

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-9-8-25

^{1,2,*}Лебедев М.С., ²Ядыкина В.В., ²Выродова К.С.¹Национальный исследовательский Томский государственный университет²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

*E-mail: michaelL1987@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОСТАВА ШУНГИТА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

Аннотация. Введением наполнителей в полимерно-битумные вяжущие (ПБВ) преследуют цели уменьшения количества дорогостоящих полимеров, улучшения технологических, физико-механических, теплофизических и других свойств дорожных материалов. В связи с этим в последние годы возрос интерес к природным материалам, которые по составу близки и имеют сопоставимые характеристики с синтетическими продуктами. Применительно к графеновым структурам, часто используемым для модифицирования битумов и полимеров, хорошей альтернативой представляется шунгит – горная порода, являющаяся, по сути, композиционным материалом из смеси шунгитового углерода и минеральных фаз. Отличительные особенности состава шунгита должны положительно сказаться на структурировании битумной матрицы в присутствии полимера при использовании шунгитового порошка в качестве модификатора ПБВ. Поскольку важнейшей структурной компонентой породы является углерод, то целью настоящей работы было изучение влияния шунгитового углерода из пород различных месторождений на структурообразование полимерно-битумного вяжущего. Комплексом исследований (дифференциальная сканирующая калориметрия, рамановская спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия на базе сканирующего электронного микроскопа) установлено, что углерод из образцов семи месторождений Карелии характеризуется разной степенью упорядоченности графитоподобных (sp^2 -углеродных) структур в зависимости от места отбора. Увеличение в составе шунгитового порошка количества углерода и снижение степени упорядоченности его структуры определяют более высокие значения удельной поверхности и больший эффект от модифицирования при введении наполнителей в полимерно-битумное вяжущее. Наиболее активными наполнителями с высоким модифицирующим эффектом являются образцы Зажогинского месторождения, максимально улучшающие когезионную прочность композиционного органического вяжущего и в наилучшей степени структурирующие систему. Порошки из пород других месторождений также оказывают положительное влияние относительно базового ПБВ, но с меньшей эффективностью. Все это говорит о перспективности предлагаемой модификации.

Ключевые слова: шунгит, углерод, степень упорядоченности структуры, полимерно-битумное вяжущее, модифицирующий эффект.

Введение. В настоящее время модификации битума уделяется повышенное внимание, поскольку эффективность работы асфальтобетонного покрытия во многом зависит от характеристик вяжущего. Однако битум является термопластичным материалом, поэтому его размягчение при летних температурах вызывает пластические деформации, а зимняя хрупкость приводит к возникновению низкотемпературного растрескивания. Улучшить свойства битума позволяет его модификация полимерными добавками, например, термоэластопластами типа сополимера стирола и бутадиена (СБС) [1–3]. Однако достаточно высокая стоимость таких добавок приводит к необходимости поиска путей снижения ее содержания без потери качества. Одним из путей решения этой проблемы является использование наполненных полимеров, которые достаточно широко используются в других отраслях

[4–6]. Наполнители влияют на технологические, физико-механические, теплофизические и другие свойства материалов, кроме того, они, как правило, уменьшают их стоимость, поскольку в большинстве случаев дешевле полимеров.

Среди наполнителей особый интерес представляет использование углеродных модификаторов, представляющих собой по сути 2D-наноструктуры (sp^2 -углерод): графеновые структуры, углеродные нанотрубки, нановолокна, технический углерод [7–11]. Авторы [12] на примере частиц биоугля отмечают, что углерод в качестве модификатора является очень перспективным, благодаря хорошей совместимости углеродистой составляющей с органической фракцией битума, а также определенной структуре (пористая/волокнистая для биоугля) для сильного взаимодействия с битумной матрицей. Введением углерода в битумные вяжущие добиваются повышения

