

УДК 691-16,691-17

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АСФАЛЬТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

© 2023 г. Т. В. Дударева^{1, *}, 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 девулканизированной 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)):

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

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

где φ — объемная доля наполнителя; $\operatorname{tg} \delta_c$ и $\operatorname{tg} \delta_m$ 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:

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

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%).

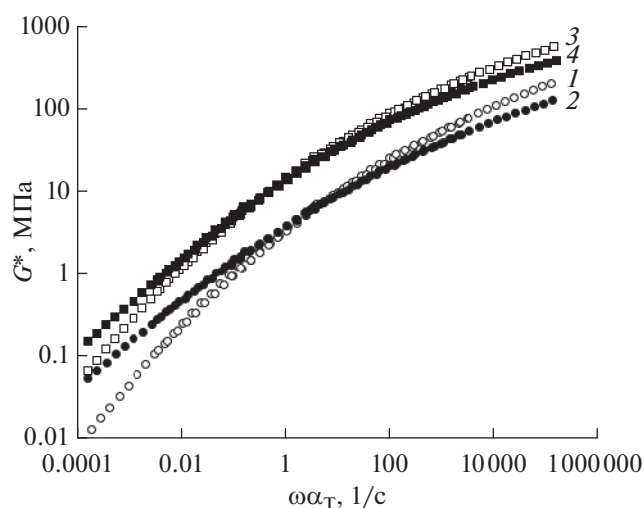


Рис. 1. Обобщенные кривые (Master Curve) зависимости комплексного модуля G^* от приведенной частоты (ωa_T) для несостаренных образцов: битум (1), MB (2); AB (3), MAB (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для несостаренных образцов представлены обобщенные кривые зависимости комплексного модуля (G^*) от приведенной частоты (ωa_T), где a_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 MBA лежит несколько выше кривой MAB (на рис. 1 не представлена). Аналогичный характер кривых сохраняется и после RTFO старения.

На рис. 2 приведен график Van Gurp-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-нафтяных 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 MBA (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 MBA (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 MBA 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-

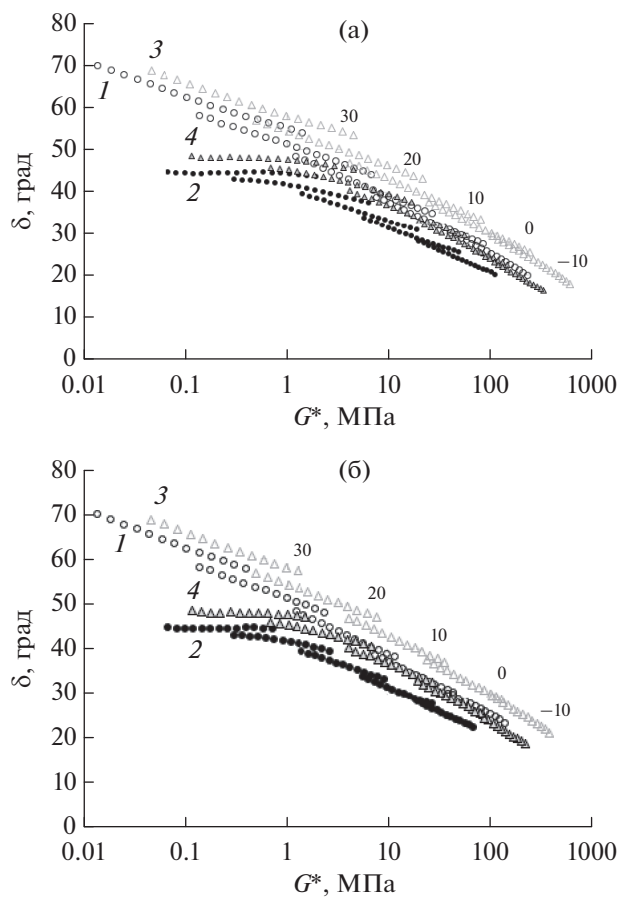


Рис. 2. График Van Gurp-Palmen (зависимость фазового угла (δ) от комплексного модуля (G^*)) (а) для интервала частот 0.1–100 рад/с, (б) для интервала частот 0.1–13 рад/с для RTFO-состаренных образцов: битум (1), МВ (2); АВ (3); МАВ (4). Обозначения 30, 20, 10, 0 и –10 приведены для кривых, соответствующих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

