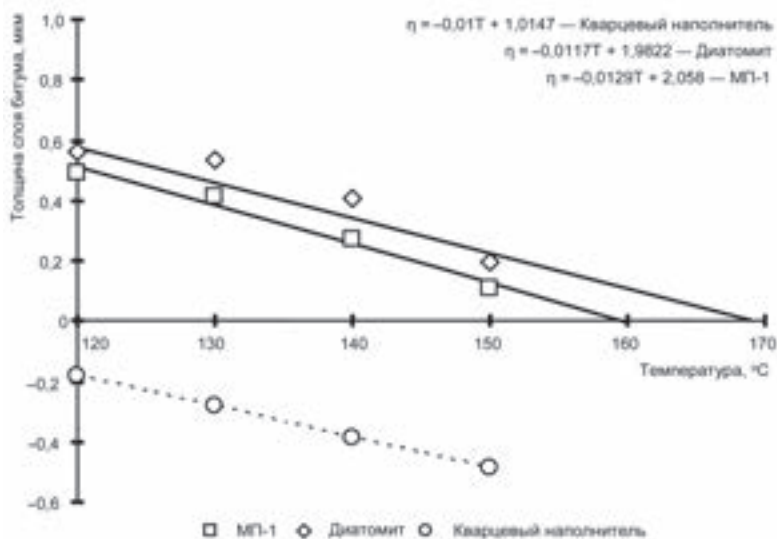


Рис. 3. Зависимость толщины оболочки битума на поверхности минеральных материалов от температуры¹

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 он 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

¹ Определение толщины адсорбционно-сольватного слоя битума проводили по методике, предложенной в [17].

$f(v_f) = \frac{dt_p}{dv_f}$, нелинейность 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.

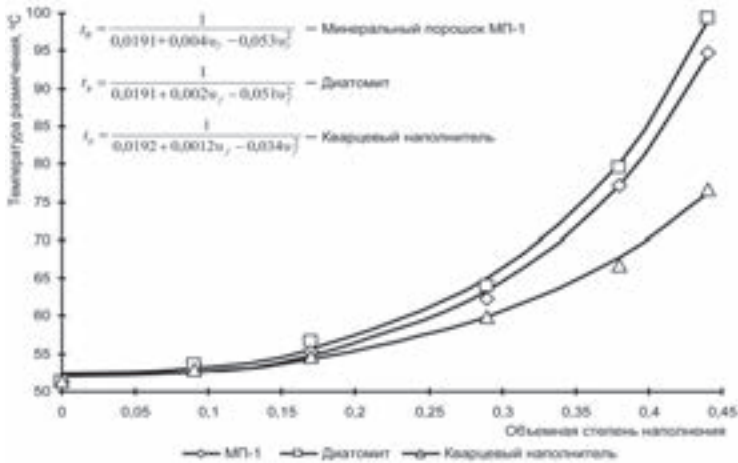


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения от объемной степени наполнения

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.

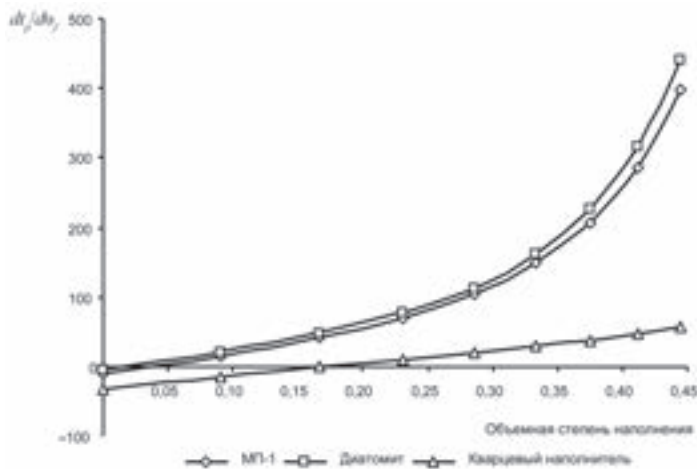


Рис. 5. Зависимость изменения dt_p / dv_f от объемной степени наполнения

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).