жесткости при высоких температурах, что улучшает стойкость к колееобразованию [13, 14], повышения эластичности [15], устойчивости к старению [16]. В работе [17] замедление темпов старения битума, модифицированного углем от пиролиза автомобильных шин, связывают с высоким содержанием углерода, за счет чего может обеспечиваться более равномерное распределение его внутри битумной матрицы благодаря высокой совместимости с химической природой битума и установлению более эффективных взаимодействий. Также отмечается улучшение адгезии модифицированных техническим углеродом вяжущих к каменному материалу, что объясняют наличием на поверхности углеродного материала различных функциональных групп (гидроксильных, карбонильных и др.) [15]. Одной из идей, развиваемой в последнее время, является залечивание трещин в асфальтовом покрытии (самовосстановление), реализуемом за счет восприимчивости битумных вяжущих с электропроводящими углеродными модификаторами к микроволновому излучению [18, 19].

В последние годы возрос интерес к природным материалам, которые по составу близки и имеют сопоставимые характеристики с синтетическими продуктами, такими как, углеродные нанотрубки, графены, оксиды графена. К таким материалам относится, в частности, шунгит – горная порода, состоящая из углерода и минеральных фаз. Именно наличием шунгитового углерода обусловлены многие его полезные свойства: высокая адсорбционная способность, электро- и теплопроводность, бактерицидные, каталитические, восстановительные свойства, а также способность экранировать электромагнитные и радиоизлучения [20]. Несмотря на более чем вековую историю исследования и применения шунгита, до сих пор однозначно идентифицировать структуру шунгитового углерода не удалось в виду его рентгеноаморфности. Существуют разные точки зрения. На сегодняшний день его структуру на атомно-молекулярном уровне представляют на основе стопок из графеновых сеток с увеличенным по сравнению с графитом межплоскостным расстоянием [21]. Углеродных слоев в пакетах, по данным ряда исследований, от 5 до 14. Большинство из этих слоев изогнуты и, возможно, замыкаются на себя, формируя фуллереноподобные частицы (глобулы), либо встраиваются в связующие межглобулярные слои разупорядоченного (турбостратного) углерода. По мнению В.В. Ковалевского [22], на надмолекулярном уровне фундаментальным структурным элементом шунгитового углерода является фуллереноподобная глобула размером

около 10 нм. Помимо фуллереноподобных глобул надмолекулярная структура шунгитового углерода может быть пачечной, чешуйчатой и пленочной. Также в шунгите была обнаружена одна из уникальных аллотропных модификаций углерода – фуллерены, однако их концентрация в породе очень низка [23]. Сложная и многоуровневая структура шунгитового углерода в сочетании с распределением его в объеме горной породы и взаимодействием с характерными минеральными включениями (кварцем, полевыми шпатами, слюдами, сульфидами металлов (пирит, сфалерит) и др.), определяют уникальность и многообразие свойств шунгитов, которые находят применение при использовании в качестве активного наполнителя или модификатора в различных композиционных материалах. Например, присутствие гидрофильных и гидрофобных частиц, формирующих дифильные агрегаты, позволяет получать высоконаполненные (300–400 мас. ч.) полимерные композиты с хорошими эксплуатационными характеристиками, включая защитные свойства от электромагнитного излучения [24]. Хорошая совместимость шунгитового наполнителя с полимерами дает основания предполагать эффективность его применения в системах на основе битумных вяжущих. При этом, возможно как прямое введение порошка в полимерно-битумное вяжущее, так и косвенное, через полимерный носитель.

Принимая во внимание все вышеизложенное, отличительные особенности состава шунгита должны положительно сказаться на структурировании битумной матрицы в присутствии полимера при использовании шунгитового порошка в качестве модификатора полимерно-битумного вяжущего и улучшении его свойств, что было показано ранее проведенными исследованиями [25]. Поскольку важнейшей структурной компонентой породы является углерод, то целью настоящей работы было изучение влияния шунгитового углерода из пород различных месторождений на структурообразование полимерно-битумного вяжущего.

Методы и материалы.

Материалы. Базовое полимерно-битумное вяжущее готовилось на основе полимера типа СБС марки КТР-401 (производства компании Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd), пластификатора Унипласт (производства ООО «Селена» г. Шебекино, Белгородская область) и битума БНД 70/100 Московского НПЗ.

