

УДК 691-16,691-17

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АСФАЛЬТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

© 2023 г. Т. В. Дударева¹, *, И. А. Красоткина¹, И. В. Гордеева¹,
В. Г. Никольский¹, Л. А. Горельшева², В. Н. Гарманов²

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия
²ФАУ “Российский дорожный научно-исследовательский институт”,
ул. Смольная, 2, Москва, 125493 Россия

*e-mail: yanadva@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 18.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

В диапазоне температур -10 – 30°C исследовано влияние термоокислительного старения, частоты и деформации на межфазное взаимодействие по параметрам $K-B-G^*$ и $K-B-\delta$ в асфальтовом вяжущем и модифицированном асфальтовом вяжущем на основе битума марки БНД60/90. Наполнитель вводили в битум в соотношении 1/1 по массе. Активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР) в качестве модификатора вводился в соотношении битум/АПДДР = 87.5/12.5 по массе. Показано, что модификация АПДДР обеспечивает большую по сравнению с асфальтовым вяжущим толщину адсорбированного слоя на поверхности частиц наполнителя при различных условиях внешних воздействий, причем эта толщина зависит от последовательности введения наполнителя и АПДДР.

Ключевые слова: межфазное взаимодействие, толщина адсорбированного слоя, битум, асфальтовое вяжущее, наполнитель, модификатор

DOI: 10.31857/S0023291223600451, **EDN:** FQNNFY

ВВЕДЕНИЕ

В асфальтобетонной смеси поверхность крупного и мелкого заполнителя покрыта асфальтовым вяжущим, представляющим собой суспензию, состоящую из матричной фазы битума и тонкодисперсного минерального наполнителя, имеющего размеры частиц менее 75 мкм [1].

Для количественной оценки и сравнения способности битумного вяжущего и наполнителя к взаимодействию рассматриваются подходы, основанные на реологии [2]. Реологические свойства асфальтового вяжущего (комплексный модуль сдвига, фазовый угол и др.) в значительной степени зависят как от свойств битума, так и наполнителя [3, 4]. К увеличению комплексного модуля асфальтового вяжущего может приводить объемный вклад более жестких частиц наполнителя, физическое взаимодействие между частицами наполнителя, а также физико-химическое взаимодействие между наполнителем и битумом, которое определяется как свойствами наполнителя (кислотно-основные свойства, удельная площадь поверхности и т.п.), так и групповым химическим составом битума [5–7]. Для прогнозирования влия-

ния минерального наполнителя на жесткость асфальтового вяжущего был предложен ряд микромеханических моделей. Результаты микромеханического моделирования с использованием моделей Maron–Pierce, Lewis и Nielsen, Hashin, Christensen и Lo и других исследователей показали, что большинство моделей достаточно точно прогнозируют жесткость при низких концентрациях наполнителя [4]. Основное действие наполнителя в этих моделях заключается в повышении жесткости битума по механизму объемного армирования и, следовательно, в улучшении механических свойств асфальтобетонной смеси [8]. Однако результаты сравнения различных наполнителей показывают, что одинаковое объемное содержание имеет разный эффективный объем, что говорит о наличии межфазного взаимодействия между частицами минерального наполнителя и битумом, которое может включать абсорбцию, адсорбцию и селективную сорбцию [9, 10]. Природа взаимодействия компонент в асфальтовых вяжущих и ее влияние на реологию являются в последние годы предметом обширных исследований [6, 11–14]. Прямыми исследованиями с помощью атомно-силовой микроскопии было подтверждено, что в асфальтовых вяжущих

взаимодействие определяется адсорбцией полимерных фракций битумного вяжущего на поверхности частиц наполнителя, при этом в битумной матрице отмечено уменьшение размеров кристаллических структур (bee-like structure) [15, 16]. Для оценки влияния этого адсорбционного слоя на реологические свойства асфальтового вяжущего предложено и проанализировано несколько параметров. Наиболее широко при изучении вязкоупругости многофазных смесей используется модель эмульсии Palierne [17], которая для системы твердых частиц, диспергированных в вязкоупругой матрице, такой как система асфальтовых вяжущих, может быть представлена в виде уравнения (1):

$$K-B-G^* = \frac{(G_c^*/G_m^*) - 1}{(1.5 + G_c^*/G_m^*)\varphi}, \quad (1)$$

где параметр $K-B-G^*$ характеризует физико-химическое взаимодействие между минеральным порошком и битумом через комплексный модуль;

φ – объемная доля наполнителя; G_c^* и G_m^* значения комплексного модуля для асфальтового вяжущего и матрицы – битумного вяжущего в зависимости от частоты.

Оценка межфазного взаимодействия через фазовый угол была предложена в работах [18] (уравнение (2)) и [19] (уравнение (3)):

$$K-B-\delta = \frac{(\text{tg}\delta_m/\text{tg}\delta_c) - 1}{1.5\varphi}, \quad (2)$$

$$K-A-\delta = \frac{(\text{tg}\delta_c/\text{tg}\delta_m) - 1}{(1 - \varphi)}, \quad (3)$$

где φ – объемная доля наполнителя; $\text{tg}\delta_c$ и $\text{tg}\delta_m$ значения тангенса фазового угла в зависимости от частоты для асфальтового вяжущего и для матрицы – битумного вяжущего.

Чем больше значения $K-B-G^*$ и $K-B-\delta$, или чем меньше значение $K-A-\delta$, тем сильнее взаимодействие битумного вяжущего с наполнителем. Параметр взаимодействия $K-B-G^*$ рассматривают как коэффициент, увеличивающий объемную долю наполнителя (φ) до эффективной объемной доли ($\varphi_{\text{эф}}$) (минеральный порошок вместе с адсорбированным слоем матрицы), что позволяет оценить толщину адсорбированного слоя (d), зная плотность и удельную поверхность наполнителя:

$$d = \frac{\varphi_{\text{эф}} - \varphi}{\rho r s}, \quad (4)$$

где $\varphi_{\text{эф}} = \varphi(K-B-G^*)$, ρ – плотность, s – удельная поверхность.

При объемной доле наполнителя меньше 0.3 температура и удельная площадь поверхности наполнителя являются основными факторами, влияю-

щими на межфазное взаимодействие между матрицей и минеральными наполнителями и толщину адсорбционного слоя. Чем выше температура, тем сильнее межфазное взаимодействие. Наполнитель с более высокой удельной поверхностью имеет более сильное межфазное взаимодействие с матрицей. Однако оценки чувствительности этих параметров к изменению температуры и частоты испытаний отличаются в работах различных авторов [20–22].

