

DOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2020.20.4>

АЛЬГИНАТ КАК ИНКАПСУЛЯТОР МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ

Научная статья

Рындин А.А.^{1*}, Иноземцев С.С.²

^{1,2} Московский государственный строительный университет НИУ МГСУ, Москва, Россия

* Корреспондирующий автор (inozemtsevss@mail.ru)

Аннотация

Перспективным направлением для увеличения сроков службы асфальтобетонных покрытий является создание «умных» материалов, способных в процессе эксплуатации самостоятельно реагировать на изменение структуры и принимать меры по их устранению. Реализация технологии самовосстановления асфальтобетонов может быть обеспечена за счет использования инкапсулированных модификаторов, которые представляют собой восстанавливающий агент внутри функциональной капсулы. Наиболее простым методом для инкапсулирования модификаторов для самовосстанавливающихся материалов является альгинатная технология, где в изготовление капсул с восстановителем осуществляется через водный раствор альгината натрия. Показано, что альгинаты являются эффективным компонентом, позволяющим реализовать технологию инкапсулирования модификаторов (восстановителей) для самовосстанавливающихся асфальтобетонов.

Ключевые слова: альгинат, инкапсулирование, модификатор, восстановление, самовосстановление, асфальтобетон

ALGINATE AS AN ENCAPSULATOR OF MODIFIERS FOR SELF-HEALING ASPHALT CONCRETE

Research article

Ryndin A.A.^{1,*}, Inozemtcev S.S.²

^{1,2} National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author (inozemtsevss@mail.ru)

Abstract

A promising direction for increasing the service life of asphalt concrete pavements is the creation of "smart" materials that can independently respond to changes in the structure during operation and take measures to eliminate them. The implementation of the technology of self-healing of asphalt concrete can be achieved through the use of encapsulated modifiers, which provide a reducing agent for a functional capsule. The simplest method for encapsulating modifiers is the self-healing alginate technology, where capsules with a reducing agent are produced through an aqueous solution of sodium alginate. It has been shown that alginates are an electrical tool that allows the use of encapsulation methods (reducing agents) for self-healing asphalt concrete.

Keywords: alginate, encapsulation, modifier, restoration, self-healing, asphalt concrete.

Введение

Протяженность автомобильных дорог с асфальтобетонным покрытием во всем мире составляет порядка 15 миллионов километров, из которых на страны Европейского союза приходится 5 миллионов километров, США – 8 миллионов километров [1], а в России – 1 миллион километров [2]. Большая протяженность сети автомобильных дорог требует серьезных финансовых затрат на ее содержание. При этом отсутствие своевременных мероприятий по устранению дефектов асфальтобетонного покрытия, возникающих в процессе естественного износа под воздействием эксплуатационных факторов, приводит к значительному увеличению средств, требуемых на восстановление дорожных конструкций. Помимо прямых затрат на реконструкцию автомобильных дорог серьезный урон развитию экономики наносят убытки от нарушения логистической сети автомобильных грузоперевозок и пассажиропотока.

Традиционные автомобильные дороги представляют собой многослойные конструкции, в которых для устройства верхних слоев применяются различные виды асфальтобетона, срок службы которых составляет до 24 лет [3]. Однако, в условиях интенсивного автомобильного трафика и сложных климатических условий, в совокупности с ненадлежащим содержанием, сроки службы автомобильных дорог в России не превышают 4...8 лет [4]. Решение проблемы увеличения безремонтных сроков эксплуатации асфальтобетонных покрытий является основной задачей материаловедения в области дорожного строительства.

Решение поставленной задачи возможно за счет применения комплексных мер по модифицированию асфальтобетонной смеси, которые обеспечат улучшение структуры асфальтобетона и высокую стабильность его свойств в процессе эксплуатации, а так же позволят продлить межремонтные сроки. Перспективным направлением для увеличения сроков службы конструкций является создание «умных» материалов (smart materials), способных в процессе эксплуатации самостоятельно реагировать на изменение структуры (образование дефектов) и принимать меры по их устранению. Способность материала восстанавливать собственную функциональность в конструкции,

предусмотренной его назначением, принято называть «самовосстановлением» или «самозалечиванием» (self-healing) [5].

