

Ярослав Никитич КОВАЛЕВ,  
доктор технических наук,  
профессор кафедры  
"Строительство  
и эксплуатация дорог"  
Белорусского национального  
технического университета

## ОБ УСИЛЕНИИ МЕЖФАЗНЫХ КОНТАКТОВ В БИТУМОМИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ КОМПОНЕНТОМ. (ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРОБЛЕМЫ)

ON INTENSIFICATION OF INTERPHASE CONTACTS  
IN BITUMINOUS-MINERAL SYSTEMS  
WITH A SILICA CONTAINING COMPONENT  
(THEORETICAL ASPECT OF THE PROBLEM)

*В статье представлены результаты теоретических исследований, которые обосновывают новые технологические решения для получения эффективных дорожных композиционных материалов на органических вяжущих.*

*This paper presents the theoretical results, which substantiate new technological solutions for obtaining effective road composite materials based on organic binders.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире остро стоят вопросы экологии и снижения затрат во всех сферах производственной деятельности. Исходя из этого тезиса, анализ проблемы включает две предпосылки.

Первая предпосылка — **экологическая**. Она заключается в том, что нужен перевод всей экономики на безотходную и малоотходную технологию. Именно экологическая предпосылка должна стать сердцевинной рождающейся новой науки о переработке отходов — капрологии. Итак, первое — утилизация отходов, сокращение затрат. Отсюда следует, что, например, в дорожном строительстве необходимо максимально использовать местные некондиционные материалы и отходы промышленности, какими в частности являются огромные запасы кварцевых песков и отработанных формовочных смесей, т. е. кремнеземистых материалов. Одним из крупнотоннажных потребителей указанного сырья является строительство дорожных покрытий из асфальтобетона.

Вторая предпосылка — **технологическая**, базирующаяся на обеспечении надежности строительных конструкций, материал которых содержит некондиционные компоненты. Это необходимо осуществлять за счет коренного совершенствования технологических процессов.

Применительно к дорожному строительству выявляется четкая взаимосвязь в проблеме "Экология и надежность дорожных покрытий с использованием некондиционных материалов". Она реализуется при обеспечении прочности и долговечности битумоминеральных материалов (БММ) с кремнеземистыми компонентами.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Известна концепция, объясняющая природу прочности БММ, обусловленной битумными связями. Существующие представления об усилении адгезионной связи в системе "минеральная подложка — битум" обычно

сводятся к тезису, что "устойчивое сцепление возможно только при хемоадсорбционном взаимодействии битума с минеральным материалом". С этим можно полностью согласиться, вопрос заключается лишь в выборе путей усиления таких межфазных контактов.

Известные работы, рассматривающие этот вопрос, традиционно носят физико-химический характер, в них используются в основном методы коллоидной химии. Имеются попытки рассмотреть роль органических вяжущих материалов в обеспечении работоспособности асфальтобетонных покрытий на основе молекулярно-кинетической теории строения вещества. Такой теоретический подход становится реальностью, поскольку мы вступаем в эру нано- и молекулярноразмерных технических систем. Как отмечает профессор Ю. Плещакчевский [1], происходит "все большее проникновение в технику принципов построения и функционирования биологических систем".

Значительный вклад в развитие прорывных технологий в материаловедении внесли открытие эффекта А. Иоффе [2] и эффекта П. Ребиндера [3], положения кинетической теории прочности С. Журкова [4], электрической теории разрушения адгезионного контакта Б. Дерягина [5], исследования природы механохимических и механоэмиссионных процессов, позволивших создать основы механохимической активации материалов [6–9]. Указанные фундаментальные исследования создали базу для разработки высоких технологий и наноматериалов в строительной индустрии [10].

Установлено, что основой прочности асфальтобетона, как композиционного материала, является адгезионная прочность контактов на границе раздела фаз в системе "кварцевая подложка кислых минеральных материалов — органическое вяжущее вещество (ОВ)". Вместе с тем, расчет межмолекулярных взаимодействий компонентов в системе "SiO<sub>2</sub> – ОВ" отсутствует.