Влияние модификатора на межфазное взаимодействие битума и наполнителя представляет отдельный интерес [23, 24]. В зависимости от химической природы модификатора и наполнителя может наблюдаться конкуренция адсорбции асфальтенов битума и молекул модификатора на поверхности наполнителя. Так, в работе [25] показано, что толщина адсорбированного слоя увеличивалась при повышении температуры и снижении частоты, а также при использовании в качестве модификатора блок-сополимера стирола и бутадиена (SBS). В работе [26] значения $K-B-G^*$ для асфальтовых вяжущих, содержащих цемент, имели тенденцию к снижению с увеличением частоты.

Цель настоящей работы – исследование влияния активного порошка дискретно девулканизированной шинной резины (АПДДР), получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения, на межфазное взаимодействие нефтяного окисленного битума марки БНД 60/90 и наполнителя (минерального порошка (МП) из карбонатных пород). Специфическая структура частиц АПДДР позволяет им при контакте с горячим битумом быстро распадаться на микро- и нано-фрагменты и при достаточной концентрации (вблизи порога перколяции) создавать однородную на микроуровне структуру битума [27, 28]. Таким образом, модифицированный АПДДР битум представляет собой матрицу для системы битумное вяжущее – минеральный порошок. Также ранее на основе традиционных эмпирических тестов и ротационных реологических испытаний было показано положительное влияние АПДДР на старение и релаксационные свойства битума и асфальтового вяжущего [29]. В настоящей работе оценка межфазного взаимодействия в асфальтовом вяжущем проведена при средних температурах, при которых в дорожном покрытии возникают усталостные трещины. В ходе осцилляционных испытаний (как в диапазоне линейной вязкоупругости, так и за его пределами), на примере несостаренных и RTFO-состаренных образцов были исследованы вязкоупругие свойства битума и асфальтового вяжущего, модифицированного битума и модифицированных асфальтовых вяжущих с разной последовательностью введения в битум модификатора и наполнителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы:

1) битум марки БНД 60/90 (Б) по ГОСТ 22245 [30]: глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C – 63×0.1 мм; температура размягчения по кольцу и шару – 48°C; температура хрупкости по Фраасу – –18°C; плотность – 1032 кг/м³; групповой химический состав по методу жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением [31]: парафино-нафтеновые углеводороды 19%, ароматические углеводороды 33.3%, смолы 32.2%, асфальтены 15.6%;

2) наполнитель: неактивированный минеральный порошок марки МП-1 (МП) из карбонатных пород по ГОСТ Р 52129-2003 [32]; плотность 2710 кг/м³; удельная поверхность по сорбции азота (ВЕТ) 4.6 м²/г; диаметр мезопор 3.61 нм, средний размер пор 10.1–10.2 нм;

3) модификатор: активный порошок дискретно девулканизованной резины (АПДДР), полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения изношенных шин; параметры распределения частиц по размерам: $D_{50} = 230$ мкм, $D_{99} = 460$ мкм (по методу лазерной дифракции в водной среде по методике, описанной в работе [33]); плотность 970 кг/м³; удельная поверхность по сорбции азота (ВЕТ) 0.435 м²/г;

4) модифицированное вяжущее (МВ) состава 87.5% битум + 12.5% АПДДР по массе, объемная доля модификатора в МВ – 0.13;

5) асфальтовое вяжущее (АВ) – массовое соотношение битум : МП = 1 : 1, объемная доля наполнителя в АВ – 0.275;

6) тройные смеси битум–наполнитель–модификатор (модифицированные асфальтовые вяжущие):

- с введением модификатора после наполнителя: МАВ – массовое соотношение (битум : МП = 1 : 1) + 12.5% АПДДР по отношению к массе вяжущего, объемная доля наполнителя в МАВ – 0.25;

- с введением модификатора до наполнителя: МВА состава (битум : МП = 1 : 1) + 12.5% АПДДР по отношению к массе вяжущего, объемная доля наполнителя в МВА – 0.25.

При приготовлении образцов МВ, МАВ и МВА было использовано соотношение битум : АПДДР = 87.5 : 12.5, поскольку ранее оно было установлено как оптимальное с точки зрения улучшения реологических свойств битума во всем температурном интервале эксплуатации асфальтобетона [34].

АВ, МВ, МАВ и МВА готовили в температурно-временных условиях, приближенных к режиму приготовления асфальтобетонной смеси. Для этого в стакан с предварительно нагретым до 160°C битумом в течение приблизительно 30–60 с добавляли МП и/или АПДДР при постоянном пе-

ремешивании при скорости вращения мешалки 150–250 об./мин. При приготовлении МАВ АПДДР добавляли после введения минерального порошка, а при приготовлении МВА первым вводили АПДДР. Затем увеличивали скорость вращения мешалки до 600 об./мин и перемешивали вяжущее при температуре от 155 до 160°C в течение 2.5 мин.

Термоокислительное старение образцов выполняли по методу RTFO [35], имитирующему процесс приготовления, транспортировки и укладки асфальтобетонной смеси.

Реологические испытания выполняли для не-состаренных и RTFO-состаренных образцов на реометре динамического сдвига “MCR 702e” (“Anton Paar”) с использованием измерительной системы с параллельной геометрией пластин диаметром 8 мм; измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм. Расхождение измеряемых параметров от среднего значения не превышало 3–7%. Образцы отжигали в течение 8 мин при температурах 170°C (битум и МВ) и 195°C (АВ, МАВ и МВА) с последующим разливом в силиконовые формы диаметром 8 мм. Испытания образцов выполняли не ранее 15 мин и не позднее 4 ч после их приготовления. Закладку образцов в реометр и их обрезку производили при 64°C.

Для определения диапазона линейной вязкоупругости (LVE-range) образцов выполняли амплитудную развертку в диапазоне деформации (γ) от 0.01 до 30% и угловой частоте (ω) 10 рад/с при температурах –10 и 10°C.