Реализация технологии самовосстановления асфальтобетонов может быть обеспечена за счет использования инкапсулированных модификаторов, которые представляют собой восстанавливающий агент внутри функциональной капсулы. Капсулы с модификатором добавляются в асфальтобетонную смесь в процессе ее приготовления, а оболочка предотвращает взаимодействие восстановителя с основными компонентами. В первичном процессе структурообразования модификатор участия не принимает. В процессе эксплуатации асфальтобетонного покрытия при формировании дефектов, трещин, капсулы разрушаются, а модификатор высвобождается и, взаимодействуя с асфальтобетоном, способствует восстановлению его функциональности.

Наиболее простым методом для инкапсулирования модификаторов для самовосстанавливающихся материалов является альгинатная технология, где в изготовление капсул с восстановителем осуществляется через водный раствор альгината натрия.

Материалы и методы

Альгинаты получают из бурых водорослей, широко распространенных в морях умеренных и приполярных широт. Альгинаты входят в состав клеточных стенок и межклеточного вещества бурых водорослей. Молекулы альгината придают растениям одновременно гибкость и прочность - свойства, необходимые для роста и существования в морских условиях. Альгинаты производят в виде солей, преимущественно альгинат натрия, гидратирующийся в воде образованием вязких растворов.

Экстракция альгиновой кислоты из бурых водорослей протекает медленно. Эта нерастворимая в воде альгиновая кислота является промежуточным продуктом при производстве альгинатов. Она подвержена автокаталитическому кислотному гидролизу и поэтому нестабильна. Для получения стабильных водорастворимых солей альгиновой кислоты (альгинатов) в систему вводят неорганические соли: Na₂CO₃ для получения альгината натрия; K₂CO₃ – альгината калия; – Ca₂CO₃ – альгината кальция и т.п.

Альгинаты являются органическими веществами в виде неразветвленных бинарных сополимеров, структура которых образована остатками β-D-маннуроной кислоты (М) и α-L-гулурановой кислоты (Г), между собой которые соединены гликозидными связями, различающиеся последовательностью и составом (рисунок 1) [6].

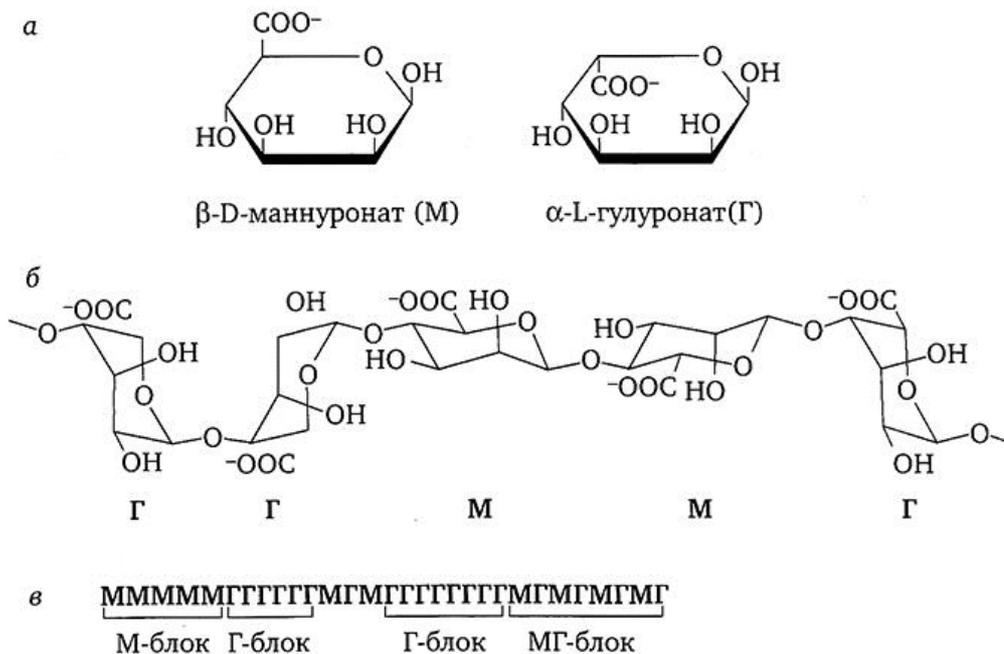


Рис.1 – Структура альгинатов [7]:

а – разновидность мономеров; б – цепная конформация; в – вариант распределения блоков

Структура альгината состоит звеньев монополимерных М- и Г-блоков, которые в различных распределения формируют полимерные цепи.