В обычных условиях контактные взаимодействия SiO<sub>2</sub> и ОВ энергетически весьма незначительны, что до-

казано экспериментально. Это является одной из серьезных причин образования многочисленных деформаций и разрушений БММ.

Так как каждый атом и молекула любого вещества имеют электрические и магнитные поля, то действие внешних значительных электрических и электромагнитных полей вызывает их взаимодействия, приводящие к возбуждению электронов, деформациям и разрыву химических связей. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что существующие электрические связи между компонентами системы "SiO<sub>2</sub> – OB" дают основание для применения различных электрофизических методов, воздействующих на эти компоненты, с целью усиления их адгезионного взаимодействия.

Анализ системы "SiO<sub>2</sub> – OB", проведенный с позиции активационной технологической механики, позволил сделать следующие выводы, явившиеся основой для разработки технологии активации твердо- и жидкофазных компонентов БММ [11].

1. Поверхность зерен кремнезема состоит из силольных (Si-OH) и силоксановых групп (SiO-Si), образующихся при механическом разрушении зерен. При этом характерен мозаичный характер электрической зарядки поверхности, в большинстве случаев носящей отрицательный заряд.

2. Тонкий поверхностный слой активированного (аморфизированного) кремнезема при контакте с водой частично растворяется и образует монослой гидроксильных групп (OH).

3. Под действием механических нагрузок и трения на поверхности SiO<sub>2</sub> возникают нескомпенсированные электрические заряды, знак которых обусловлен величиной работы выхода электрона контактирующего материала.

4. OB являются высокомолекулярными соединениями, молекулы которых обладают дипольным моментом.

5. На границе раздела фаз в системе "SiO<sub>2</sub> – OB" в присутствии влаги существует двойной электрический слой (ДЭС), строение которого определяется величиной заряда минеральной поверхности и диполем полярных молекул вяжущего вещества.

6. Под действием внешнего электрического поля полярные молекулы высокомолекулярных органических вяжущих веществ деформируются, что стимулирует рост их дипольного момента.

7. Адгезия OB к SiO<sub>2</sub> (подложке) имеет электрическую природу, а разрушение адгезионных контактов между адгезивом и минеральной поверхностью представляет физический механизм, аналогичный раздвижению обкладок конденсатора, образованного ДЭС.

8. Стимулирование плотности электрических зарядов на поверхности SiO<sub>2</sub> приводит к возрастанию величины адгезии к ним OB, а также росту когезионной прочности пленки самого вяжущего вещества.

В основу анализа усиления межфазных контактов в исходной системе "SiO<sub>2</sub> – OB" положена следующая комплексная рабочая гипотеза, состоящая из трех положений.

1. Надежная энергетическая связь ( $E$ ) между парой взаимодействующих материалов (SiO<sub>2</sub> и OB) может

быть обеспечена за счет активации одного из них (или обоих одновременно). В этом случае рассматривается бинарная система.

2. При неудовлетворительном адгезионном контакте между взаимодействующими материалами их надежная связь может быть обеспечена не непосредственно, а через промежуточный (буферный) слой в виде ПАВ. В этом случае анализируется тройная система "SiO<sub>2</sub> – ПАВ – OB".

3. При анализе взаимодействия SiO<sub>2</sub> и OB используется квантово-механический подход, позволяющий перейти от качественных оценок к приближенным количественным (расчетным). Привлечение квантово-механических представлений понадобилось также для обоснования методики экспериментальных исследований, выбора соответствующих режимов активации твердофазных компонентов БММ и объяснения механизма явлений.

Анализ экспериментальных данных и результатов квантово-механических расчетов, проведенных в институте физики АН Литвы, свидетельствует, что в молекулах ряда веществ существует группа атомов (функциональные группы), для которых характерно квазипостоянство некоторых физических величин: пространственного строения, характерных колебаний и химической активности. Эти функциональные группы (NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и т. д.), называемые фрагментами, заключают в себе значительный потенциал активности взаимодействующих веществ. Однако пока не найдены эффективные методы раскрытия этого потенциала и управления им для решения инженерных задач.

