

# АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ «МИНЕРАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ – ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЯЖУЩЕЕ»

Е. Э. Самойлова, к.т.н., доцент; Р. В. Фролов; К. В. Терехов

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

**Аннотация.** Проведено исследование смачивания минеральных порошков при получении асфальтополимервяжущих веществ.

Свойства асфальтовяжущего во многом определяются взаимодействием на границе раздела фаз минеральный порошок – органическое вяжущее (МП-ОВ), а параметры этого взаимодействия определяются, прежде всего, процессами на поверхности раздела фаз – смачиванием и растеканием. Хорошее смачивание является необходимым условием прочного адгезионного соединения в системе «минеральный материал – органическое вяжущее» и, следовательно, заданных механических свойств композиционного материала [1-8]. При получении асфальтовяжущих имеет место иммерсионное смачивание, основной характеристикой которого является теплота смачивания [9].

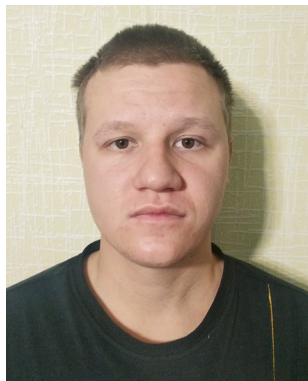
Теплоту смачивания (изменение энтальпии  $\Delta H$ ) определяли в изотермических условиях на калориметре ДАК-1-1А в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС.

Процесс совмещения минерального порошка (МП) с битумом выполнялся разбиванием тонкостенной ампулы в калориметрическом стакане с помощью специального приспособления к прибору ДАК-1-1А с последующим смешением компонентов. Предварительно определяли тепловой эффект от самой процедуры разбивания.

**Ключевые слова:** смачивание, минеральный порошок, битум, асфальтовяжущее, асфальтополимервяжущее вещество, теплота смачивания, калориметр, композиционные материалы.



*Самойлова  
Елена Эдуардовна*



*Фролов  
Роман Витальевич*



*Терехов  
Кирилл Вячеславович*

## ВВЕДЕНИЕ

Свойства асфальтобетонов определяются, прежде всего, качеством органического вяжущего и энергией взаимодействия на поверхности раздела фаз «битум – минеральный материал». Необходимо отметить, что вязкие нефтяные дорожные битумы, используемые для производства горячих асфальтобетонных смесей, характеризуются высокими температурами перехода в упруго-хрупкое состояние, невысокими температурами текучести, а также неудовлетворительными адгезионно-когезионными свойствами адсорбционно-сольватных слоев на поверхности минеральных материалов.

Битум как органическое вяжущее является одним из основных дорожно-строительных материалов в силу тех свойств, которые он проявляет в составе дорожных покрытий. Взаимодействие минеральных материалов и органических вяжущих является важнейшим элементом структурообразования в бетонах на органических вяжущих, так как оно, при прочих равных условиях, определяет прочность и деформативность асфальтобетонов при эксплуатационных температурах, способность их противостоять изменяющемуся влажностному режиму и старению [1-8].

## АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Повышение долговечности асфальтобетона для работы в условиях интенсивного и грузонапряженного движения при воздействии агрессивных факторов

окружающей среды возможно при создании структуры асфальтобетона, которая рационально сочетает наиболее плотную упаковку полидисперсных частиц минерального остова (микроструктура плавно переходит в мезоструктуру, а затем в макроструктуру) и непрерывную пространственную сетку эластичного вяжущего с высокими значениями адгезии и когезии при минимально возможной толщине асфальтовяжущего вещества. Важнейшей составляющей структуры долговечного асфальтобетона является контактная зона – зона взаимодействия органического вяжущего с поверхностью минеральных материалов. В настоящее время недостаточно изучены химические процессы при формировании композитов на основе МП и битума. Проблема смачивания с термодинамической точки зрения сводится к адсорбции олигомерных и полимерных молекул на границе раздела фаз ОВ-МП [10-13].

Процессы на границе раздела фаз, структура граничных слоев, их влияние на адгезионную прочность и свойства композиционных материалов подробно рассмотрены в работах [1-8].