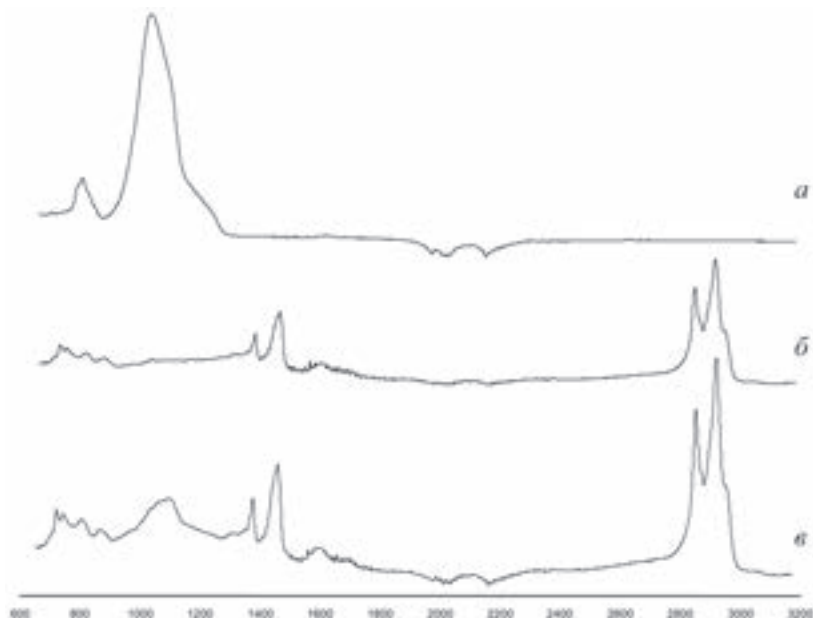


Рис. 6. ИК-спектры: диатомит (а), битум (б), смесь битума с диатомитом (в)

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 образуется 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, т.е. 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 и известным характеристикам 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. М., 2011.
2. Quintero Luz S., Sanabria Luis E. Analysis of Colombian Bitumen Modified With a Nanocomposite // Journal of Testing and Evaluation (JTE). December 2012, vol. 40, Issue 7. pp. 1—7. DOI: 10.1520/JTE20120198.
3. Нанотехнологии в производстве асфальтобетона / В.М. Готовцев, А.Г. Шатунов, А.Н. Румянцев, В.Д. Сухов // Научные исследования. 2013. № 1. С. 191—195.
4. Vysotskaya M. Polymer-bitumen Binder with the Addition of Single-walled Carbon Nanotubes // Advanced Materials Research. 2013, vol. 699, pp. 530—534. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.699.530.
5. Vysotskaya M., Kuznetsov D., Barabash D. Nanostructured road-building materials based on organic binders // Construction Materials. 2013, no. 4, 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 // New Building Materials. 2009, no. 6, pp. 82—84.
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, no. 6, pp. 12—16.
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. Системный анализ в строительном материаловедении / Ю.М. Баженов, И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев. М. : МГСУ, 2012. 152 с.
12. Королев И.В. Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальтобетоне // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1981. № 8. С. 63—67.

13. Горельшнев Н.В. Взаимодействие битума и минерального порошка в асфальто-вом бетоне // Труды ХАДИ. 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 высших учебных заведений. Строительство. 2004. № 4. С. 46—50.
15. Ядыкина В.В. Влияние активных поверхностных центров кремнеземсодержащих минеральных компонентов на взаимодействие с битумом // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2003. № 9. С. 75—79.
16. Горельшнев Л.А. Теоретические аспекты взаимодействия различных порошкообразных материалов с органическим вяжущим // Пути экономии материальных и энергетических ресурсов при ремонте и реконструкции автомобильных дорог : сб. науч. тр. 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.

Поступила в редакцию в феврале 2014 г.

Об авторах: **Иноземцев Сергей Сергеевич** — кандидат технических наук, инженер-испытатель научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8(499)188-04-00, inozemtsev@mgisu.ru;

Королев Евгений Валерьевич — доктор технических наук, профессор, советник РААСН, директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии», проректор, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8(499)188-04-00, korolev@nocnt.ru.

Для цитирования: *Иноземцев С.С., Королев Е.В. Выбор минерального носителя наноразмерной добавки для асфальтобетона // Вестник МГСУ. 2014. № 3. С. 158—167.*

S.S. Inozemtsev, E.V. Korolev

CHOOSING MINERAL CARRIER OF NANOSCALE ADDITIVES FOR ASPHALT CONCRETE

At present time the operation life of the majority of roads is essentially shorter than required. The reason for it is the increase in traffic intensity and axle loads of automobile transport. The obvious reasons for early wear of roads are the low quality of the components used and low industrial standards while producing asphalt pavement.

In this paper the mineral material was selected as a carrier of nanoscale additives for asphalt. The optimal modes for grinding mineral materials were identified, which provide correspondence of their structure parameters with the developed model. The influence of different mineral nanomodifier carriers on the structure formation processes was estimated. It is shown that among a number of mineral materials diatomite has high activity in relation to the bitumen, because it has a highly porous structure. It is also shown that as a result of lighter fractions of bitumen adsorption on the border of phase interface, diatomite and bitumen changes from the free state to the film, and solvate shell of bitumen is saturated with asphaltenes. With the help of IR spectroscopy the authors defined the nature of the diatomite and bitumen interaction and proved that in the process of their interaction there occurs physical adsorption with additional absorption of bitumen components into the pore space of diatomite grains.

Key words: nanomodifier, mineral carrier, solvate layer, phase boundary, bitumen film, nanoscale additive.

