

УДК 691

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И НАНОДОБАВОК
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИТУМА**

В. П. Ярцев¹, М. В. Долженкова², Н. В. Петрова¹

*Кафедры: «Конструкции зданий и сооружений» (1);
«Архитектура и строительство зданий» (2),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; kzis@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: битум; древесная пыль; нанодобавка «Таунит»; отходы керамзита; отходы производства цементно-стружечных плит.

Аннотация: Изучено влияния нанодобавок и наполнителей из отходов местного производства на свойства строительных битумов. В качестве наполнителей применяли древесную пыль, керамзитовую пыль и отходы производства цементно-стружечных плит. Актуальность работы обусловлена созданием долговечных битумных мастик с повышенными физико-механическими и теплотехническими свойствами путем физической модификации состава. Рассмотрены вопросы ресурсосбережения и экологии строительных материалов при использовании в качестве наполнителя для битума отходов строительного производства.

Показано влияние нанодобавки «Таунит» на физические, теплотехнические и механические свойства битумных мастик. Выявлено влияние различных дисперсных наполнителей на плотность, водопоглощение, температуру размягчения, вязкость, условную вязкость, растяжимость, коэффициент термического расширения, индекс пенетрации и долговечность горячих и холодных битумных мастик. Изучены термоактивационные закономерности разрушения и деформирования битумов и битумных композитов при различных видах нагружения. На основе физических представлений о разрушении и деформировании полимерных композитов выбран для строительных битумов наиболее эффективный наполнитель из отходов местного производства.

Введение

Современные темпы и огромный размах строительства в нашей стране требуют производства таких строительных материалов, которые соответствовали бы условиям эксплуатации в самых различных климатических районах, обеспечивая надежность и долговечность зданий и сооружений. Нефтяной битум, являясь самым распространенным материалом для кровельных и гидроизоляционных работ, в чистом виде не может обеспечить требуемую долговечность кровли и гидроизоляции [1].

Для решения данной проблемы используются различные методы: совершенствование технологии производства битумов; модификация, пластификация и смешение битумов; окисление расплавленного битума воздухом и в присутствии хлорида железа или окиси фосфора; введение в битум модифицирующих добавок (наполнителей, пластификаторов, структурообразователей, синтетических полимеров и их смесей и др.).

Значительный вклад в развитие теоретических представлений о свойствах битумных композитов на основе модифицирующих добавок внесли работы Г. И. Горшениной, Б. Г. Печеного, В. Н. Куценко, А. В. Руденского, И. А. Рыбьева, В. Г. Хозина, Дж. Хойберга и др.

В работе [2] проанализирована возможность использования в качестве наполнителя асфальтобетона отходы керамзитового производства. При изучении зависимости свойств битумо-минеральных композиций от размера зерен отходов производства керамзита установлено, что композиции на мелкозернистом керамзите имеют более высокие показатели прочности и водостойкости, чем на крупнозернистом. Температура растрескивания композиций, содержащих мелкозернистый керамзит, незначительно (на 2...3 °С) превышает температуру растрескивания композиций с крупнозернистым керамзитом. Поэтому применение керамзитовой пыли является вполне обоснованным.

Для ремонта дорожного покрытия используется асфальтобетонная смесь, содержащая цемент [3]. Созданием материала, сочетающим в себе пластичность битумных и теплостойкость цементных бетонов, занимались В. М. Безрук, А. М. Богуславский, В. А. Веренько, Л. Б. Гезенцевей, В. М. Гоглидзе, Э. А. Казарновская, И. А. Рыбьев и др. Модифицированные органоминеральные вяжущие могут служить основой для приготовления аналогов асфальтобетона, мастик, составов для укрепления грунтов, гидроизоляционных и битумных материалов. Влажная среда способствует увеличению предела прочности на сжатие для этих материалов, увеличению морозостойкости [3].

В ходе изучения изменения свойств битума при введении в него древесной стружки и муки установлено, что введение в битум марки БН 90/10 до 50 масс. % асбофрикционных отходов, керамзитовой крошки, древесной стружки и муки увеличивает механическую прочность в 1,2...1,6 раза и долговечность композиций при растяжении и срезе в 4...10 раз [4–7].

Долговечности битумных композиций увеличивается за счет плотной структуры древесины.