**Целью работы** является анализ смачивания минеральных порошков, полученных из мрамора (в дальнейшем – кальцит) и кварцевого песка (в дальнейшем – кремнезем). Размер частиц 1...71 мкм, удельная поверхность 300 м<sup>2</sup>/кг.

В качестве смачивающей жидкости использован дорожный битум БНД 40/60 с температурой размягчения по КиШ  $T_p = 51,5$  °С; растяжимость при 25 °С  $D_{25} > 1$  м; температура хрупкости  $T_{xp} = -17$  °С; температура вспышки более 250 °С; интервал пластичности 69 °С; изменение температуры размягчения после прогрева (160 °С) 4,5 °С; содержание водорастворимых соединений 0,2%; эластичность при 25 °С – 0,3%.

С использованием представлений Гуна Р. Б. и Золотарева В. А. [15, 16] были определены индекс пенетрации, коэффициент стандартных свойств и структурно-реологический тип битума.

Индекс пенетрации (1).

$$0,02 \cdot \frac{20 - ИП}{10 + ИП} = \frac{lg800 - lg}{T_p - 25}, \quad (1)$$

где: ИП – индекс пенетрации; П – пенетрация, П<sub>25</sub> (при 25 °С);  $T_p$  – температура размягчения по КиШ, °С.

Получено ИП = 0,1.

Коэффициент стандартных свойств битума определен по формуле (2).

$$L_{cr} = \frac{T_p - T_{xp}}{D} = \frac{59 + 17}{100} = 0,69, \quad (2)$$

где:  $T_p$  и  $T_{xp}$  – соответственно температуры размягчения и хрупкости битума, 0 °С;

$D$  – растяжимость битума при 25 °С.

Используемый битум для получения битумополимерного вяжущего относится к III структурно-реологическому типу. Процесс взаимодействия МП и ОВ проходил при температуре 200 °С.

Процесс смачивания МП битумом наблюдается и при более низких температурах, в частности, при 150 °С, однако он весьма растягивается во времени. Поэтому принята температура 200 °С, используемая в технологии производства литых асфальтобетонных смесей [14].

Эксперимент по определению теплоты смачивания (изменение энтальпии  $\Delta H$ ) выполнен в изотермических условиях на калориметре ДАК-1-1А в режиме автоматической компенсации термо-ЭДС.

Процесс совмещения МП с битумом выполнялся разбиванием тонкостенной ампулы в калориметрическом стакане с помощью специального приспособления к прибору ДАК-1-1А с последующим смешением компонентов. Предварительно определяли тепловой эффект от самой процедуры разбивания.

В стакан калориметра помещали навеску МП, а в тонкостенную ампулу – битум (исходный БНД 40/60 или модифицированный битум). В качестве модифицирующего полимера был использован реакционноспособный термопласт Элвалой АМ в количестве 2,5%. Считали тепловой эффект на 1 г МП ( $Q = S \times V/V$ , где  $S$  – площадь под кривой тепловыделения, мм<sup>2</sup>;  $V$  – скорость диаграммной ленты, мм/с;  $V$  – калибровочный коэффициент калориметра, Дж/мм·с.  $Q_b = Q/m$ , где  $m$  – масса МП, г).

Минеральные порошки и битум перед исследованием кондиционировали: МП при 150 °С до постоянной массы; битум – при 100 °С в течение 6 часов. Подготовленные к работе объекты исследования хранили в эксикаторе над безводным хлористым кальцием.

