

Ю. Г. БАБАСКИН, канд. техн. наук, проф.

С. Н. СОБОЛЕВСКАЯ

Белорусский национальный технический университет (Минск, Беларусь)

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И КОМПОЗИТОВ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Аннотация. Асфальтобетон, как дорожно-строительный материал, относится к технологическим, поскольку под действием изменения температуры он может приобретать новое состояние. С целью экономии дорогостоящих минеральных материалов, при производстве составов асфальто- и цементобетонов, часто применяют побочные продукты различных производств. Модификацию битума производят с целью повышения его когезионных и адгезионных свойств и улучшения его термостойкости. Рассмотрена взаимосвязь между минеральными компонентами и органическим вяжущим. Представлены результаты по разработке таких композиционных вяжущих, как асфальтоцементы, имеющие сложную структуру микроагрегатов цементных зерен, покрытых пленкой органического вяжущего. Для улучшения адгезионных связей между органическим вяжущим и минеральным материалом применяют поверхностно-активные вещества или композиты.

Ключевые слова: асфальтобетон, цементобетон, адгезия, когезия, поверхностно-активные вещества, заполнитель, асфальтоцемент.

Капитальные покрытия автомобильных дорог Беларуси представлены жесткими (цементобетонными) и нежесткими (асфальтобетонными) покрытиями. Общая протяженность республиканских дорог составляет около 16 тыс. км., из них 96 % имеют асфальтобетонное покрытие и порядка 2 % - цементобетонные. Асфальтобетон, как дорожно-строительный материал относится к технологическим, поскольку под действием изменения температуры он может приобретать новое состояние, а при дополнительной обработке вяжущим веществом восстанавливать свои первоначальные свойства. Современные составы асфальтобетона проектируются в два этапа, с разработкой минеральной части и с добавлением битума, в соответствии с методиками объемного проектирования по Маршаллу или Superpave. С целью экономии дорогостоящих каменных составляющих все чаще находят применение добавки строительного лома, доломита, известняка, сталеплавильного шлака и др. Весьма эффективно себя зарекомендовали применение волокнистых добавок в виде джутовых, стальных, керамических волокон, диатомитового стекловолокна, фибрами стекловолокна, армирующие битумные смеси.

Поиск новых рецептур касается не только крупного заполнителя, но и минерального порошка. Например, в качестве минерального порошка находят применение порошок, получаемый при измельчении керамической плитки, молотого доменного шлака, золошлаковые отходы, гашеная известь, отработанная формовочная смесь и многие другие.

Кроме замены минеральных компонентов в асфальтобетоне проводятся научные исследования по модификации битума, позволяющие улучшить качество органического вяжущего и повысить его долговечность. Одной из основных задач в материаловедении является повышение когезионных свойств битумов, его термостойкости как при высоких, так и при низких температурах. Отдельные задачи решены в результате применения полимербетонов, созданных на основе латексов, термоэластопластов и других полимерных добавок, а также гранулированных добавок переработанных резиновых шин.

Для обоснования применения того или иного компонента, для модификации органического вяжущего, необходимо рассмотреть состояние минерального составляющего, а также возможность взаимодействия компонентов битума с поверхностью минеральной частицы. При обработке каменного материала органическим вяжущим между ними возникает связь, ведущая к прилипанию (адгезии) битума к поверхности минеральной частицы. Каменные материалы могут относиться по содержанию двуокиси кремния к широкому диапазону минералогических образований - от кислых (65...75 %) до основных (40...52 %) соединений. Например, кварцевый песок состоит из ионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$ в виде тетраэдров, в центре которых расположены катионы (Si^{4+}) , связанные с анионами (O^{2-}) . В связи с этим можно заключить, что поверхность частицы имеет отрицательный заряд. Основными минералами, входящими в состав гранита, являются: полевые шпаты 60...65 %, кварц 25...35 % и слюды 5...10 %, причем содержание двуокиси кремния составляет порядка 68...73 %. Таким образом кварцевый песок или гранит концентрируют на своей поверхности отрицательный заряд, а известняк или доломит положительный.