Влияние отходов керамзита, древесной пыли и отходов производства цементно-стружечных плит на физические, теплотехнические и механические свойства битума

Для испытаний готовили горячие и холодные битумные мастики, состоящие из битума марки БН 70/30 ГОСТ 6617–76, растворителя уайт-спирит ГОСТ 3134–78 в пропорции 1:1, различных наполнителей. В качестве наполнителя использовали керамзитовую пыль, древесную пыль и отходы производства цементно-стружечных плит (ЦСП).

Экспериментально выявлено, что введение в битум наполнителя в виде отходов керамзита незначительно снижает среднюю плотность, повышает водопоглощение и растяжимость, увеличивает температуру размягчения, вязкость и условную вязкость, незначительно снижает коэффициент теплового линейного расширения. При введении в битум древесной пыли незначительно снижается средняя плотность, резко увеличивается водопоглощение, вязкость и условная вязкость, увеличивается температура размягчения, снижается растяжимость и коэффициент теплового линейного расширения.

При введении в битум отходов производства ЦСП наблюдается незначительное уменьшение средней плотности, значительное снижение водопоглощения, увеличение температуры размягчения и растяжимости при небольших концентрациях наполнителя, увеличение вязкости, незначительное снижение коэффициента теплового расширения.

Влияние углеродной нанодобавки «Таунит» на физические, теплотехнические и механические свойства битума

При введении в битумные мастики нанодобавки средняя плотность ρ материала практически не изменяется, водопоглощение W и коэффициент линейного термического расширения α снижается на небольшую величину. У горячих битумных мастик вязкость понижается, а у холодных – повышается. При введении углеродного наноматериала «Таунит» наблюдается повышение температуры размягчения: для горячих мастик – незначительное (на 0,5 °С), для холодных – на 1,5...2 °С. Растяжимость образцов холодной битумной мастики практически не изменяется при введении нанодобавки, для образцов горячей битумной мастики наблюдается увеличение этого показателя (табл. 1 – 3).

Результаты испытаний на долговечность битумных композитов представлены на рисунке. Зависимость прочности битумных образцов от времени разрушения в полулогарифмических координатах « $\lg t - \sigma$ » при температуре 18 °С криволинейна, при повышении температуры до 50 °С кривые спрямляются. При перестроении в логарифмических координатах эти данные хорошо ложатся на прямую.

На рисунке 1, а представлены зависимости в координатах « $\lg t - \sigma$ » для ненаполненной битумной мастики и битумной мастики с наполнителем в виде отходов керамзита с концентрацией 2 % масс. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс. Из графиков видно, что введение наполнителя незначительно увеличивает время до разрушения образцов при температуре 18 °С, при более высокой температуре зависимости для образцов наполненной битумной мастики носят практически такой же характер, как и для образцов ненаполненной.

Таблица 1

Влияние углеродного наноматериала «Таунит» и наполнителей на физические свойства битумных мастик

Компоненты битумного композита*	ρ , г/см ³	W , %	$\alpha \cdot 10^4$, 1/°С
Холодные битумные мастики			
Без добавки (чистый битум)	0,950	5,26	13,36
0,01 % таунита	0,948	5,48	13,29
2 % керамзита	0,943	6,70	11,24
30 % древесной пыли	0,937	9,97	9,540
2 % керамзита + 0,01 % таунита	0,941	6,28	11,11
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	0,935	10,1	9,630
Горячие битумные мастики			
Без добавки (чистый битум)	0,980	1,24	9,41
0,01 % таунита	0,978	1,20	9,23
2 % керамзита	0,970	3,02	8,76
30 % древесной пыли	0,976	2,18	8,09
5 % ЦСП	0,975	0,59	9,34
2 % керамзита + 0,01 % таунита	0,968	2,89	8,7
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	0,970	2,16	8,02
5 % ЦСП + 0,01 % таунита	0,975	0,53	9,30

* В состав каждого композита входит чистый битум.

Таблица 2

Влияние углеродного наноматериала «Таунит» на теплотехнические и механические свойства горячих битумных мастик

Компоненты битумного композита*	Глубина проникания иглы, мм	Температура размягчения, °С	Индекс пенетрации, ИП	Растяжимость, см
Без добавки (чистый битум)	21	85	3,01	3,15
0,01 % таунита	19	86	2,93	3,30
2 % керамзита	11,7	89	2,27	3,63
30 % древесной пыли	12	90	2,43	1,58
5 % ЦСП	14	87	2,41	4,50
2 % керамзита + 0,01 % таунита	16	89	2,89	4,50
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	14	90	2,76	2,00
5 % ЦСП + 0,01 % таунита	15	88	2,60	4,50

* В состав каждого композита входит чистый битум.