Для получения обобщенных кривых (Master Curve) выполняли частотную развертку в диапазоне частот от 0.1 до 100 рад/с при деформации (γ) 0.05% при температурах от 30 до –10°C с шагом 10°C. Деформация 0.05% была выбрана, т.к. она находится в LVE диапазоне для всех образцов при –10°C (минимальное значение LVE диапазона в данной серии образцов при –10°C наблюдалось для АВ и составляло 0.15%). Использовали один образец, который термостатировали после достижения заданной температуры испытаний в течение 20 мин. Обобщенные кривые получали с использованием программного обеспечения RheoCompas (“Anton Paar”). В качестве опорной при построении обобщенной кривой была использована температура +10°C. Дополнительные испытания RTFO-состаренных образцов выполняли при деформации (γ) 5% при температуре 10°C в диапазоне частот от 0.1 до 50 рад/с. Деформация 5% была выбрана, т.к. она находится за пределами LVE диапазона для всех образцов при 10°C (максимальное значение наблюдалось для битума и составляло 1%).

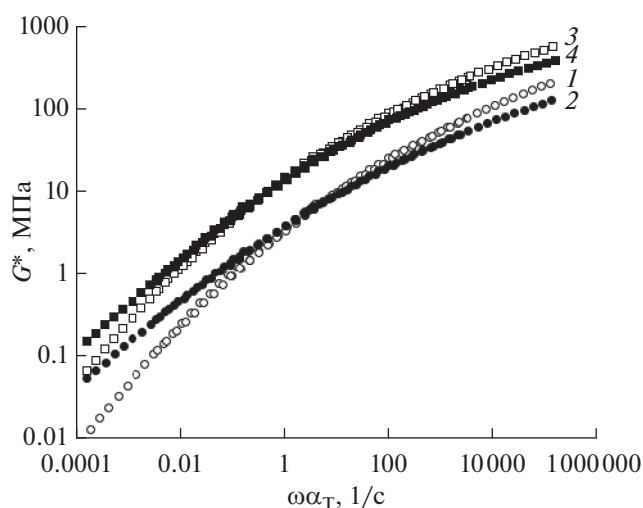


Рис. 1. Обобщенные кривые (Master Curve) зависимости комплексного модуля G^* от приведенной частоты ($\omega\alpha_T$) для несостаренных образцов: битум (1), MB (2); AB (3), MAB (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для несостаренных образцов представлены обобщенные кривые зависимости комплексного модуля (G^*) от приведенной частоты ($\omega\alpha_T$), где α_T — горизонтальный shift-factor. Как можно видеть, для AB кривая зависимости G^* от приведенной частоты располагается выше кривой битума, в то время как кривая MB пересекает ее; модифицированные образцы как битума, так и асфальтового вяжущего демонстрируют повышенную жесткость при малых частотах (высоких температурах), что характерно при применении модификаторов на основе резины изношенных шин (а также ряда других модификаторов или наполнителей), и меньшую жесткость при высоких частотах (низких температурах) по сравнению с немодифицированными образцами, что коррелирует с выводами о снижении температуры стеклования и температуры растрескивания битума в результате модификации АПДДР, сделанными авторами в работе [36] при сравнительном исследовании битума и MB. Кривая MVA лежит несколько выше кривой MAB (на рис. 1 не представлена). Аналогичный характер кривых сохраняется и после RTFO старения.

На рис. 2 приведен график Van Gorp-Palmen (зависимость фазового угла от комплексного модуля), который позволяет оценить применимость принципа температурно-временной суперпозиции (temperature-time superposition — TTS) для исследованных вяжущих [36]. Как можно видеть из рис. 2а, битум демонстрирует реологически простое поведение только в температурном интервале от 10 до -10°C , и области частот менее 13 рад/с, где наблюдается удовлетворительное совмещение

кривых, полученных при этих температурах (см. рис. 2б). При более высоких температурах кривые нельзя совместить без вертикального сдвига, следовательно, для битума в данном интервале не соблюдается принцип TTS. Учитывая высокое содержание парафино-нафтеновых фракций в исследуемом битуме (19%), это можно связать с изменением структуры вяжущего, связанной с формированием кристаллов парафинов. Так, ранее при исследованиях данного битума методом ДСК при $T = 288\text{ K}$ был отмечен пик, характерный для плавления кристаллов парафинов с длиной цепи порядка 16–19 единиц и энтальпией плавления ΔH порядка 8 Дж г^{-1} [37]. Такое же термореологически сложное поведение наблюдалось для всех образцов. Следует отметить, что кривые АВ лежат выше, а MB ниже кривых битума. Также можно видеть, что при повышении температуры MB и модифицированные асфальтовые вяжущие демонстрируют характерную для резино-битумных или полимербитумных вяжущих область плато [38, 39]. Однако если, по данным работы [39], при модификации СБС в количестве 4.5% плато наблюдается при фазовом угле приблизительно 65° , то модификация АПДДР снижает этот угол до 50° , что говорит о формировании трехмерной сетки во всех модифицированных образцах.

На рис. 3 представлены кривые зависимости параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C для несостаренных и состаренных образцов АВ (где в качестве матрицы рассматривается битум), MAB и MVA (где в качестве матрицы рассматривается MB). Параметр взаимодействия, определяемый по комплексному модулю ($K-B-G^*$), для АВ снижается при увеличении частоты и уменьшается при старении, а для модифицированных образцов слабо зависит от частоты и также уменьшается при старении. Можно отметить, что кривая MVA (введение наполнителя после модификатора) во всем диапазоне частот лежит выше кривой АВ как до, так и после старения, что говорит об увеличении межфазного взаимодействия в результате модификации, в то время как этот эффект менее выражен для MAB. Параметр взаимодействия, определяемый по фазовому углу ($K-B-\delta$) для асфальтового вяжущего при старении уменьшается, а для MAB и MVA растет. Последнее может отражать формирование трехмерной сетки модификатора, протекающее как в процессе приготовления образцов, так и в процессе RTFO-старения. Также можно отметить, что $K-B-\delta$ для АВ практически не зависит от частоты, а для модифицированных асфальтовых вяжущих демонстрирует сильную зависимость от частоты, причем при малых частотах лежит в области отрицательных значений.