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 °С (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-

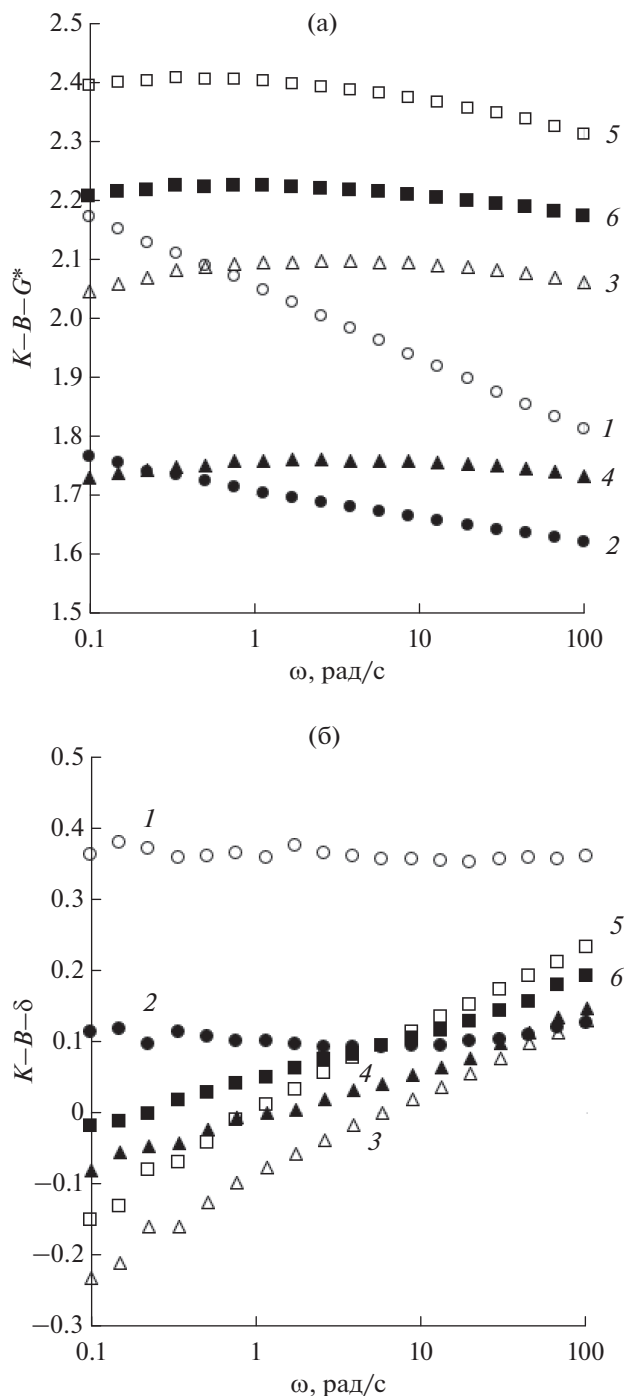


Рис. 3. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10 °С при деформации $\gamma = 0.05\%$ для несостаренных образцов: АВ (1); МАВ (3), МВА (5) и RTFO-состаренных образцов АВ (2); МАВ (4), МВА (6) (использованы обозначения: (1, 2) круг, (3, 4) треугольник, (5,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