Таблица 3

Влияние углеродного наноматериала «Таунит» на теплотехнические и механические свойства холодных битумных мастик

Компоненты битумного композита*	Условная вязкость, с	Температура размягчения, °С	Растяжимость, см
Без добавки (чистый битум)	88	66	3,7
0,01 % таунита	90	67	3,8
2 % керамзита	97	68	4,8
30 % древесной пыли	103	71	2,5
2 % керамзита + 0,01 % таунита	100	70	4,9
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	106	72	2,6

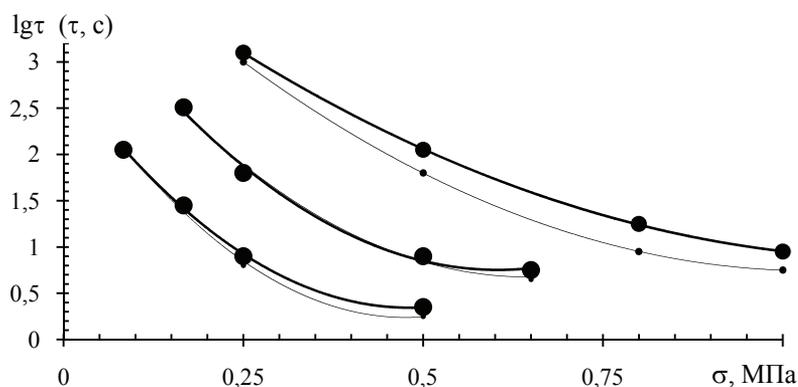
* В состав каждого композита входит чистый битум.

Уравнение долговечности для битума с наполнителем в виде отходов керамзита 2 % масс. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс. имеет вид

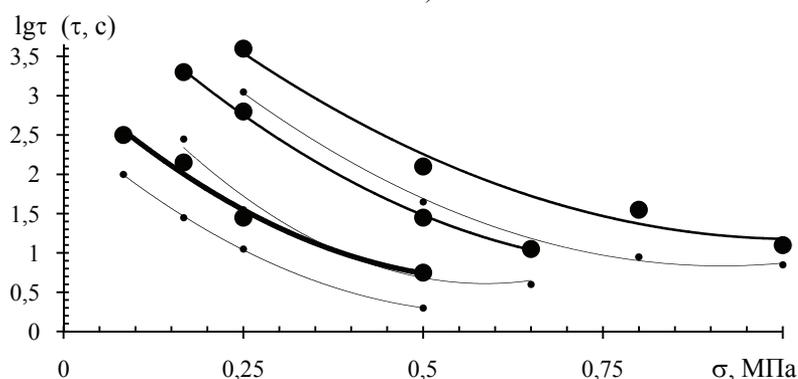
$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{U_0 - \chi \lg \sigma \left(1 - \frac{T}{T_m} \right)}{RT} \right] = 10^{-2,2} \exp \left[\frac{163 - 128 \lg \sigma \left(1 - \frac{T}{376} \right)}{RT} \right]. \quad (1)$$

где τ_m – период колебания кинетических единиц, с; U_0 – максимальная энергия активации разрушения (размягчения), кДж/моль; χ – эмпирическая структурно-механическая константа; σ – напряжение, МПа; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·МПа); T – температура, К; T_m – предельная температура разложения (размягчения) материала, К;

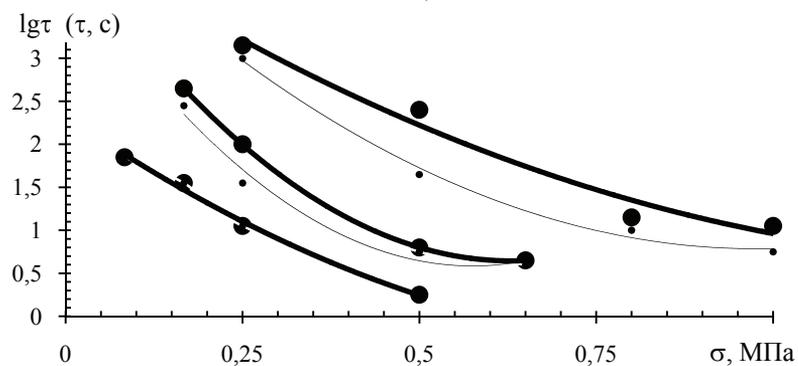
На рисунке 1, б приведены зависимости в координатах « $\lg \tau - \sigma$ » для ненаполненной битумной мастики и битумной мастики с наполнителем из древесной пыли с концентрацией 30 % об. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс. Из графиков видно, что введение наполнителя значительно увеличивает время до разрушения образцов, во всем диапазоне температур зависимости криволинейны.