На рис. 4 представлены графики зависимости толщины адсорбированного слоя (d) от частоты и температуры для несостаренного и RTFO-соста-

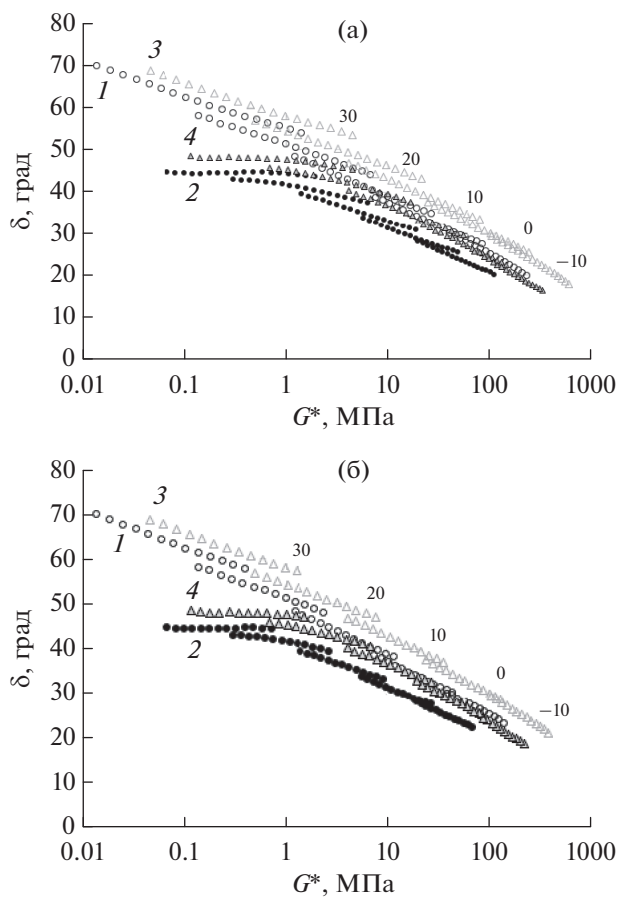


Рис. 2. График Van Gurp–Palmen (зависимость фазового угла (δ) от комплексного модуля (G^*)) (а) для интервала частот 0.1–100 рад/с, (б) для интервала частот 0.1–13 рад/с для RTFO-состаренных образцов: битум (1), МВ (2); АВ (3); МАВ (4). Обозначения 30, 20, 10, 0 и –10 приведены для кривых, соответствующих температурам 30, 20, 10, 0 и –10°C.

ренного образца АВ. Как можно видеть, толщина адсорбированного слоя для несостаренного образца более чувствительна к изменению частоты и температуры испытаний. Старение приводит к уменьшению толщины адсорбированного слоя при всех температурах и к уменьшению зависимости толщины от частоты и температуры. Также для состаренного АВ можно видеть нарушение ранжирования кривых по температуре, касающееся значений при 30 и 20°C (кривые 1 и 2 на рис. 4б) при малых частотах, что, видимо, отражает изменение структуры вяжущего.

Влияние порядка введения наполнителя и модификатора на толщину адсорбированного слоя битума приведено на рис. 5, на котором представлены графики зависимости толщины адсорбированного слоя (d) от частоты и температуры для несостаренных и RTFO-состаренных образцов МАВ (первым введен наполнитель) и МВА (первым введен модификатор). Полученные результаты позво-

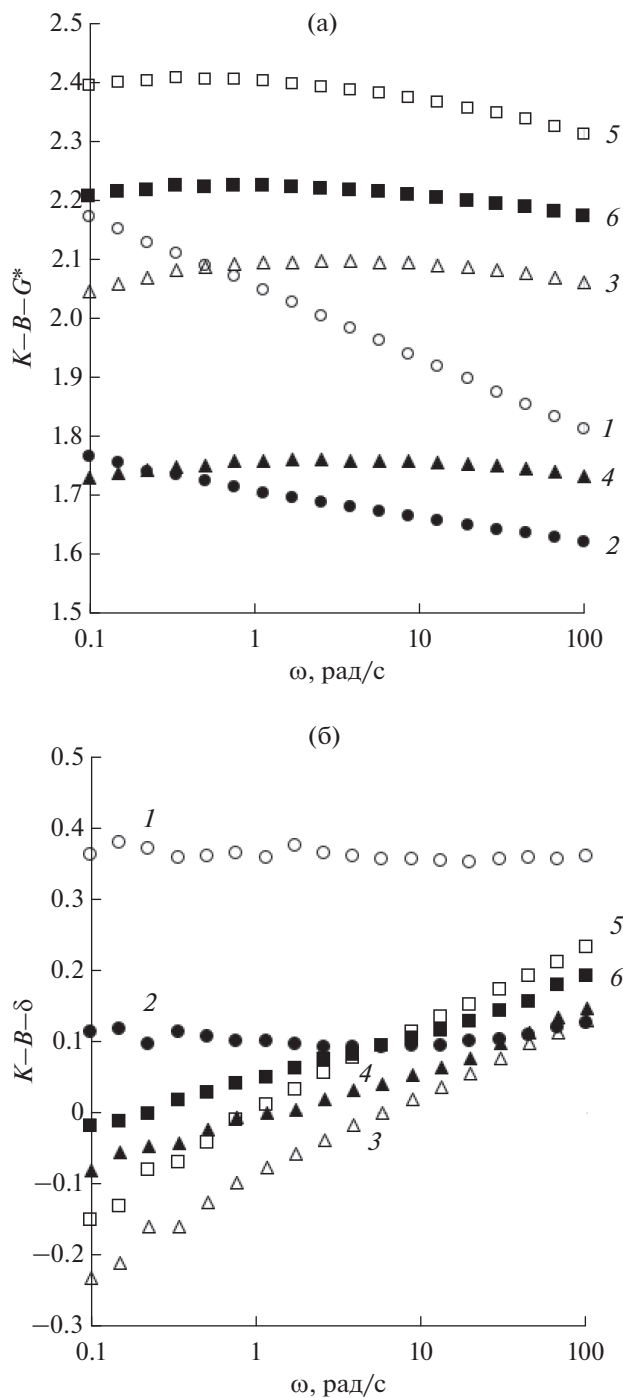


Рис. 3. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C при деформации $\gamma = 0.05\%$ для несостаренных образцов: АВ (1); МАВ (3), МВА (5) и RTFO-состаренных образцов АВ (2); МАВ (4), МВА (6) (использованы обозначения: (1, 2) круг, (3, 4) треугольник, (5, 6) квадрат; (1, 3, 5) незаполненные; (2, 4, 6) заполненные).