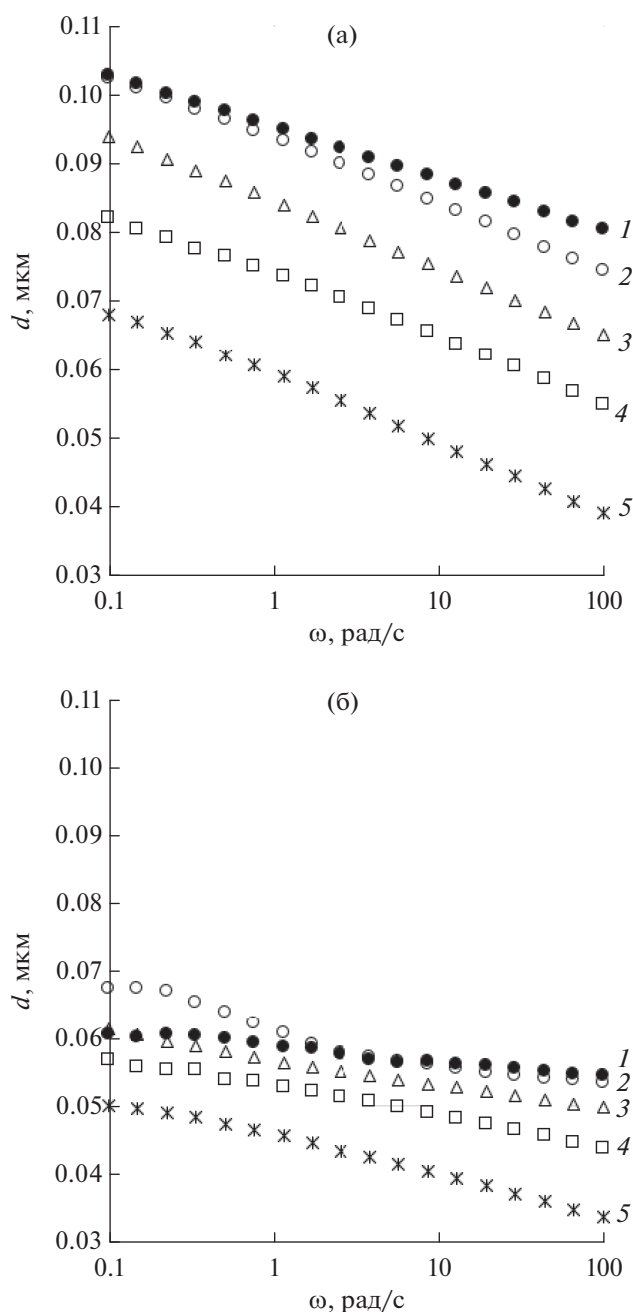


Рис. 4. Зависимость толщины адсорбированного слоя от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов АВ при температуре: 30 (1), 20 (2), 10 (3), 0 (4) и -10°C (5).

более выражено в случае предварительного введения модификатора в битум. В качестве элементов, которые могут включиться в этот процесс, можно назвать нанофрагменты распавшихся 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 кристаллов парафинов, так и с большим 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).