a)



б)



в)

Зависимости в координатах «lgτ – σ» для образцов без наполнителя (—) и с нанодобавкой 0,01 % таунита и различными наполнителями (—):
a – 2 % отходов керамзита; *б* – 30 % древесной пыли;
в – 5 % отходов ЦСП

Уравнение долговечности для битума с наполнителем в виде древесной пыли 30 % об. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс. имеет вид

$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{U_0 - \chi \lg \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] = 10^{-2,1} \exp \left[\frac{165 - 144 \lg \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{380} \right) \right]. \quad (2)$$

На рисунке 1, в представлены зависимости в координатах « $\lg \tau - \sigma$ » для ненаполненной битумной мастики и битумной мастики с наполнителем в виде отходов производства ЦСП с концентрацией 5 % об. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс. Из графиков видно, что введение наполнителя увеличивает время до разрушения образцов при температуре $T_1 = 18$ °С и $T_2 = 30$ °С, при температуре $T_3 = 50$ °С зависимости для образцов наполненной битумной мастики носят практически такой же характер, как и для образцов ненаполненной битумной мастики.

Уравнение долговечности для битума с наполнителем в виде отходов производства ЦСП 5 % об. и нанодобавкой «Таунит» 0,01 % масс.:

$$\tau = \tau_m \exp \left[\frac{U_0 - \chi \lg \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] = 10^{-2,1} \exp \left[\frac{161 - 108 \lg \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{375} \right) \right]. \quad (3)$$

Сведем все полученные данные по термофлуктуационным константам наполненных битумных мастик в табл. 4.

В таблице 5 приведены данные по долговечности наполненных битумных мастик, полученные по уравнениям (1) – (3) при различных напряжениях и температурах эксплуатации битумных материалов.

Очевидно, что введение нанокремниевой добавки «Таунит» и различных наполнителей увеличивает долговечность битумных композитов в широком диапазоне температур и напряжений. Это связано с изменением кинетики термодеструкции и увеличением энергии активации разрушения, что указывает на химический механизм взаимодействия таунита с продуктами термомеханодеструкции битума и образования более крупных кинетических единиц. Введение нанодобавки в битум снижает температуру разложения T_m , и повышает период колебания кинетических единиц τ_m , что подтверждает образование конгломератов вокруг таунита.

Таблица 4

Термофлуктуационные константы наполненных битумных композитов

Компоненты битумного композита*	U_0 , кДж/моль	χ , кДж/(моль·МПа)	$1000/T_m$, 1/К	$\lg \tau_m$
Без добавки (чистый битум)	157	118	2,64	-2,35
2 % керамзита + 0,01 % таунита	163	128	2,66	-2,2
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	165	144	2,63	-2,1
5 % ЦСП + 0,01 % таунита	161	108	2,67	-2,1

* В состав каждого композита входит чистый битум.

Таблица 5

Долговечность наполненных битумных композитов при различных условиях

Компоненты битумного композита*	$\sigma = 0,5$ МПа		$\sigma = 0$ МПа	
	$t = 20$ °С,	$t = 50$ °С,	$t = 50$ °С,	$t = 40$ °С,
Без добавки (чистый битум)	30,0 лет	6,0 ч	23 суток	4,5 года
2 % керамзита + 0,01 % таунита	39,7 лет	6,2 ч	27 суток	6,8 лет
30 % древесной пыли + 0,01 % таунита	68,0 лет	14,0 ч	154 суток	32,0 года
5 % ЦСП + 0,01 % таунита	87,0 лет	9,7 ч	23 суток	4,1 года

* В состав каждого композита входит чистый битум.