ляют предположить, что в формировании адсорбированного слоя принимает участие модификатор, конкурирующий с полярными фракциями битума, причем увеличение межфазного взаимодействия

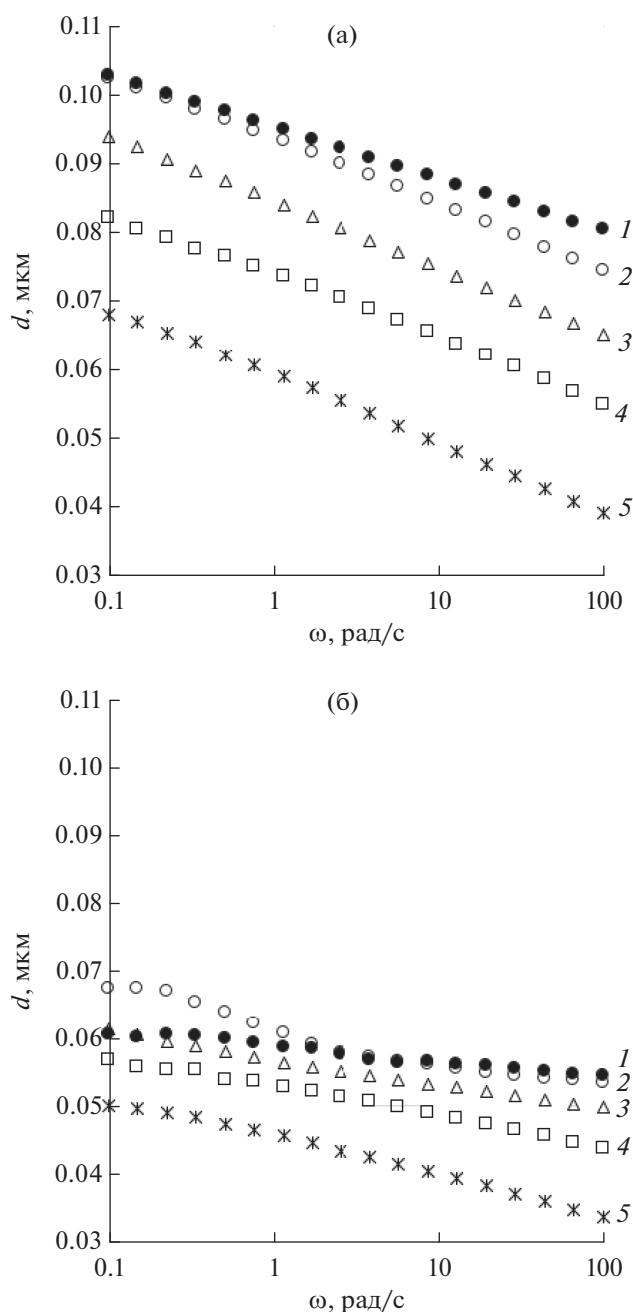


Рис. 4. Зависимость толщины адсорбированного слоя от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов АВ при температуре: 30 (1), 20 (2), 10 (3), 0 (4) и -10°C (5).

более выражено в случае предварительного введения модификатора в битум. В качестве элементов, которые могут включиться в этот процесс, можно назвать нанофрагменты расплавшихся частиц модификатора, серу, которая конденсируется на поверхности частиц модификатора в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения, а также другие полярные добавки, входящие в со-

став шинной резины и мигрирующие в вяжущее при их взаимодействии. На рисунках не представлены кривые при температурах 20 и 30°C , поскольку они носят противоречивый характер, что может быть связано, как указывалось выше, с изменением структуры вяжущего, связанным как с формированием вкладом сетки модификатора при данных температурах. Отметим, что полученные результаты расчета толщины адсорбированного слоя коррелируют с результатами других исследователей [2, 3].

Деформации, испытываемые вяжущим в дорожных покрытиях, существенно превышают LVE-диапазон, поэтому дополнительные частотные испытания RTFO-состаренных образцов были проведены при деформации 5% при температуре 10°C .

Графики зависимости комплексного модуля (G^*) и тангенса фазового угла $\text{tg } \delta$ от частоты ω представлены на рис. 6. Кривые комплексного модуля (рис. 6а) для битума и МВ; АВ, МАВ и МВА, как и при испытаниях в LVE-диапазоне, имеют пересечение: G^* немодифицированных образцов оказывается ниже, чем G^* образцов, содержащих АПДПР, при низких частотах и выше при более высоких. Как можно видеть из рис. 6б, кривые битума и АВ демонстрируют снижение $\text{tg } \delta$ при увеличении частоты испытаний; $\text{tg } \delta$ модифицированного вяжущего практически не зависит от частоты и находится вблизи значения $\text{tg } \delta = 1$, а кривые МАВ и МВА проявляют слабую тенденцию к увеличению значения $\text{tg } \delta$ при увеличении частоты испытаний. При этом для образца МАВ, где введение минерального порошка предшествовало введению модификатора в битум, G^* и $\text{tg } \delta$ имеют во всем диапазоне частот большее значение по сравнению с образцом МВА, где введение модификатора и минерального порошка осуществлялось в обратном порядке. Отметим, что при деформации 0.05% при данной температуре комплексный модуль был выше для образца МВА. Соответственно, и параметр $K-B-G^*$ был выше для образца МВА во всем диапазоне частот (см. рис. 3а). Можно также отметить, что при увеличении деформации с 0.05 до 5% наблюдалось снижение параметра $K-B-G^*$ для состаренных образцов: АВ с 1.8–1.6 до 1.15–0.8, МАВ – с ~1.7 до 1.4–1, МВА – с ~2.2 до 1.2–0.8 (см. рис. 3а и 7а). Полученный результат можно интерпретировать как то, что структура межфазного слоя в образце МВА (модификатор введен до наполнителя) более чувствительна к воздействию высоких деформаций. Параметр $K-B-\delta$ при деформации 5% имеет отрицательные значения для всех образцов (рис. 7б), поскольку кривые $\text{tg } \delta$ битума и АВ, лежат выше кривых МВ, МАВ и МВА (см. рис. 6).