Исходя из квантово-механических представлений, для удобства анализа межмолекулярные взаимодействия упрощенно рассматриваются в виде взаимодействия двух силовых центров в водородоподобном приближении [12]. Суммарная энергия связи между силовыми центрами при активации одного из взаимодействующих веществ равна сумме энергий ковалентной связи атомов в бинарном приближении ( $E_{ков}$ ) и энергии ионной связи ( $E_{ион}$ ), то есть  $\Sigma E_{св}$ .

Известно, что в природе нет "чисто ионных" или "чисто ковалентных связей", поэтому можно говорить о преимущественно ионном или ковалентном их характере. Для дипольных молекул необходимо также учитывать еще и диполь-дипольные взаимодействия ( $E_{дип}$ ):

$$\Sigma E_{св} = E_{ков} + E_{ион} + E_{дип} \quad (1)$$

С этих позиций рассмотрены вопросы определения энергии связи  $E_{св}$  при физической адсорбции и физической адгезии в системе "SiO<sub>2</sub> – OB".

Расчеты показали, что вблизи трибоактивированной поверхности частиц SiO<sub>2</sub> молекулы газообразного битума будут распадаться с тенденцией повышения их адсорбции на подложку и образовывать "чисто углеродные" слои. При этом:

$$\Sigma E_{св(OB)} \left\{ \begin{array}{l} E_{св(SiO_2, -OB)} \\ (1,8 \text{ эВ}) \quad (3,23 \text{ эВ}). \end{array} \right. \quad (2)$$

Это положение косвенно подтверждается экспериментальными данными других авторов. В частности известно, что хемосорбция двухатомных и более сложных молекул может происходить в режиме диссоциативной адсорбции. При этом происходит разрыв связи между атомами адсорбируемой молекулы и присоединение ее к адсорбенту.

В случае неактивированной поверхности  $\text{SiO}_2$  адсорбция битумов на ней не приводит к распаду самих молекул битума, поскольку в данном случае возникает слабое вандер-ваальсовое взаимодействие:

$$\sum E_{\text{св(ОВ)}} \gg E_{\text{св(SiO}_2\text{-ОВ)}} \quad (3)$$

(1,8 эВ) (1,52 эВ).

Полученные значения для энергии взаимодействия в системе " $\text{SiO}_2 - \text{ОВ}$ " могут быть использованы при расчетах режима так называемой "газовой" технологии асфальтобетона (предварительная модификация трибоактивированных дисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  в газовом потоке ОВ). Автором также теоретически проанализирован вопрос определения связи в системе " $\text{SiO}_2 - \text{ОВ}$ " при физической адгезии.

В технологическом процессе приготовления качественной асфальтобетонной смеси важно знать, какое количество мономолекулярных слоев битума участвует в смачивании кремнеземистой поверхности, образуя на ней ту или иную толщину пленки.

Вопрос определения толщины пленки битума на минеральной подложке получил свое отражение в работах профессоров Н. В. Горелышева, И. В. Королева и др. Целью этих исследований было совершенствование структурообразования БММ и экономии битума. В рассматриваемом случае ставилась цель оценить не толщину битумной пленки, а качественную картину расположения мономолекулярных слоев битума на минеральной подложке в зависимости от энергетического состояния ее поверхности.

Первый мономолекулярный слой при физической адгезии обладает сравнительно большой энергией связи битума с поверхностью  $\text{SiO}_2$  (1,52 эВ неакт.; 3,23 эВ актив.). Второй слой связан с первым уже диполь-дипольным взаимодействием, величина которого равна 0,061 эВ. Если энергия диполь-дипольного взаимодействия  $N$ -го слоя с предыдущим слоем равна энергии теплового движения, то такая связь полностью нарушается, и последующие слои битума не будут испытывать взаимодействие подстилающей поверхности частиц кремнезема.

Количество адсорбированных мономолекулярных слоев на подложке зависит от температуры и определяется по формуле

$$N = 1 + \frac{\ln \frac{3}{2} \cdot \frac{kT}{E_{\text{дип}} \cdot (1 - P_1)}}{\ln(1 - P_2)}, \quad (4)$$

где  $E_{\text{дип}}$  — энергия диполь-дипольного взаимодействия битумных слоев;

$T$  — температура;

$P_1, P_2$  — вероятность, оценивающая связь молекул битума с поверхностью  $\text{SiO}_2$  и между собой.