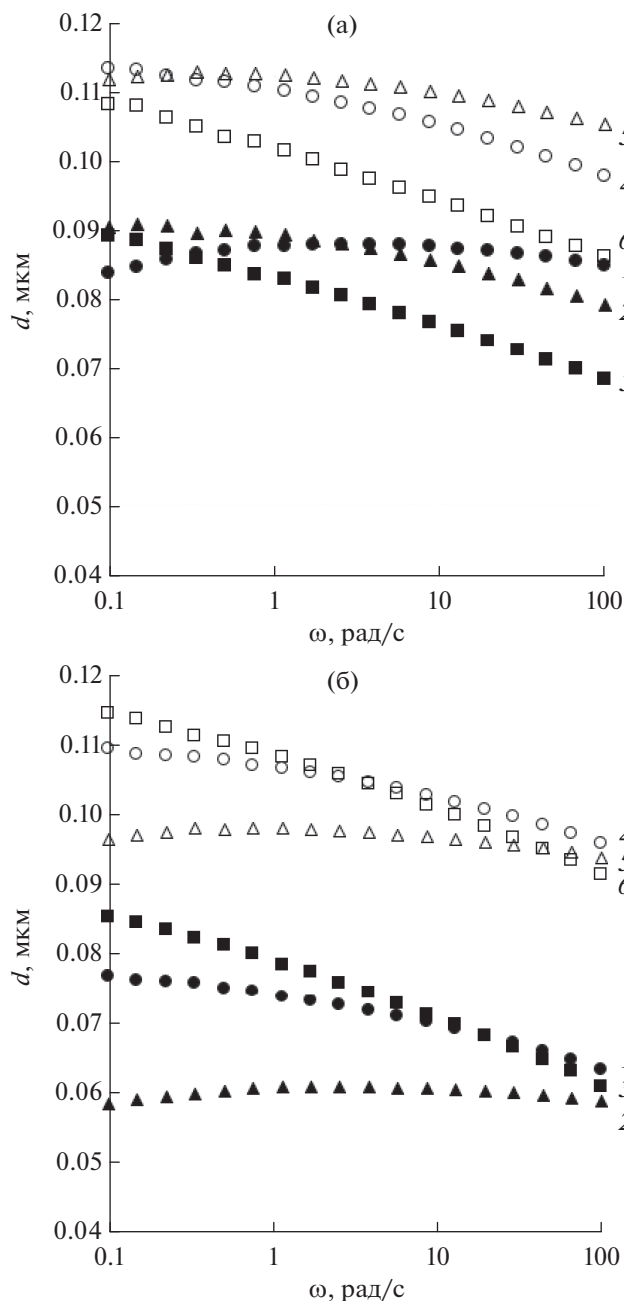


Рис. 5. Зависимость толщины адсорбированного слоя (d) от частоты для несостаренного (а) и RTFO-состаренного (б) образцов: МАВ при температуре: 10 (1), 0 (2) и -10°C (3) и МВА 10 (4), 0 (5) и -10°C (6).

Влияние старения, последовательности введения модификатора и наполнителя и деформации на толщину адсорбированного слоя при температуре 10°C 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,