Возможность альгинатов связывать ионы обуславливает их характерную гелеобразующую способность. Сродство молекул альгинатов к поливалентным катионам зависит от их состава, а сродство к щелочноземельным металлам – возрастает в порядке, представленном на рисунке 2.

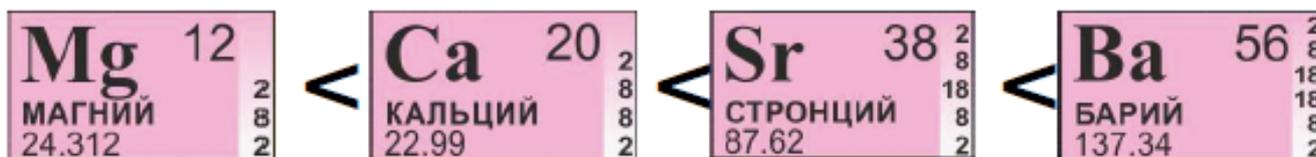


Рис.2 – Порядок средства альгинатов к щелочноземельным металлам

Динамическая вязкость суспензии определялась с применением ротационном вискозиметре MCR 101, Anton Paar с использованием измерительной системы коаксиальные цилиндры при постоянной скорости сдвига 36 c^{-1} и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Средний диаметр и толщина стенки капсулы определялись с помощью микрометра с точностью $\pm 10 \text{ мкм}$. За толщину стенки капсулы принималась значение половины высоты спрессованной «таблетки», полученной из капсулы.

Результаты исследования и обсуждение

Вязкость раствора альгината определяется длиной молекулы этого полимера, причем наблюдается четкая корреляция вязкости раствора альгината в чистой воде и молекулярной массы по уравнению Марка-Хоувинка-Сакурады (MHS). Результаты определения вязкости с помощью реометра представлены на рисунке 3.

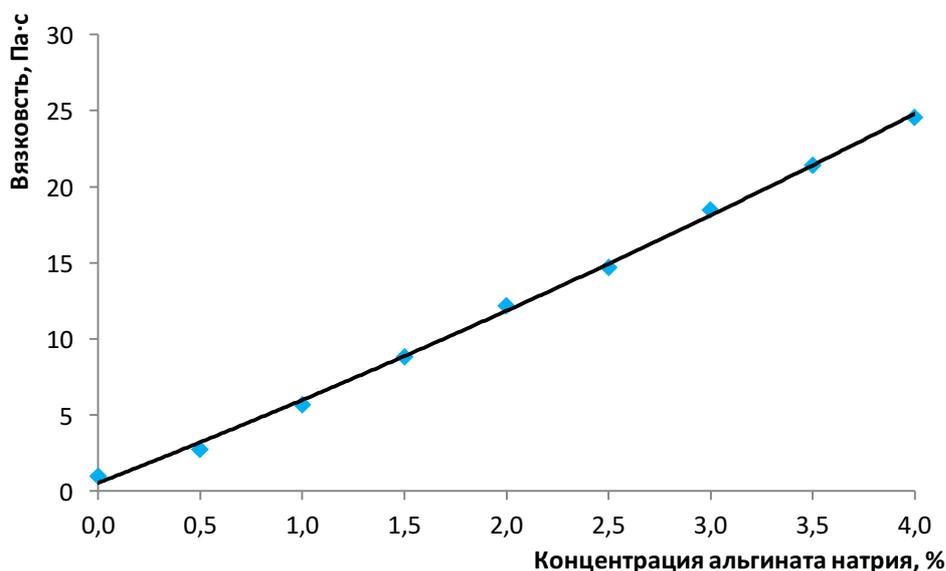


Рис.3 – Зависимость изменения вязкости раствора от концентрации альгината натрия

Анализ полученных результатов показывает, что при приготовлении альгинатной суспензии введение альгината натрия значительно увеличивает вязкость системы, что связано с увеличением количества макромолекул альгината натрия хаотично ориентированных в пространстве, которые взаимодействуя между собой, способствуют проявлению неньютоновских свойств жидкости. При низких скоростях сдвига молекулы ориентированы более или менее случайно, но при увеличении скорости сдвига молекулы начинают ориентироваться параллельно одна другой. Следовательно, когда скорость сдвига выйдет за границы начальной ньютоновской области, кажущаяся вязкость будет уменьшаться.