Приближенные расчеты показывают, что при температуре более 140 °С в адгезионном процессе участвуют до трех мономолекулярных слоев (толщина пленки битума составляет  $1,95 \cdot 10^{-2}$  мкм  $\times 3 = 5,85$  мкм), т. е. практически физическая адгезия переходит в физическую адсорбцию. И лишь с понижением температуры число ориентированных мономолекулярных слоев доходит до 7,0–10,0, и толщина битумной пленки составляет 13,7–19,5 мкм.

Расчеты числа мономолекулярных слоев битума проводились, исходя из предпосылки, что все электрические дипольные моменты первого монослоя атомов углерода битума на поверхности  $\text{SiO}_2$  имеют упорядоченное направление, обеспечивая при этом минимальное расстояние между силовыми центрами. Однако в нормальных условиях этого не наблюдается. Чтобы получить полностью упорядоченное состояние слоя битума (искусственная ускоренная полимеризация), необходимо учесть, что электрические диполи приобретают строго ориентированное направление лишь во внешнем, искусственно созданном, электрическом поле. Отсюда следует важный практический вывод: поверхность твердых мелкодисперсных компонентов в системе " $\text{SiO}_2 - \text{ОВ}$ " должна быть искусственно наэлектризована, что позволит не только упорядочить отдельные электрические диполи молекул битума, но и развернуть структурный комплексный ион аморфизированного  $\text{SiO}_2$  в поверхностном слое минеральных частиц таким образом, чтобы было обеспечено минимальное расстояние между силовыми центрами взаимодействующих компонентов в рассматриваемой системе. Таким образом, для усиления межфазных (адгезионных) контактов в системе " $\text{SiO}_2 - \text{ОВ}$ " необходимо прежде всего подвергнуть электрической активации поверхность частиц  $\text{SiO}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработанная в Белорусском национальном техническом университете (БНТУ) новая технология получения трибоактивированных песков сводится к одновременной реализации двух операций: трибоэлектризации поверхности частиц песка и их обработке катионным или анионным ПАВ (в зависимости от знака наведенного поверхностного заряда). Установлено, что у асфальтобетона с использованием трибоактивированного песка (в качестве модификатора применялся водный раствор извести) модуль упругости был выше на 15%–20% по сравнению с асфальтобетоном на обычном песке. Также показано, что склонность асфальтобетона с трибоактивированным песком к усталостному разрушению в 1,2 раза ниже по сравнению с асфальтобетоном на обычном песке при длительности воздействия нагрузки 0,2 с и в 1,6 раза — при 10,0 с [13].

Необходимо отметить, что в настоящее время весьма перспективными представляются селективные методы тонкоструктурной спектроскопии, которые позволяют получить богатую информацию о свойствах молекул, их электронных облаков и колебаний ядер. Благодаря этим методам можно изучать взаимодействие молекул исследуемого адсорбента с молекулами адсорбата.

Указанные методы также дают возможность использовать люминесцирующие молекулы, как микросонды для изучения свойств поверхности твердых тел в процессе их трибоактивации.

Ряд исследователей отмечают эффективность воздействия внешних электрических полей на процессы структурирования жидких компонентов твердеющих композиционных материалов. Таким образом, альтернативным решением задачи по усилению межфазных контактов БММ является также электрическая активация органического вяжущего вещества. Часть исследований в этом направлении в БНТУ уже выполнена. Они основаны на использовании электрогидравлического эффекта вихревого слоя, эффекта взрывов кислородно-водородных смесей, получаемых в электролизере [14, 15].