Кроме того, дополнительно для сравнения, как модель, использовали системы «аэросил А-300 – битум»; «активированный уголь АР-А – битум»; «кремнезем – дизельное топливо». Типичные изотермы смачивания приведены на рис. 1. Результаты определения тепловых эффектов смачивания приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Тепловые эффекты смачивания на поверхности раздела «твердое тело – жидкость» (т/ж)

Дисперсная фаза	Величина удельной поверхности Суд., м <sup>2</sup> /кг	Смачивающая система	Температура, °С	Теплота смачивания, -ΔH	
				Дж/г	Дж/м <sup>2</sup>
Аэросил А-300	2,9·10 <sup>4</sup>	Битум	200	436,6	1,51
Активированный уголь АР-А	3,5·10 <sup>4</sup>	Битум	200	21	0,06
Кальцит	0,3	Битум	200	8,3	27,65
Кремнезем	0,3	Битум	200	7,8	26,1
Кремнезем	0,3	Модиф. битум	200	14,7	48,9
Кремнезем	0,3	Диз. топливо	150	11,06	36,9

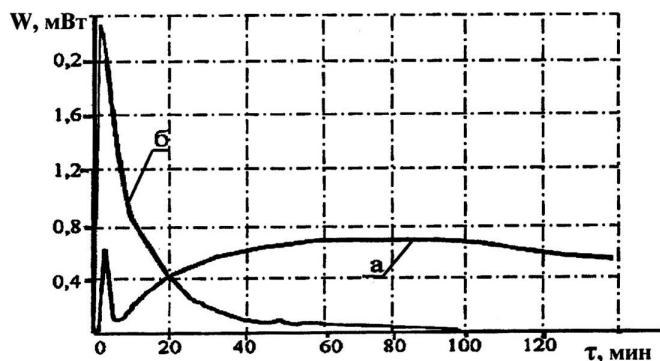
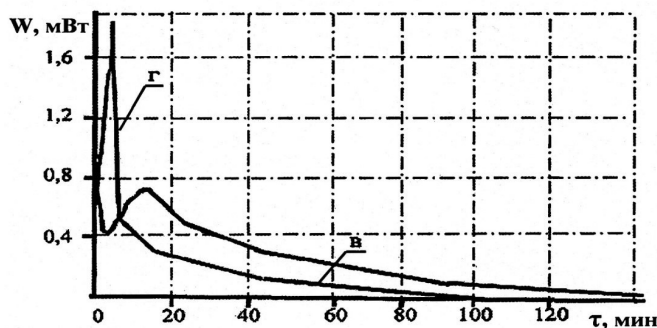
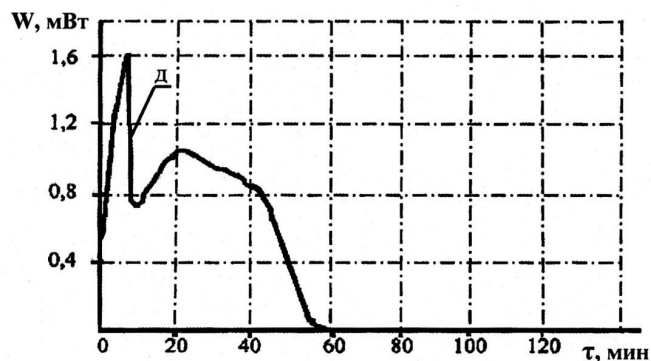


Рис. 1. Тепловыделение при смачивании (а) кальцита дизтопливом при 150 °С ( $m_u=0,1080г$ ), (б) активированного угля битумом при 200 °С ( $m_y=0,1399г$ ), (в) аэросила битумом при 200 °С ( $m_a=0,0048 г$ ), (г) кремнезема битумом при 200 °С ( $m_k=0,1442г$ ), (д) кальцита битумом при 200 °С ( $m_u=0,0911 г$ ). Для (б)  $V=3,33 \cdot 10^{-5} Дж/мм \cdot с$ , в остальных случаях  $V=1,65 \cdot 10^{-5} Дж/мм \cdot с$ .

Как следует из таблицы 1, теплота смачивания ( $Q_{см} = -\Delta H$ , где  $\Delta H$  – изменение энтальпии, Дж/м<sup>2</sup>) для МП, отличающихся химическим составом и видом смачивающей жидкости, мало различается и намного превосходит  $Q_{см}$  таких адсорбентов как аэросил и активированный уголь. В то же время  $Q_{см}$  для кремнезема дизтопливом (ДТ) при 150 °С лишь немного выше, чем для битума при 200 °С. Последнее можно объяснить тем, что ДТ моделирует мальтеновую (углеводородную) фракцию битума [15], а теплота смачивания уменьшается с повышением температуры [9]. Для сравнения в таблице 2 приведены литературные данные по  $Q_{см}$  различных тел.