Битум в свою очередь представляет собой сложную систему высокомолекулярных углеводородных соединений. Как правило химический состав битумов колеблется в пределах: 80...87 % углерода, 8...12 % водорода, 0,2...4 % кислорода, 0,5...7 % серы, 0,2...0,5 % азота, причем атом углерода обладает дипольным моментом. Групповой состав включает содержание: масла — 40...60 %, смолы — 20...40 %, асфальтенов — 10...25 %, карбенов и карбоидов — 1...3 %. В зависимости от содержания этих компонентов различают три структуры битума (по А.С. Колбановской).

Первая структура характерна для твердого битума, представляющая сетку из мицелл (дисперсная фаза), которые состоят из асфальтенов, образующих ядро размером порядка 18...29 мкм, окруженных оболочкой смолы, а сами мицеллы окружены дисперсионной средой в виде раствора смол в маслах. Битумы с такой структурой содержат: асфальтенов более 25 %, смол менее 25 % и масел более 50 %.

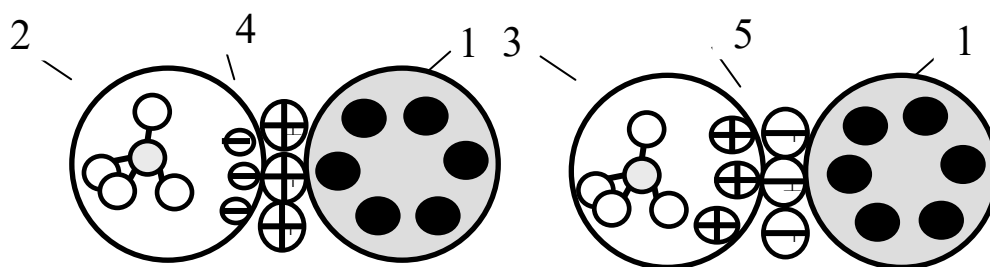
Вторая структура характерна для жидкого битума, в котором содержание асфальтенов ниже чем в первой структуре, в связи с чем прочность связей обусловлена содержанием смол. Битумы с такой структурой содержат: асфальтенов не более 20 %, смол свыше 35 % и масел менее 50 %.

Третья структура представляет собой промежуточную формацию между первой и второй и характерна для вязких битумов. Такая структура

характеризуется содержанием основных компонентов: асфальтенов 20...25 %, смол более 30 % и масел до 50 %.

При нанесении органического вяжущего на поверхность минерального материала, между ними возникает довольно прочная физическая связь за счет возникающих сил межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальса), энергия которых во много раз меньше химических валентных сил. Это связано с достаточно большим расстоянием между молекулами вещества, что сказывается на величине энергии притяжения.

При эксплуатации асфальтобетонных покрытий часто наблюдается их недостаточная водо- и морозостойкость, вызванная низким качеством сцепления битума с минеральным заполнителем, особенно на кислых породах. Одним из современных способов повышения адгезионных связей между органическим вяжущим и минеральным материалом является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), обеспечивающих высокую степень эксплуатационной надежности дорожно-строительных материалов. ПАВ могут нести положительный (катионные – соли алифатических аминов) или отрицательный (анионные) заряд (рис. 1). В качестве катионного ПАВ широкое применение нашла смесь на основе полиэтиленполиамина и синтетических жирных кислот, а анионного - госсиполовая смола (3...7 % по массе). Следовательно, применение катионных ПАВ предпочтительней на кислых горных породах, а анионный на основных, относящихся к карбонатным.



1 – битум, 2 – минеральный материал кислой породы, 3 – минеральный материал основной породы, 4 - ПАВ катионного типа, 5 – ПАВ анионного типа

Рис.1. Схема влияния поверхностно-активного вещества на взаимодействие органического вяжущего с минеральным материалом:

В дорожном строительстве нашли применения поверхностно-активные вещества, полученные на основе полиаминоамидов и полиаминоимидазолинов, а также продукт взаимодействия высокомолекулярных кислот с полиэтиленполиаминами, смеси соединений типа имидазолинов и др. [1].