Регулирование вязкости за счет управления рецептурными факторами позволит использовать для инкапсулирования альгинатный раствор с необходимыми технологическими свойствами [8].

Инкапсулирование восстановителей для асфальтобетонов (например, реюнивателей) может осуществляться методом экструзии или с помощью эмульсии восстанавливающего агента, которая по каплям закрепляется через раствор кальциевой соли.

Технологическая схема инкапсулирования модификатора (восстановителя) для асфальтобетона представлена на рисунке 4.

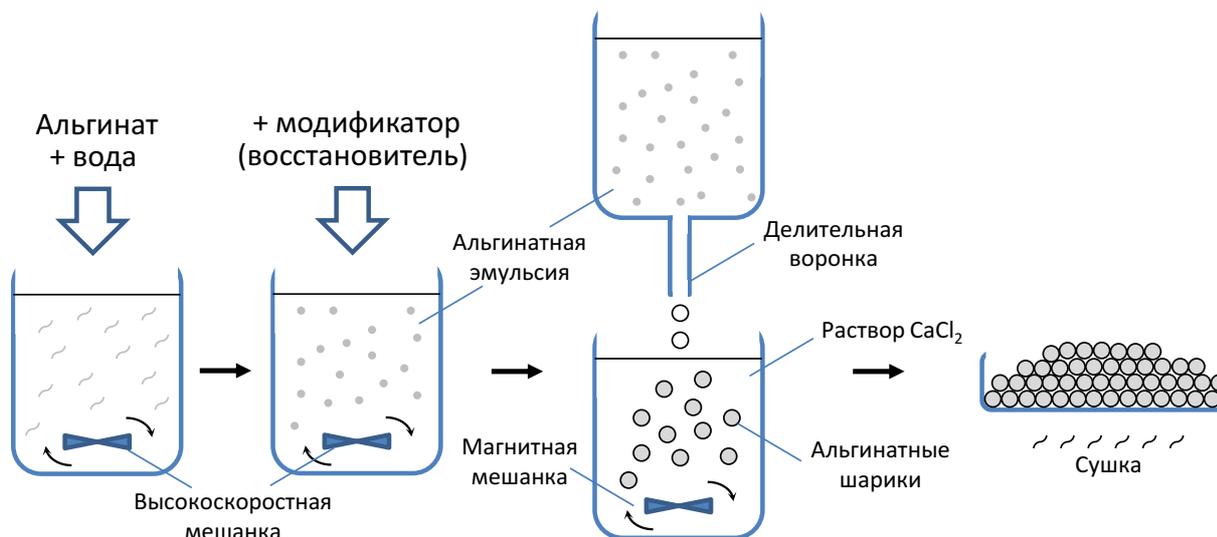


Рис.4 – Схема инкапсулирования модификатора (восстановителя)

Технологический процесс инкапсулирования модификатора (восстановителя) для асфальтобетона включает четыре основные стадии:

- приготовление альгинатного раствора с помощью высокоскоростной мешалки;
- приготовление альгинатной эмульсии модификатора (восстановителя) с помощью высокоскоростной мешалки;
- деление альгинатной эмульсии модификатора (восстановителя) на отдельные капли;
- закрепление отдельных капель альгинатной эмульсии модификатора (восстановителя) через раствор кальцевой соли в альгинатные шарики;
- сушка альгинатных шариков.

Блочная структура альгинатов обуславливает их способность к гелеобразованию, которое происходит в присутствии ионов кальция, что обеспечивает возможность закрепления отдельных капель альгинатной эмульсии модификатора (восстановителя) в шарики. Механизм образования альгинатных гелей включает совместное связывание ионов кальция между расположенными в одну линию лентами макромолекул, которые имеют поры или полости размером 0,19...0,20 нм, соответствующие диаметру иона Ca^{2+} [9, 10]. Указанный эффект происходит в результате взаимодействия цепи Г-блока одной молекулы альгината с Г-блоком другой через связи кальция, выступая в качестве узловой зоны, а М-блоки и МГ-блоки участвуют в формировании гелевой сетки в качестве эластичных сегментов. Интенсивное гелеобразование происходит при заполнении пор ионами кальция, обеспечивая поперечное сшивание макромолекул через замещенные катионы натрия Na^+ (рисунок 5).