Сравнение теплоты смачивания аэросила (табл. 1) и силикагеля (табл. 2) свидетельствует о том, что

смачивание аналогичных объектов битумом сопровождается гораздо большим изменением поверхностной энергии ( $\Delta E = -\Delta H$ ), чем при смачивании бензолом. Это можно отнести не только за счет различий молекулярных масс (М) бензола и битума (у бензола М = 78 и от сотен до тысяч а.е.м. у масел, смол и асфальтенов битума).

Известно, что вещества с более высокой молекулярной массой лучше адсорбируются из растворов более низкомолекулярных веществ и, соответственно, при этом выделяется больше тепла [9]. Так, из таблицы 2 следует, что смачивание графона (графитированная сажа) гексаном (М = 86)  $Q_{см} = 0,103 Дж/м^2$  вдвое ниже, чем гексадеканом (М = 226), для которого  $Q_{см} = 0,222 Дж/м^2$ .

Таблица 2.

Теплота смачивания по данным [9]

Смачиваемое тело	Удельная поверхность, Суд, м <sup>2</sup> /г	Смачивающая жидкость	Температура, °С	Теплота смачивания	
				Дж/г	Дж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
Силикагель	28	бензол	25	2,716	0,09
		октан	25	1,512	0,054
		СНЗОН	25	5,180	0,185
		вода	25	7,308	0,261
TiO <sub>2</sub> (анатаз), (рутил)	7,3	бензол	25	1,095	0,150
		октан	25	1,022	0,140
		СНЗОН	25	31,10	0,426
		вода	25	4,05	0,550
Графит	86	бензол	25	9,804	0,114
		октан	25	10,320	0,120
		СНЗОН	25	10,234	0,119
		вода	25	4,128	0,048
Графон	95	гексан	25	9,785	0,103
		гептан	25	10,640	0,112
		октан	25	12,065	0,127
		гексадекан	25	21,090	0,222

Можно предположить, что здесь имеет место избирательная сорбция наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов битума из раствора в масляной фракции. Следовательно, преимущественна сорбция более высокомолекулярного компонента из смачивающего раствора на твердой поверхности и, как следствие, формирование более структурированной фазы в приповерхностных слоях [9]. Близость  $Q_{см}$  для ряда выбранных нами составов ( $x_k$ ) свидетельствует о том, что в этом интервале идет процесс формирования структурированного монослоя из молекул гексадекана на поверхности

графона. А рост  $Q_{см}$  для чистого гексадекана – признак перехода к формированию следующего, более удаленного от поверхности адсорбционного слоя молекул.

Температура существенно влияет на эти процессы. Так, согласно [9], чем выше температура, тем при более высокой концентрации гексадекана в растворе начинается ( $x_n$ ) и заканчивается ( $x_k$ ) формирование монослоя:  $x_n \approx 0,05$  ( $10^\circ\text{C}$ ),  $\sim 0,10$  ( $20^\circ\text{C}$ ) и  $\sim 0,25$  ( $25^\circ\text{C}$ );  $x_k \approx 0,3$  ( $10^\circ\text{C}$ ),  $\sim 0,4$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $\sim 0,5$  ( $25^\circ\text{C}$ ). При более высоких температурах последующие слои почти не формируются.

Таблица 3.

Теплота смачивания графона гептаном, гексадеканом и их растворами [9]

Температура, °С	Теплота смачивания, мДж/м <sup>2</sup>				
	гептан	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,8$	гексадекан
10	148	191	205	–	–
20	127	185	190	223	247
25	126	180	185	205	222
35	125	168	180	188	197
45	122	148	160	173	180

Суммируя сказанное (избирательная сорбция, влияние температуры на  $Q_{см}$ ), можно резюмировать, что существенно различаются  $Q_{см}$  аэросила и кремнезема битумом.