Введение наполнителя в битум, как армирующего элемента, увеличивает прочность материала. Значительно увеличивается энергия активации U_0 при введении в битум древесной пыли, которая создает плотную структуру материала и повышает долговечность битума при малых напряжениях. Отходы производства ЦСП, содержащие в своем составе неорганическое вяжущее, увеличивают долговечность битумного композита при больших напряжениях и низких температурах. При увеличении температуры долговечность модифицированного отходами ЦСП битума близка к долговечности ненаполненной битумной мастики. Введение отходов керамзита в битум увеличивает долговечность материала в широком диапазоне температур и напряжений, что объясняется повышением температуры размягчения битума и упрочнением его структуры.

Заключение

1. Физически обоснована возможность повышения физических, теплотехнических и механических свойств битумных мастик путем введения в материал различных наполнителей.

2. Экспериментально выявлена возможность повышения долговечности и теплостойкости строительных битумов введением наполнителей (отходы керамзита, древесная пыль, отходы производства ЦСП, углеродный наноматериал «Таунит»).

3. Установлено, что введение в битум марки БН 70/30 углеродного наноматериала «Таунит» повышает физические, теплотехнические и механические характеристики битумных мастик в среднем на 2...5 %. Наноматериал «Таунит» незначительно улучшает гидроизоляционные свойства битумных композитов.

На основании комплекса проведенных исследований по всем показателям рекомендовано применение битумного композита с наполнителем в виде отходов производства ЦСП с концентрацией 5 % об.

Список литературы

1. Микульский, В. Г. Строительные материалы / В. Г. Микульский, Г. П. Сахаров. – М. : АСВ, 2007. – 520 с.

2. Битумополимерные композиции / Б. Г. Печеный [и др.] ; ОАО «Центр. науч.-исслед. ин-т информ. и технико-экон. исслед. нефтеперерабатывающей и нефтехим. пром-сти». – М. : [б. и.], 1992. – 89 с.

3. Гридчин, А. М. Исследование физико-химических свойств модифицированной асфальтобетонной смеси в процессе ремонта покрытия в условиях повышенной влажности и возможных отрицательных температур / А. М. Гридчин, Л. С. Мартыненко, А. А. Колосов // Качество, безопасность, энерго- и ресурсосбережение в промышленности строительных материалов и строительстве на пороге XXI века : Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 30-летию акад. (XV науч. чтения БелГТАСМ) : сб. докл. : в 8 ч. / Белгород. гос. технол. акад. строит. материалов. – Белгород, 2000. – Ч. 2. Проблемы строительного материаловедения и новые технологии. – С. 57 – 63.

4. Гурова, Е. В. Повышение долговечности и теплостойкости строительных битумных мастик введением асбофрикционных отходов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Гурова Елена Валентиновна. – Воронеж, 2004. – 206 с.

5. Ярцев, В. П. Влияние эксплуатационных факторов на долговечность кровельных битумных материалов / В. П. Ярцев, М. В. Долженкова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2004. – Т. 10, № 4Б. – С. 1088 – 1093.

6. Ярцев, В. П. Прогнозирование долговечности кровельных битумно-полимерных композитов / В. П. Ярцев, М. В. Долженкова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 1042 – 1050.

7. Ярцев, В. П. Влияние углеродных нанодобавок (таунит) на физико-механические характеристики и долговечность битума / В. П. Ярцев, Е. С. Полежаева, А. Ю. Бучнев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 1053 – 1058.

The Influence of Fillers and Nanoadditives on Operational Properties of Composites on the Basis of Bitumen

V. P. Yartsev¹, M. V. Dolzhenkova², N. V. Petrova¹

*Departments: "Construction of Buildings and Structures" (1),
"Architecture and Building Construction" (2), TSTU;
kzis@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: bitumen; taunt; waste DSPS; waste expanded clay; wood dust.

Abstract: This paper examines the influence of nanoadditives and fillers produced locally from wastes on the properties of bitumen for construction. Wood dust, expanded clay dust and cement board waste product were used as fillers. The relevance of the work is the creation of durable asphalt compounds with high physical-mechanical and heat-insulating properties by physical modification. The authors discussed the issues of resource conservation and environmental protection when using construction wastes as fillers for bitumen production.

The effect of nanoadditives "Taunit" on physical, thermal and mechanical properties of bitumen mastics were considered. The effect of various dispersed fillers on density, water absorption, softening temperature, viscosity, relative viscosity, elasticity, thermal expansion coefficient and durability of hot and cold bitumen mastics was studied.

Thermal activation regularities of destruction and deformation of bitumen and bitumen composites under different types of load were studied. On the basis of physical representations about the destruction and deformation of polymer composites the most effective fillers from locally produced waste for construction bitumen were selected.