Исследования показали, что электронно-ионная технология может явиться основой для модификации органических вяжущих, используемых в качестве активаторов при получении минерального порошка из кислых горных пород. Обработка битума осуществлялась на специально разработанной установке, функционирующей по принципу электрогидравлического эффекта, возникающего в среде органического вяжущего. Плазма разрядов, пробегая вдоль силовых электродов, проталкивает и увлекает за собой вяжущее, перемешивая его и одновременно комплексно обрабатывая. В результате такого воздействия в вяжущем образуются реакционно-способные радикалы, при этом из углеводородной оболочки освобождаются химически активные функциональные группы, которые могут образовывать прочные связи с крем-

неземсодержащими наполнителями и заполнителями. Учитывая опыт и исследования по обработке битума ультразвуком [16], в перспективе также возможен монтаж на АБЗ модульных электрогидравлических установок (колонок), специально разработанных для активации вязкого дорожного битума, а также синтеза новых комплексных органических вяжущих, создаваемых на основе электронно-ионной технологии [17]. Для этого в дальнейшем необходимо решить следующие задачи:

— провести анализ явлений, происходящих на поверхности капель распыляемых ПАВ (или битума) в переменном электромагнитном поле, что позволит разработать турбосмеситель для газовой технологии получения асфальтобетонной смеси;

— разработать каплеобразователь, учитывающий реологический эффект "механической памяти" жидкой среды, определяемой спектром времени ее релаксации до и после распыления в переменном электрическом поле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Рассмотрены с квантово-механических позиций результаты теоретических исследований, которые обосновывают новые перспективные технологические решения по повышению межфазных контактов в битумо-минеральных системах.
- 2 Часть результатов исследований, подтвержденных экспериментально, нашла практическое применение в дорожной отрасли Республики Беларусь, и их новизна защищена патентом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плескачевский, Ю. М. Новые идеи в материаловедении композитов: сб. матер. Междунар. науч. конф. "Перспективные материалы и технологии". — Витебск, 2008. — С. 26.
2. Ioffe, A. // Z. Phys, 1926. — V. 35. — P. 446.
3. Reh binder, P. A. // Z. Phys, 1931. — V. 72. — P. 191.
4. Жуков, С. Р. // ЖТФ, 1953. — Т. 23. — С. 1677.
5. Дерягин, Б. В. // Вестник АН. — 1954. — № 7. — С. 57.
6. Heinicke, H. Tribochemistry. Academie Verlag Berlin, 1980.
7. Болдырев, В. В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ / В. В. Болдырев. — Новосибирск: Наука СО, 1983. — 105 с.
8. Авакумов, Е. Г. Механохимические методы активации химических процессов / Е. Г. Авакумов // Наука. — Новосибирск, 1986. — 304 с.
9. Хинт, И. А. Основы производства силикальцитных изделий / И. А. Хинт. — Л.-М.: Гос. изд. по строительству и архитектуре, 1962. — 256 с.
10. Витязь, П. А. Высокие технологии и наноматериалы в строительной индустрии / П. А. Витязь, В. Г. Горобцов // Строительная наука и техника. — 2009. — № 6. — С. 4–16.
11. Ковалев, Я. Н. Активационные технологии дорожных композиционных материалов / Я. Н. Ковалев. — Минск: Белорусская энциклопедия, 2002. — 336 с.
12. Ковалев, Я. Н. К проблеме усиления межфазных (адгезионных) контактов в системе "SiO<sub>2</sub> — ОБ" / Я. Н. Ковалев // Строительная наука и техника. — 2006. — № 5. — С. 24–30.
13. Способ активации кварцевого песка для приготовления асфальтобетонных смесей: пат. 5004 Респ. Беларусь / Я. Н. Ковалев, С. Е. Кравченко, А. В. Бусел.
14. Способ получения битума: а. с. № 1363839 СССР / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел. Без права опубликования.
15. Ковалев, Я. Н. Изменение группового состава битумов под воздействием электроразрядов / Я. Н. Ковалев, С. Н. Капельян, С. В. Маркевич // Известия АН БССР, сер. хим. науки. — 1966. — № 4. — С. 79–84.
16. Зинченко, В. Н. Активация битума ультразвуком / В. Н. Зинченко, В. А. Золотарев // Автомобильные дороги. — 1975. — № 5. — С. 22, 23.
17. Способ получения битума: а. с. № 976685 / Я. Н. Ковалев, А. В. Бусел. Без права опубликования.

Статья поступила в редакцию 05.09.2011.