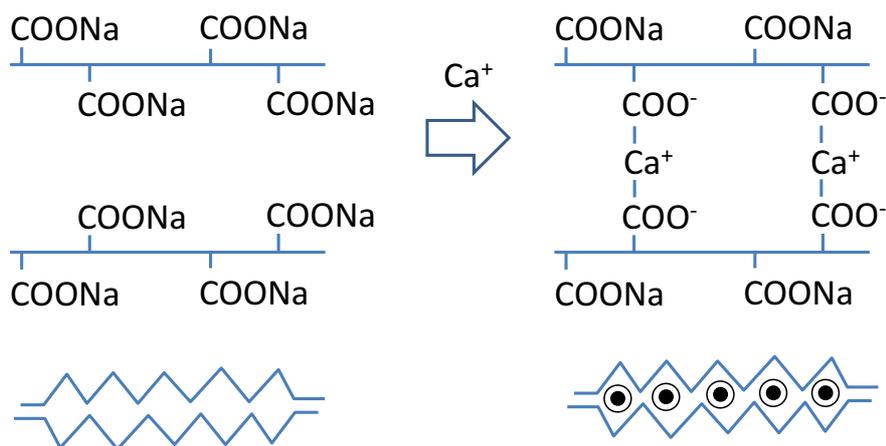


Рис. 5 – Схема поперечного сшивания альгината натрия ионами кальция [12]

В процессе высушивания происходит испарение избытка влаги из геля с уменьшением объема, провоцирующее разрушение эмульсии внутри отдельной частицы альгинатного геля с последующим образованием кальций-альгинатной капсулы, содержащей восстанавливающий агент. При этом содержание альгината и восстановителя влияют на размер получаемых капсул (рисунок 6).

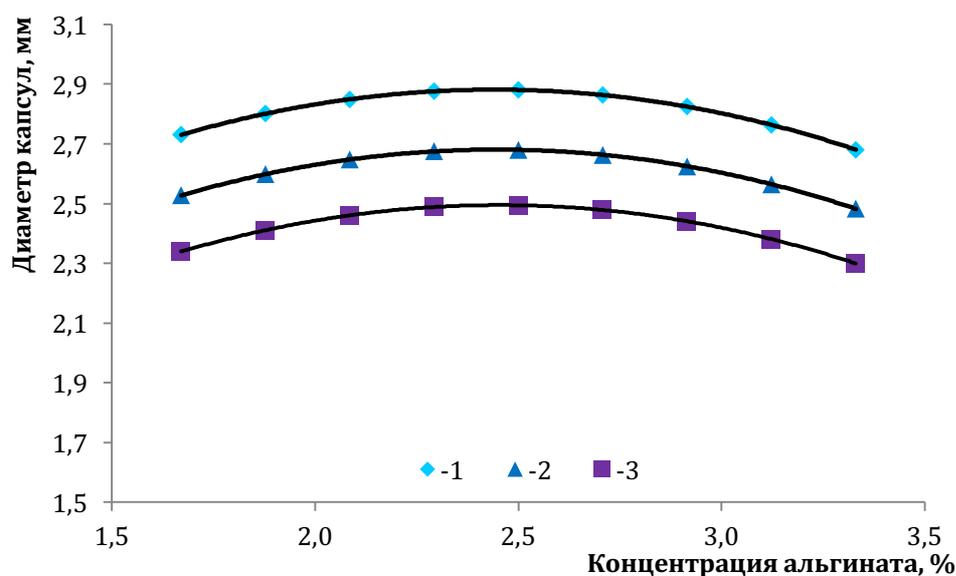


Рис. 6 – Диаметр кальций-альгинатных капсул с восстановителем:
1 – 13,33 %; 2 – 10,00 %; 3 – 6,67 % (от массы воды в альгинатной эмульсии)

Зависимость изменения диаметра капсул от концентрации альгината имеет вид полинома второй степени с экстремумом со значением 2,5 %, а при увеличении содержания восстановителя в составе альгинатной эмульсии диаметр увеличивается пропорционально. При этом альгинатная технология позволяет получать капсулы с содержанием восстановителя до 83 % от общего объема [12].

Заключение

Таким образом, альгинаты являются эффективным компонентом, позволяющим реализовать технологию инкапсулирования модификаторов (восстановителей) для самовосстанавливающихся асфальтобетонов. При этом управление рецептурными параметрами позволяет в широком диапазоне управлять технологическими свойствами альгинатного раствора и эмульсий, а также параметрами получаемых с их помощью капсул, содержащих модификаторов (восстановителей) для самовосстанавливающихся асфальтобетонов.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00262).