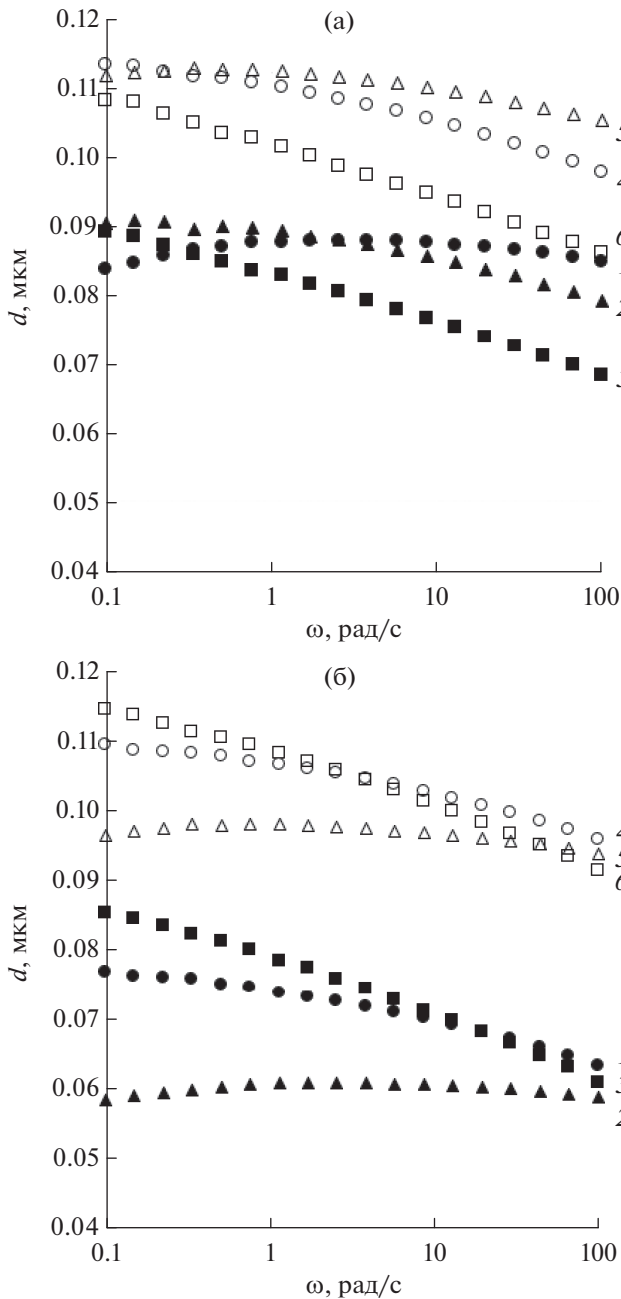


Рис. 5. Зависимость толщины адсорбированного слоя (d) от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов: МАВ при температуре: 10°С (1), 0°С (2) и -10°С (3) и МВА 10 (4), 0 (5) и -10°С (6).

Влияние старения, последовательности введения модификатора и наполнителя и деформации на толщину адсорбированного слоя при температуре 10°С и характерных частотах 0.1 и 10 рад/с представлено в табл. 1. Как можно видеть, в образцах МВА (модификатор введен до наполнителя) во всех случаях значение толщины адсорбированного слоя на поверхности наполнителя больше,

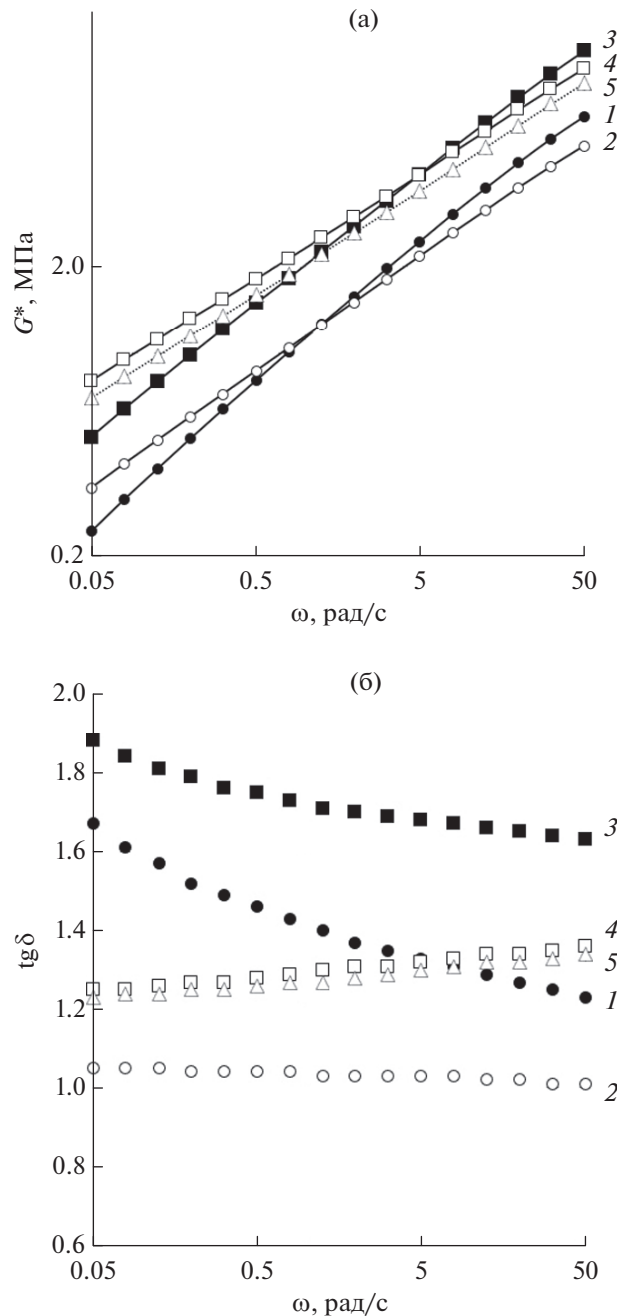


Рис. 6. Зависимость комплексного модуля (G^*) (а) фазового угла $\text{tg } \delta$ (б) от частоты ω при деформации $\gamma = 5\%$ при температуре 10°С для RTFO-состаренных образцов: (1) битум; (2) МВ; (3) АВ; (4) МАВ; (5) МВА.

чем в образцах АВ, и больше, чем в образцах МАВ в LVE-диапазоне. Однако за пределами LVE-диапазона (при деформации 5%) чувствительность структуры межфазного слоя в образцах МАВ меньше, чем в образцах МВА.