В последнее время большое внимание уделяется такому виду дорожно-строительных материалов как композитным, которые представляют собой смесь, состоящую из материалов, обладающие специфическими свойствами, недоступными для отдельных компонентов. При строительстве и

реконструкции автомобильных дорог, для создания дорожных покрытий, модульных плит, а также в элементах мостов, эстакад, дренажных сооружениях, нашли применение композиты на основе эпоксидных, полиэфирных и углеродистых волокон. Например, в традиционных бетонах используют армирующие материалы, которые увеличивают прочность и долговечность дорожных конструкций, углеродистые композиты являются прочными и легкими заменителями металлических конструкций

Наряду с применением поверхностно-активных веществ в Белорусском национальном техническом университете проводятся исследования по разработке композитных вяжущих, представляющих собой смесь органического и минерального вяжущего и называемые асфальтоцементами. При смешивании битума и портландцемента образуется структура, состоящая из микроагрегатов цементных зерен, покрытых пленкой органического вещества. Такие вяжущие вещества имеют сложную структуру, состоящую из отдельных матриц, обладающих как коагуляционными связями, свойственными для битума, так и кристаллизационными, свойственными для цемента.

Для того чтобы рассмотреть взаимодействие этих двух термодинамически несовместимых вяжущих необходимо было изучить каждое из вяжущих. Битум был представлен краткой характеристикой изложенной выше. То, что касается кристаллических связей были рассмотрены на основании результатов исследований д.т.н., проф. И.Н. Ахвердова [2]. Следует учитывать, что минералы цемента имеют в основном ионную кристаллическую структуру (решетку), причем между ионами минерала и молекулой воды будет происходить взаимодействие в виде притяжения к положительным ионам (катионам) минерала - молекулы воды через атомы кислорода и к отрицательным ионам (анионам) минерала - молекулы воды через атомы водорода. В результате поверхностные ионы кристаллической решетки минерала перейдут в раствор, образуя гидратную оболочку. Таким образом при затворении цемента водой на поверхностях частиц возникают некомпенсированные заряды, которые создают гидратацию цементных зерен. Причем вода неравномерно распределяется по всему объему, в результате чего возникает система, состоящая из агрегатов дисперсных частиц внутри которых имеется определенное количество сухих цементных зерен. Толщина сольватных пленок увеличивается, а плотность жидкости в цементном геле уменьшается, что ведет к сближению частиц до определенного состояния, после чего происходит качественное изменение, приводящее к образованию крупных комплексов и в результате к формированию структуры цементного геля.

Переход цементного геля, в результате его перенасыщения выше границы нестабильности, в твердое вещество связано с образованием центров кристаллизации. В течение периода кристаллизации, при котором не происходит изменение концентрации ионного раствора (индукции), возникающие кристаллы увеличиваются в объеме и срастаются между собой.

Для гидратации цементных зерен с образованием кристаллогидратов в виде цементного камня в смесь вводится вода, у которой поверхностная энергия больше, чем у битума (рис. 2).

Основное внимание было уделено зонам контакта между двумя термодинамически несовместимыми материалами [3]. Изучена поверхность раздела и структурные связи, возникающие в ней, или с позиции композитных материалов, связь между матричной и дисперсной фазами.