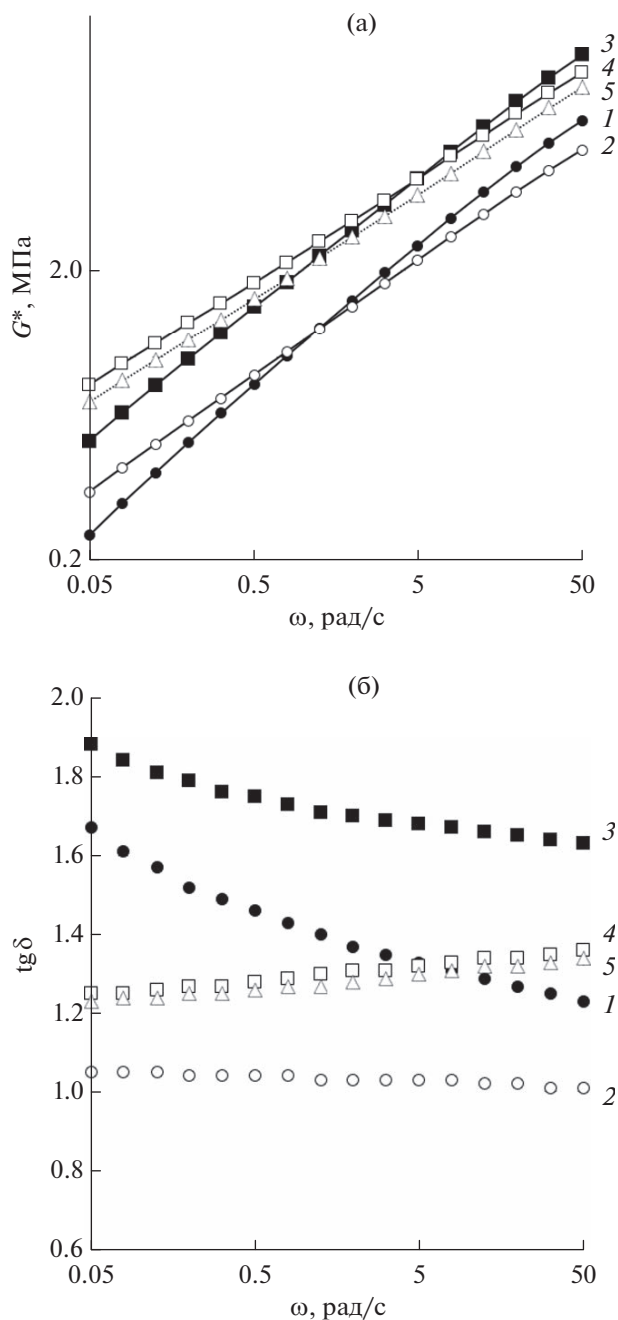


Рис. 6. Зависимость комплексного модуля (G^*) (а) фазового угла $\text{tg}\delta$ (б) от частоты ω при деформации $\gamma = 5\%$ при температуре 10°C для RTFO-состаренных образцов: (1) битум; (2) МВ; (3) АВ; (4) МАВ; (5) МВА.

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-

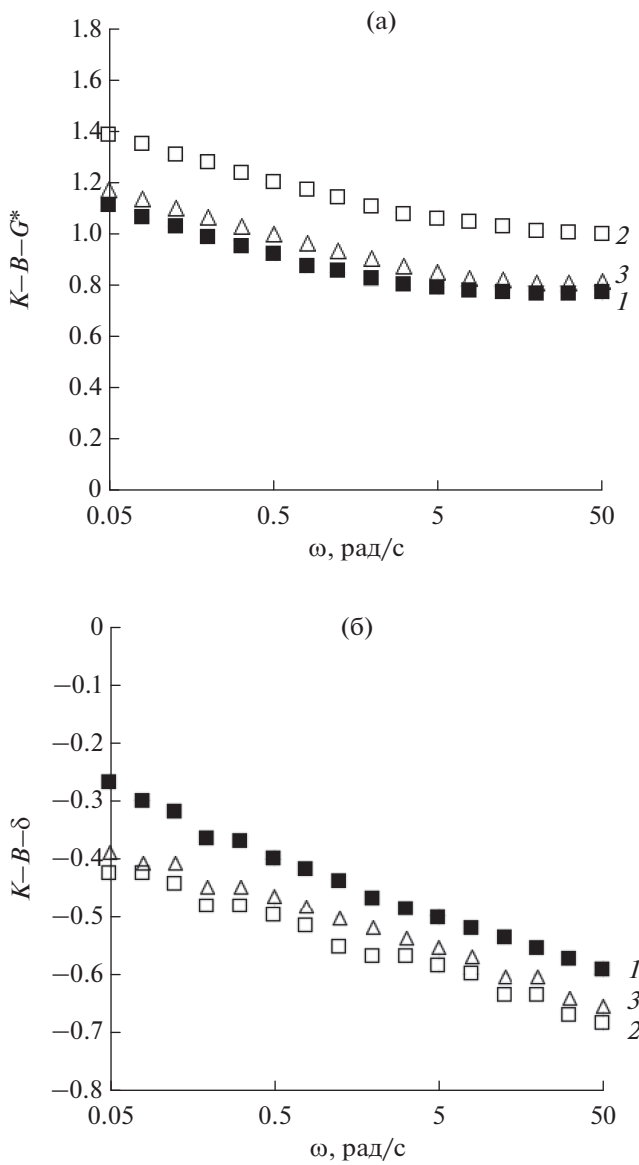


Рис. 7. Зависимость параметров $K-B-G^*$ (а) и $K-B-\delta$ (б) от частоты (ω) при температуре 10°C при деформации $\gamma = 5\%$ для RTFO-состаренных образцов АВ (1); МАВ (2), МВА (3).

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.* Fatigue 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., Горелышева 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>