В дальнейшем предполагается проведение исследований асфальтовых вяжущих и модифици-

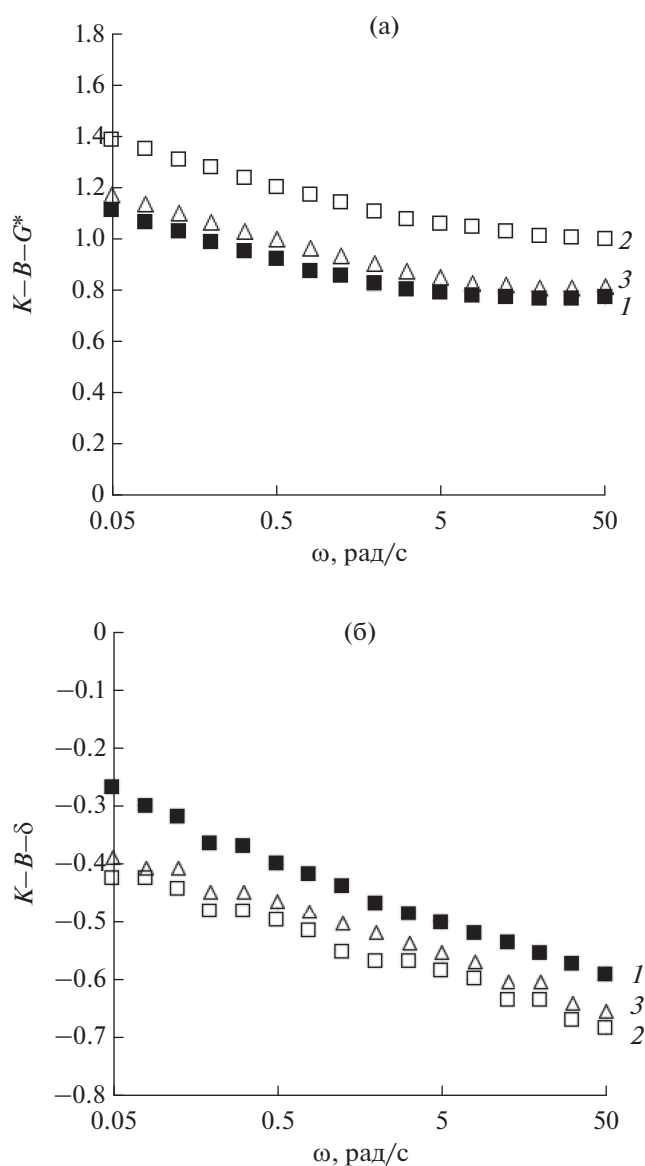


Рис. 7. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C при деформации $\gamma = 5\%$ для RTFO-состаренных образцов АВ (1); МАВ (2), МВА (3).

рованных вяжущих, приготовленных на битумах различного группового химического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показали, что межфазное взаимодействие (оцениваемое по параметру взаимодействия $K-B-G^*$), а, следовательно, и расчетная толщина адсорбированного слоя:

- уменьшаются при старении для образцов АВ, МАВ и МВА;
- уменьшаются с ростом частоты для несостаренного и RTFO-состаренного образцов АВ;
- слабо зависят от частоты для несостаренных и RTFO-состаренных образцов МАВ и МВА;
- для несостаренного и RTFO-состаренного образцов МВА (модификатор введен до наполнителя) межфазное взаимодействие и толщина адсорбированного слоя превышают аналогичные показатели асфальтового вяжущего во всем диапазоне частот, а соотношение этих показателей для АВ и МАВ (модификатор введен после наполнителя) зависит от частоты.

Полученные результаты позволяют предположить, что не только асфальтены, но и компоненты модификатора АПДДР принимают участие в образовании адсорбированного слоя вяжущего на поверхности наполнителя, а именно: нанофрагменты распавшихся частиц АПДДР; сера, которая конденсируется на поверхности частиц модификатора в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения; а также другие полярные добавки, входящие в состав шинной резины и мигрирующие в вяжущее при их взаимодействии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 122040400099-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 1. Толщина адсорбированного слоя на поверхности наполнителя при температуре 10°C