Еще более неожиданным является сопоставление теплоты смачивания МП с  $Q_{см}$  аэросила битумом и  $Q_{см}$ , приведенное в таблице 4. Столь большие различия уже нельзя объяснить рассмотренной выше концепцией избирательной адсорбции и формирования полимолекулярных слоев. Они могут быть обусловлены активацией поверхности МП (кремнезема) при измельчении и последующей сушке. А результатом такой активации являются химические превращения компонентов битума на активных центрах поверхности МП, сопровождающиеся гораздо более высокими тепловыми эффектами.

Из таблицы 4 следует, что нет больших различий  $Q_{см}$  при смачивании графита и различных неорганических веществ, отличающихся полярностью ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ ) неполярными или малополярными жидкостями (бензол, октан). С этой точки зрения близость  $Q_{см}$  для кальцита и кремнезема понятна.

В то же время, более низкое значение  $Q_{см}$  активного угля ( $0,05$  Дж/м<sup>2</sup>), чем графита ( $0,144$  Дж/м<sup>2</sup>), легко объясняется, если принять во внимание размер пор активного угля: для марки АР-А объем микропор составляет около 80 % от предельного объема сорбционного пространства. Учитывая, что эффективный диаметр микропор в активном угле не превышает  $0,7$  нм, можно констатировать, что они не доступны для большей части молекул дисперсионной среды битума.

Кроме того, микропоры могут блокироваться асфальтенами битума. Положение усугубляется большими размерами мицелл, которые формируются в коллоидной структуре битума и связывают значительную часть смол и масел.

Результатом трудной доступности внутренней поверхности микропор активного угля является низкое значение теплоты его смачивания битумом (рис. 1 б, табл. 3). Это свидетельствует в пользу того, что смачивается битумом не более 50% сорбционной поверхности активного угля.

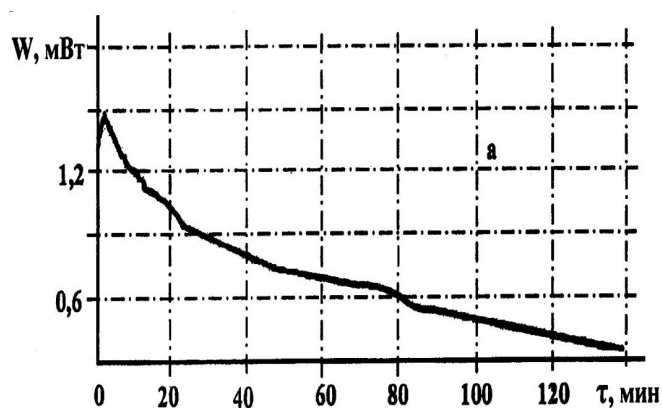
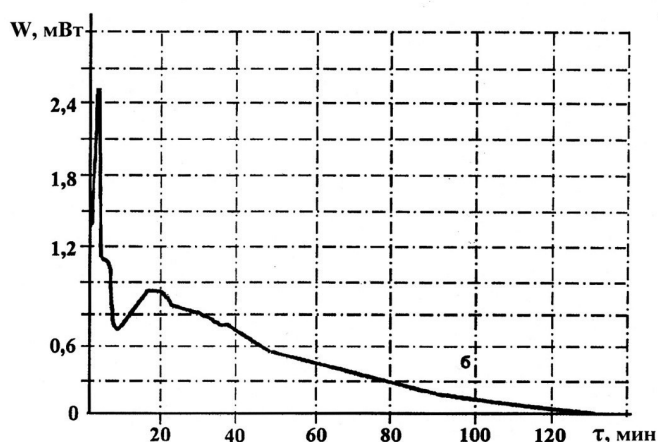


Рис. 2. Тепловыделение при  $200^\circ\text{C}$  для модифицированного битума (а) и при смачивании кремнезема модифицированным битумом (б): а –  $m_0 = 0,3637$  г;  $V = 1,65 \cdot 10^{-5}$  Дж/мм·с; б –  $m_0 = 0,1104$  г;  $m_k = 0,1562$  г;  $V = 3,33 \cdot 10^{-5}$  Дж/мм·с.