References

1. Levitin I.E. Analiticheskaya zapiska po teme: Povysheniye effektivnosti stroitel'stva i ekspluatatsii avtomobil'nykh dorog v rossiyskoy Federatsii [Analytical Note on the Topic: Raising the Efficiency of Construction and Operation of Roads in Russian Federation]. *Sovmestnaya konferentsiya Obshchestvennogo soveta pri federal'nom dorozhnom agentstve Ministerstva transporta Rossiyskoy Federatsii, Obshchestvennoy palaty 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)*. 2012, vol. 40, no. 7, pp. 1—7. DOI: 10.1520/JTE20120198.
3. Gotovtcev V.M., Shatunov A.G., Rumyantsev A.N., Sukhov V.D. Nanotekhnologii v proizvodstve asfal'tobetona [Nanotechnologies in Bitumen Concrete Production]. *Nauchnye issledovaniya* [Scientific Investigations]. 2013, no. 1, pp. 191—195.
4. Vysotskaya M. Polymer-bitumen Binder with the Addition of Single-walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 699, pp. 530—534. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.699.530.
5. Vysotskaya M., Kuznetsov D., Barabash D. Nano-structured Road Building Materials on the Basis of Organic Binders. *Construction Materials*. 2013, no. 4, pp. 20—23.
6. Xiao F., Amirkhanian A., Amirkhanian S. Influence of Carbon Nanoparticles on the Rheological Characteristics of Short-Term Aged Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011, no. 23 (4), pp. 423—431.
7. Ye Chao, Chen Huaxin. Study on Road Performance of Nano-SiO₂ and Nano-TiO₂ Modified Asphalt. *New Building Materials*. 2009, no. 6, pp. 82—84.
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, no. 6, pp. 12—16.
9. Korolev E.V. Problemy i perspektivy nanotekhnologii v stroitel'stve [Problems and Prospects of Nanotechnology in the Construction]. *Izvestia KazGASU* [Proceedings of Kazan State University of Architecture and Engineering]. 2011, no. 2 (16), pp. 200—208.
10. Inozemtcev S.S., Grishina A.N., Korolev E.V. Model' kompleksnogo nanorazmernogo modifikatora dlya asfal'tobetona [The Model of Complex Nanoscale Modifier for Bitumen Concrete]. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo* [Regional Architecture and Construction]. 2013, no. 3, pp. 15—21.
11. Bazhenov Yu.M., Gar`kina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V. *Sistemnyy analiz v stroitel'nom materialovedenii* [System Analysis in Construction Materials Science]. Moscow, MGSU Publ., 2012, 152 p.
12. Korolev I.V. Model' stroyeniya bitumnoy plenki na mineral'nykh zernakh v asfal'tobetone [Structural Model of Bituminous Film on Mineral Grains in Bitumen Concrete]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo i arhitektura* [News of Higher Educational Institutions. Construction and Architecture]. 1981, no. 8, pp. 63—67.
13. Gorelyshev N.V. Vzaimodeystviye bituma i mineral'nogo poroshka v asfal'tovom betone [The Interaction of Bitumen and Mineral Powder in Asphalt Concrete]. *Trudy HADI* [Works of Kharkiv National Automobile and Highway University]. 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 [Interrelation of Donor-acceptor Properties of the Mineral Materials Surface with their Reactive Capacity in the Process of Organo-mineral Composites Formation]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2004, no.4, pp. 46—50.

15. Yadykina V.V. Vliyaniye aktivnykh poverkhnostnykh tsentrov kremnezem-soderzhashchikh mineral'nykh komponentov na vzaimodeystviye s bitumom [The Influence of Active Surface Sites of Mineral Components Containing Stones and Soil on the Interaction with Bitumen]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2003, no. 9, pp. 75—79.

16. Gorelysheva L.A. Teoreticheskiye aspekty vzaimodeystviya razlichnykh poroshkoobraznykh materialov s organicheskim vyazhushchim [Theoretical Aspects of Various Powder-like Materials Interaction with Organic Binder]. *Puti ekonomii material'nykh i energeticheskikh resursov pri remonte i rekonstruktsii avtomobil'nykh dorog: sbornik nauchnykh trudov NPO Rosdornii* [Ways of Saving Physical and Energy Resources in the Process of Repair and Reconstruction of Roads: Collection of Scientific Works of Rosdornii]. Moscow, MADI Publ., 1989, vol. 1, pp. 29—35.

17. Inozemtsev S.S., Pozdyakov M.K., Korolev E.V. Issledovaniye adsorbtsionno-sol'vatnogo sloya bituma na poverkhnosti mineral'nogo poroshka [Research of the Absorption-solvate Layer of Bitumen on the Surface of the Mineral Filler]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 11, pp. 159—167.

About the authors: **Inozemtsev Sergey Sergeevich** — Candidate of Technical Sciences, test engineer, Research and Educational Center on "Nanotechnology", **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; +7-499-188-04-00; inozemcevss@mgsu.ru;

Korolev Evgeniy Valer'evich — Doctor of Technical Sciences, Professor, Adviser, Russian Academy of Architectural and Building Sciences (RAACS), director, Research and Educational center on "Nanotechnology", Vice Rector, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; +7 (499) 188-04-00; korolev@nocnt.ru.

For citation: Inozemtsev S.S., Korolev E.V. Vybor mineral'nogo nositelya nanorazmernoy dobavki dlya asfal'tobetona [Choosing Mineral Carrier of Nanoscale Additives for Asphalt Concrete]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2014, no. 3, pp. 158—167.