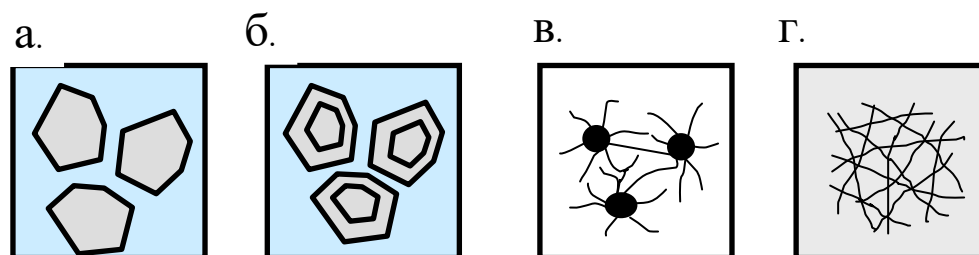


Рис.2. Гидратация цементных зерен: а – состояние цементных зерен в момент контакта с водой; б – образование солватной оболочки вокруг зерен цемента; в – образование волнистых структур в порах цементного камня; г - формирование кристаллической структуры

Приведенные данные коэффициента линейного расширения и релаксационного модуля свидетельствуют о различных физических свойствах органического и минерального составляющих асфальтоцементного композита. Представлены физико-химические особенности органического и минерального составляющих компонентов. Для улучшения адгезионных связей в зонах контакта предложено использование в качестве поверхностно-активного вещества применять живичную канифоль, структура которой включает полярные карбоксильные группы, вступающие во взаимодействие с карбонатными породами. Результаты экспериментальных исследований подтвердили теоретические выводы, сделанные при изучении композитных материалов.

Помимо активации поверхности минерального заполнителя проводятся исследования по модификации отдельных компонентов комплексного вяжущего и разработке новых рецептов органо-минерального вяжущего. Были проведены исследования по введению в битум, побочного продукта, образующегося при окислении циклогексана в процессе производства капролактама, в количестве 0,5, 1,0, 1,5 % от его массы.

Заслуживает внимание направление исследований, связанное с рассмотрением зоны контакта, как между композиционным вяжущим и минеральным заполнителем, так и в самом композиционном вяжущем между органическим и минеральными составляющими. Поверхность контакта этих компонентов можно обозначить как субстрат, в качестве которых рассмотрены, с одной стороны минеральный заполнитель и цементный камень, а с другой

органическое вяжущее. Для повышения адгезии между минеральными и органическими составляющими использованы так называемые праймеры, имеющие положительную адгезию, как к битуму, так и к цементу. Наилучшими материалами-праймерами являются синтетические полимеры, которые, согласно молекулярной теории, взаимодействуют по поверхности раздела в две стадии: вначале макромолекулы мигрируют к поверхности, в затем они адсорбируются на ней и ориентируются. Учитывая, что для затворения цементных зерен необходима вода были проанализированы водорастворимые олигомеры, занимающие согласно молекулярной массы промежуточное положение между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Одним из выбранных материалов была карбамидноформальдегидная смола, которая хорошо смешивается с водой и отверждается в кислой среде.

На основании выполненных теоретических и лабораторных исследований можно сделать следующее заключение.

При проектировании асфальтобетонных смесей в качестве добавок широко применяют побочные продукты различных производств. Модификация битума и поверхности минеральных компонентов, а также разработка праймеров, позволяют повысить качество вяжущего и улучшить адгезию. Одним из направлений по улучшению адгезионных свойств является применение поверхностно-активных веществ. Применение в дорожном строительстве таких композиционных материалов как асфальтоцемент позволяют получить новые материалы с более высокими физическими свойствами. Учитывая, что при адсорбции воды на частицах двуокиси кремния, поверхность цементных зерен становится насыщенной силанольными группами, то более высокую адгезию будут иметь материалы, содержащие функциональные полярные группы.

Список литературы

1. Руководство по применению поверхностно-активных веществ при устройстве асфальтобетонных покрытий. Отраслевой дорожный методический документ. Росавтодор . М., 2003 – С 42.
2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. - 464 с.
3. Веренько В.А. Дорожные композитные материалы. Структура и механические свойства / Под ред. И.И.Леоновича. – Мн.: Наука и техника, 1993. – 246 с.

Контакты;

babaskiny@mail.ru (Бабаскин Юрий Георгиевич)

svsobolevskaj@bntu.by (Соболевская Светлана Николаевна)