References

1. Mikulski V.G., Sakharov G.P. *Stroitelnie materialy* (Building materials), Moscow: ACB, 2007, 520 p.
2. Pechenii, B.G., Karakuc V.N., Telyashev B.G., Dunaenko A.V. *Bitumopolimernye kompositii* (Bitum-polymer compositions), Moscow, 1992, 89 p.
3. Gridchin A.M., Martynenko L.S., Kolosov A.A. *Kachestvo, bezopasnost', energo- i resursosberezhenie v promyshlennosti stroitel'nykh materialov i stroitel'stve na poroge XXI veka. Ch. 2. Problemy stroitel'nogo materialovedeniya i novye tekhnologii* (Quality, safety, energy and resource efficiency in the industry of building materials and construction in the XXI century. Part 2. Problems of building materials and new technologies), Proceedings of the International scientific and practical conference, Belgorod, 2000, vol. pp. 57-63.
4. Gurova, E.V. *PhD Dissertation (Engineering)*, Voronezh, 2004, 206 p.
5. Yarcev V.P., Dolzhenkova M.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2004, vol.10, no. 4, pp. 1088-1093.
6. Yarcev V.P., Dolzhenkova M.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol.18, no. 4, pp. 1042-1050.
7. Yarcev V.P., Polezhaeva E.S., Buchnev A.U. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2011, vol.17, no. 4, pp. 1053-1058.

Einfluss der Füllstoffen und der Nanozusätze auf die Betriebseigenschaften der Kompositen aufgrund des Bitumens

Zusammenfassung: Es ist der Einfluss der Nanozusätze und der Füllstoffe aus den Abfällen der lokalen Produktion auf die Eigenschaften der Baubitumen erlernt. Es sind die Fragen der Ressourcensparung und der Ökologie der Baustoffe bei der Nutzung als Füllstoff für das Bitumen der Abfälle der Bauproduktion berührt.

Es ist der Einfluss des Nanozusatzes «Таунит auf die physischen, wärmetechnischen und mechanischen Eigenschaften des Bitumenmastixes betrachtet. Es ist der Einfluss der verschiedenen dispersen Füllstoffe auf die Dichte, die Wasseraufnahme, die Temperatur des Erweichens, die Zähigkeit, die bedingte Zähigkeit, die Dehnbarkeit, den Koeffizienten der thermischen Erweiterung, den Index der Penetration und die Haltbarkeit des heißen und kalten Bitumenmastixes gezeigt.

Es sind die thermoaktivierten Gesetzmäßigkeiten der Zerstörung und des Deformierens der Bitumen und der Bitumenkompositen bei den verschiedenen Arten der Beaufschlagung erlernt. Aufgrund der physischen Vorstellungen über die Zerstörung und das Deformieren des polymeren Kompositen ist es für die Baubitumen der wirksamste Füllstoff aus den Abfällen der lokalen Produktion gewählt.

Influence des matières de charge et de nanoadditions sur les propriétés d'exploitation des composites à la base du bitume

Résumé: Est étudiée l'influence des nanoadditions et des matières de charge à partir des déchets de la production locale sur les propriétés des bitumes de construction. Sont abordés les problèmes de la conservation des ressources en qualité d'addition pour le bitume des déchets de construction.

Est examinée l'influence de la nanoaddition «Таунит» sur les propriétés physiques, thermotechniques et mécaniques des mastics de bitume. Est montrée l'influence des matières de charge sur la densité, l'absorption de l'eau, la température de l'amolissement, la viscosité, la viscosité conditionnelle, l'extensibilité, le coefficient de l'élargissement thermique, l'indice de la pénétration et la longévité des mastics de bitume chauds et froids.

Sont étudiées les lois thermo d'activation de la destruction et de la déformation des bitumes et des composites de bitume de différents types de charge. A la base des représentations physiques sur la destruction et la déformation des composites polymères est choisie pour les bitumes de construction une addition la plus efficace à partir des déchets de la production locale.

Авторы: *Ярцев Виктор Петрович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Конструкции зданий и сооружений»; *Долженкова Марина Валентиновна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Архитектура и строительство зданий»; *Петрова Надежда Владимировна* – магистрант кафедры «Конструкции зданий и сооружений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Леденёв Виктор Васильевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Конструкции зданий и сооружений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».