На рис. 2 б приведена термограмма процесса смачивания кремнезема модифицированным битумом. Высокое тепловыделение и сложный характер термограммы свидетельствуют о протекании (в дополнение к смачиванию) химического процесса. Чтобы разобраться в этих эффектах, исследовано поведение самого Элвалоя и модифицированного им битума при 200 °С. В первом случае тепловыделение не наблюдается. Для битумополимерного вяжущего тепловой эффект, рассчитанный по данным рисунка 2а, составляет 5,14 Дж/г модифицированного битума.

Теплота смачивания кремнезема модифицированным битумом, приведенная в таблице 3, определена по разности удельных тепловых эффектов по рис. 2 а, б.

### ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы, важные для технологии производства асфальтобетонных смесей:

– процессы на поверхности раздела фаз «минеральный порошок – битумное вяжущее» можно активировать механообработкой при получении минерального порошка;

– для интенсификации процесса смачивания порошка органическим вяжущим высокие температуры обязательны;

– для приготовления асфальтовяжущих могут использоваться высокопористые органические и минеральные порошки при условии, что они микропористы;

– при смачивании минеральных порошков битумами, модифицированными реакционноспособными модификаторами возможно протекание химических реакций как в объеме битума, так и на поверхности раздела фаз «МП-ОВ».

### Список литературы

1. Рыбьев, И. А. Асфальтовые бетоны. – М.: Высшая шк., 1969. – 399 с.
2. Гезенцевей, Л. Б., Горельшев, Н. В., Богуславский, А. М., Королев, И. В. Дорожный асфальтобетон. – М.: Транспорт, 1985. – 350 с.
3. Салль, А. О. Эффективное применение асфальтобетона в дорожных конструкциях. – Ленинград: Ленинградский

- дом научно-технической пропаганды (ЛНДНТП), 1981. – 31 с.
4. Evstase, G. W. Properties and functions of cadet materials. Part 1 // Vunicipal Engineering – 1970/ – V. 171. – № 21. – P. 1065-1068.
  5. Verschave, A., Marvillet, I., Duval, I. Enrobüs an liant bitumen SBS // Rev. gen routes et aürodr, 1981. – v. 55 – № 579. – P. 70-74.
  6. Золотарев, В. А. Долговечность дорожных асфальтобетонов. – Харьков: Вища шк., 1977. – 115 с.
  7. Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение. – Учеб. пособие для строит. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 2018. – 701 с.
  8. Гезенцевей, Л. Б. Асфальтовый бетон из активированных минеральных материалов. – М.: Стройиздат, 1971. – 256 с.
  9. Сум, Б. Д., Горюнов, Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
  10. Берлин, А. А., Басин, В. Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1969. – 319 с.
  11. Модифицированные битумные вяжущие, специальные битумы с добавками в дорожном строительстве. / Всемирная дорожная ассоциация. Технический комитет «Нежесткие дороги» (S8) // Пер. с франц. В. А. Золотарева, инж. Беспаловой Л. А.; Под общ. ред. д.т.н. В. А. Золотарева, д.т.н. В. И. Братчуна. – Харьков; Изд-во ХНАДУ, 2003. – 229 с.
  12. Diekinson, E. I. Assessment of the defomation and flow properties of polymer modified paving bitumens // Austral Road Res, 1981. – V. №3. P. 11-18.
  13. Братчун, В. И. Пактер, М. К., Беспалов, В. Л., Самойлова, Е. Э. Об особенностях формирования граничных слоев на поверхности раздела фаз «минеральный порошок (МП) – модифицированное органическое вяжущее» // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури, Макіївка. – 2003. – вип. 1 (38) – С. 3-8.
  14. Столярова, Н. А. Литые смеси для текущего ремонта нежестких покрытий автомобильных дорог // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури «Композиційні матеріали для будівництва». – 2003. – 1(38). – С. 97-99.
  15. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
  16. Золотарев, В. А. Обобщенные температурно-не-нетрационные зависимости дорожных битумов // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2000. – №1 – С. 24-26.