Funding

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project # 19-79-00262).

Список литературы / References

1. Environment at a Glance 2015: OECD Indicators. OECD Publishing. Paris. 104 с.
2. Россия в цифрах. 2017: Крат. стат. сб. Росстат – М. 2017. 511 с.
3. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Increasing the weathering resistance of asphalt by nanomodification Materials Science Forum. 2019. Vol. 945. Pp. 147-157.
4. Каменчуков А.В. Оценка надёжности работы нежестких дорожных одежд. Четвертый Всероссийский дорожный конгресс «Перспективные технологии в строительстве и эксплуатации автомобильных дорог»: сб. науч. тр. М.: МАДИ, 2015. С. 127-131.
5. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Review of road materials self-healing: problems and perspective. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 855. 012010.
6. Pereira L., Cotas J. Alginates - A General Overview. Alginates - Recent Uses of This Natural Polymer. 2020. DOI: 10.5772/intechopen.88381.
7. Донченко, Л.В., Сокол Н.В., Красноселова Е.А. Пищевая химия. Гидроколлоиды : учеб. пособие для вузов. 2-е изд. испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2019. 180 с.
8. Inozemtsev S.S., Korolev E.V. Technological features of production calcium-alginate microcapsules for self-healing asphalt. В сборнике: МАТЕС Web of Conferences. electronic collection. 2018. P. 01008.
9. Корячкина С.Я., Пригарина О.М. Научные основы производства продуктов питания: учебное пособие для высшего профессионального образования. Орел: ФГБОУ ВПО «Госуниверситет УНПК». 2011. 377 с.
10. Прянишников В.В., Ильяков А.В., Касьянов Г.И. Пищевые волокна и белки в мясных технологиях. Издательство Экоинвест. Краснодар.) 2012. 200 с.
11. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Sodium alginate emulsions for asphalt concrete modifiers encapsulating: structural rheological properties. Magazine of Civil Engineering. 2021. 101(1). 10104.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Environment at a Glance 2015: OECD Indicators. OECD Publishing. Paris. 104 с.
 2. Russia in numbers [Rossiya v tsifrakh]. 2017: Brief stats. Rosstat - M. 2017.511 p. (In Russian)
 3. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Increasing the weathering resistance of asphalt by nanomodification Materials Science Forum. 2019. Vol. 945. Pp. 147-157.
 4. Kamenchukov A.V. Evaluation of the reliability of the work of non-rigid road pavements [Otsenka nadozhnosti raboty nezhestkikh dorozhnykh odezhd]. IV All-Russian Road Congress "Advanced Technologies in the Construction and Operation of Highways": collection of articles. scientific. M.: MADI. 2015. Pp. 127-131. (In Russian).
 5. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Review of road materials self-healing: problems and perspective. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 855. 012010.
 6. Pereira L., Cotas J. Alginates - A General Overview. Alginates - Recent Uses of This Natural Polymer. 2020. DOI: 10.5772/intechopen.88381.
 7. Donchenko L.V., Sokol N.V., Krasnoselova E.A. Food chemistry. Hydrocolloids. [Pishchevaya khimiya. Hidrokolloidy]. textbook. manual for universities. 2nd ed. rev.. M.: Yurayt Publishing House, 2019. 180 p. (In Russian).
 8. Inozemtsev S.S., Korolev E.V. Technological features of production calcium-alginate microcapsules for self-healing asphalt. В сборнике: МАТЕС Web of Conferences. electronic collection. 2018. P. 01008.
 9. Koryachkina S.Ya., Prigarina O.M. Scientific foundations of food production [Nauchnyye osnovy proizvodstva produktov pitaniya]. a textbook for higher professional education.. Orel: FGBOU VPO «Gosuniversitet UNPK». 2011. 377 p. (In Russian).
 10. Pryanishnikov V.V., Iltyakov A.V., Kasyanov G.I. Dietary fibers and proteins in meat technologies [Pishchevyye volokna i belki v myasnykh tekhnologiyakh]. Ekoinvest publishing house. Krasnodar. 2012.200 p. (In Russian).
 11. Inozemtcev S.S., Korolev E.V. Sodium alginate emulsions for asphalt concrete modifiers encapsulating: structural rheological properties. Magazine of Civil Engineering. 2021. 101(1). 10104.
-
-