Частота	Толщина адсорбированного слоя битума (d), нм					
	$\omega = 0.1$ рад/с			$\omega = 10$ рад/с		
	АВ	МАВ	МВА	АВ	МАВ	МВА
Деформация 0.05%						
Несостаренный	93	84	112	74	87	110
RTFO-состаренный	61	59	97	52	61	97
Деформация 5%						
RTFO-состаренный	3	25	8	<0	2	<0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis C., Castorena C.* Implications of physico-chemical interactions in asphalt mastics on asphalt microstructure // *Construction and Building Materials*. 2015. V. 94. P. 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.026>
2. *Wu W., Jiang W., Yuan D., Lu R., Shan J., Xiao J., Ogbon A.W.* A review of asphalt-filler interaction: Mechanisms, evaluation methods, and influencing factors // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 299. P. 124279. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124279>
3. *Li F., Yang Y., Wang L.* Evaluation of physicochemical interaction between asphalt binder and mineral filler through interfacial adsorbed film thickness // *Construction and Building Materials*. 2020. V. 252. P. 119135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119135>
4. *Rahim A., Milad A., Yusoff N.I., Airey G., Nick Thom N.* Stiffening effect of fillers based on rheology and micro-mechanics models // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. № 14. P. 6521. <https://doi.org/10.3390/app11146521>
5. *Kim M., Buttlar W.G.* Stiffening mechanisms of asphalt–aggregate mixtures: From binder to mixture // *Transportation Research Record*. 2010. V. 2181. № 1. P. 98–108. <https://doi.org/10.3141/2181-11>
6. *Clopotel C., Velasquez R., Bahia H.* Measuring physico-chemical interaction in mastics using glass transition // *Road Materials and Pavement Design*. 2012. V. 13. № 1. P. 304–320. <https://doi.org/10.1080/14680629.2012.657095>
7. *Underwood B.S.* Experimental investigation into the multiscale behaviour of asphalt concrete // *International Journal of Pavement Engineering*. 2011. V. 12. № 4. P. 357–370. <https://doi.org/10.1080/10298436.2011.574136>
8. *Cardone F., Frigio F., Ferrotti G., Canestrar F.* Influence of mineral fillers on the rheological response of polymer-modified bitumens and mastics // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. 2015. V. 2. № 6. P. 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2015.06.003>
9. *Dong Z., Liu Z., Wang P., Zhou T.* Modeling asphalt mastic modulus considering substrate–mastic interaction and adhesion // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 166. P. 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.140>
10. *Guo M., Bhasin A., Tan Y.* Effect of mineral fillers adsorption on rheological and chemical properties of asphalt binder // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 141. P. 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.051>
11. *Alfaqawi R.M., Airey G.D., Presti D.Lo, Grenfell J.* Effects of mineral fillers on bitumen mastic chemistry and rheology // In: *Transport Infrastructure and Systems 2017. Proceedings of the AIIT International Congress on Transport Infrastructure and Systems (TIS 2017), Rome, Italy, 10–12 April 2017*. P. 359–364. <https://doi.org/10.1201/9781315281896-48>
12. *Moraes R., Bahia H.U.* Effect of mineral filler on changes in molecular size distribution of asphalts during oxidative ageing // *Road Materials and Pavement Design*. 2015. V. 16. № S2. P. 55–72. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1076998>
13. *Tan Y., Guo M.* Interfacial thickness and interaction between asphalt and mineral fillers // *Materials and Structures*. 2014. V. 47. P. 605–614. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0083-8>
14. *Diab A., You Z.* Linear and nonlinear rheological properties of bituminous mastics under large amplitude oscillatory shear testing // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2018. V. 30. № 3. P. 04017303. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002179](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002179)
15. *Guo M., Tan Y.Q., Yu J.X., Hou Y., Wang L.B.* A direct characterization of interfacial interaction between asphalt binder and mineral fillers by atomic force microscopy // *Materials and Structures*. 2017. V. 50. P. 141. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1015-9>
16. *Xu W., Qiu X., Xiao S., Hong H., Wang F., Yuan J.* Characteristics and mechanisms of asphalt–filler interactions from a multi-scale perspective // *Materials*. 2020. V. 13. № 12. P. 2744. <https://doi.org/10.3390/ma13122744>
17. *Palieme J.F.* Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial-tension // *Rheologica Acta*. 1990. V. 29. № 3. P. 204–214. <https://doi.org/10.1007/BF01331356>
18. *Ziegel K.D., Romanov A.* Modulus reinforcement in elastomer composites. I. Inorganic fillers // *Journal of Applied Polymer Science*. 1973. V. 17. № 4. P. 1119–1131. <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170410>
19. *Ibarra L., Panos D.* Dynamic properties of thermoplastic butadiene–styrene (SBS) and oxidized short carbon fiber composite materials // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. V. 67. № 10. P. 1819–1826. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980307\)67:10<1819::AID-APP15>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980307)67:10<1819::AID-APP15>3.0.CO;2-R)
20. *Liu G., Zhao Y., Zhou J., Li J., Yang T., Zhan J.* Applicability of evaluation indices for asphalt and filler interaction ability // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 148. P. 599–609. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.089>
21. *Guo M., Tan Y., Hou Y., Wang L., Wang Y.* Improvement of evaluation indicator of interfacial interaction between asphalt binder and mineral fillers // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 151. P. 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.003>
22. *Guo M., Tan Y.* Interaction between asphalt and mineral fillers and its correlation to mastics’ viscoelasticity // *International Journal of Pavement Engineering*. 2021. V. 22. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1575379>
23. *Frigio F., Ferrotti G., Cardone F.* Rheological characterization of polymer-modified bitumens and mastics // In: *8th RILEM International Symposium on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials*. 2016. V. 11. P. 655–666. https://doi.org/10.1007/978-94-017-7342-3_53
24. *Mazzoni G., Virgili A., Canestrari F.* Influence of different fillers and SBS modified bituminous blends on fatigue, self-healing and thixotropic performance of mastics // *Road Materials and Pavement Design*. 2019.

- V. 20. № 3. P. 656–670.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1417150>
25. *Li F., Yang Y.* Understanding the temperature and loading frequency effects on physicochemical interaction ability between mineral filler and asphalt binder using molecular dynamic simulation and rheological experiments // *Construction and Building Materials*. 2020. V. 244. P. 118311.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118311>
26. *Chen M., Javilla B., Hong W., Pan C., Riara M., Mo L., Guo M.* Rheological and interaction analysis of asphalt binder, mastic and mortar // *Materials*. 2019. V. 12. № 1. P. 128.
<https://doi.org/10.3390/ma12010128>
27. *Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., Gordeeva I., Vetcher A.A., Botin A.* Ultra-dispersed powders produced by high-temperature shear-induced grinding of worn-out tire and products of their interaction with hot bitumen // *Polymers*. 2022. V. 14. № 17. P. 3627.
<https://doi.org/10.3390/polym14173627>
28. *Nikol'skii V., Dudareva T., Krasotkina I., Gordeeva I., Gorbatiya V., Vetcher A.A., Botin A.* Mechanism of multi-stage degradation in hot bitumen of micronized Elastomeric Powder Modifiers from worn-out tire's rubber // *Polymers*. 2022. V. 14. № 19. P. 4112.
<https://doi.org/10.3390/polym14194112>
29. *Никольский В.Г., Красоткина И.А., Дударева Т.В., Горельшева Л.А., Гарманов В.Н.* Влияние старения и модификации на релаксационные свойства нефтяного дорожного битума и асфальтового вяжущего // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 10. С. 31–39.
<https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-10-31-39>
30. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия
31. Методика измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением. Уфа, 2014. 18 с.
32. ГОСТ Р 52129-2003. Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия
33. *Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Naumova Yu.A., Sinkevich M.Yu., Lobachev V.A.* Methodological aspects of evaluating the particle size distribution of powder elastomeric materials // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 58–66.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.899.58>
34. *Berlin A.A., Nikolskiy V.G., Krasotkina I.A., Dudareva T.V., Gorbarova V.N., Gordeeva I.V., Sorokin A.V., Lobachev V.A., Dubina S.I., Sinkevich M.Yu.* Rubber and rubber-polymer modifiers of asphalt concrete mixtures produced by method of high-temperature shear grinding. Part 3. Evaluation of modification efficiency // *Polymer Science, Ser. D*. 2022. V. 15. № 1. P. 71–78.
<https://doi.org/10.1134/S199542122201004X>
35. ГОСТ 33140-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT). [AASHTO T 240-13 Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)] (2017).
36. *Laukkanen O.V., Soenen H., Winter H.H., Seppälä J.* Low-temperature rheological and morphological characterization of SBS modified bitumen // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 179. P. 348–359.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.160>
37. *Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Egorov V.M.* Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures // *Nanotechnologies in Construction*. 2023. V. 15 № 1. P. 72–83.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
38. *Ma X., Chen H., Gui C., Xing M., Yang P. et al.* Influence of the properties of an asphalt binder on the rheological performance of mastic // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 227. P. 116659.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.040>
39. *Mturi G., O'Connell J., Zoorob S.E., De Beer M.* A study of crumb rubber modified bitumen used in South Africa // *Road Materials and Pavement Design*. 2014. V. 15. № 4. P. 774–790.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2014.910130>