Содержание полимера, согласно предварительному подбору для получения ПБВ 60, отвечающего требованиям ГОСТ 52056-2003, составило 3,5 %, пластификатора 1,5 %. Содержание шунгита составило 5 % от массы ПБВ.

В работе исследовались образцы Карельского шунгита следующих месторождений:

- ✓ Образец № 1 – Максово;
- ✓ Образец № 2 – Шуньга;
- ✓ Образец № 3 – Тетюгино;
- ✓ Образец № 4 – Березовец;
- ✓ Образец № 5 – Чеболакша;
- ✓ Образец № 6 – Зажого-1;
- ✓ Образец № 7 – Зажого-2.

Образцы № 6 и 7 были отобраны из одного места отбора Зажогинского месторождения через длительный временной промежуток (соответственно, отбор производился из разных пластов породы) и обозначены как «Зажого-1» и «Зажого-2», соответственно.

Отобранные образцы горной породы усреднялись, дробились и измельчались в мельнице до тонкости, обеспечивающей полный проход через сито с диаметром отверстий 0,071 мм.

Методы. Химический состав порошков шунгита определялся рентгенофлуоресцентным анализом на спектрометре ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария).

Содержание углерода в исследуемых образцах и термические эффекты при разложении углерода определялись методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449F1 Jupiter (Netzsch - Geratebau GmbH, Германия) при скорости нагрева 10 градусов/мин в воздушной атмосфере.

Структурные особенности шунгитового углерода изучались методом рамановской (комбинированного рассеяния (КР)) спектроскопии. Спектры регистрировались на спектрометре i-Raman Plus 785H (B&W Tek, США). Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 785 нм при мощности 13,5 мВт, время экспозиции составляло 200 с.

Микроструктурные особенности частиц углерода изучались на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия). Изображения получены в режимах SE (secondary electrons – вторичные электроны) и BSE (back-scattered electrons – обратно рассеянные электроны). Элементный состав отдельных участков СЭМ-изображений выполнялся с помощью энергодисперсионного спектрометра X-MAX 50 (Oxford Instruments NanoAnalysis, Великобритания) на базе электронного микроскопа.

Удельная поверхность шунгитовых порошков определялась методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на приборе BELSORP-miniX (MicrotracBEL Corp., Япония).

Приготовление полимерно-битумных вяжущих осуществлялось по традиционной технологии в лабораторных условиях с помощью мешалки L5T (Silverson, Великобритания). Введение порошков шунгита осуществлялось на первой стадии получения модифицированных вяжущих: в базовое ПБВ, разогретое до температуры 160 °С, вводилось 25–50 % порошка от массы ПБВ в зависимости от вязкости получаемой смеси и перемешивалось в течение 5 минут на скорости 2500 об/мин. На второй стадии концентрированное связующее разбавлялось базовым ПБВ без порошка из расчета доведения концентрации шунгита 5 мас.%. Перешивание осуществлялось при температуре 160 °С первые 15 минут на высокой скорости 6500–7000 об/мин, завершающие 5 минут – на пониженной скорости до 800 об/мин. По окончании перемешивания визуально оценивалась однородность модифицированного ПБВ с помощью стеклянной палочки. Двухстадийная технология необходима для равномерного распределения шунгита в полимерно-битумном вяжущем, поскольку в более концентрированной суспензии частицы порошка за счет соприкосновения и трения друг о друга распределяются более равномерно, формируя однородную массу, чего нельзя достичь при одностадийном процессе.

Для базового и модифицированных шунгитом ПБВ определялись максимальное усилие при растяжении при 25 °С в соответствии с ГОСТ 33138-2014, температура размягчения по ГОСТ 33142-2014. Методом конической пластометрии определялось предельное напряжение сдвига при погружении острого конуса (угол при вершине 30°) в битумное вяжущее под действием постоянной нагрузки. Суть метода заключается в следующем: подготовленное вяжущее помещалось в бюксы высотой 2 см и выдерживалось в течение 40 минут при температуре 20 °С; затем конус приводился в соприкосновение с поверхностью исследуемого материала и определялась глубина его погружения. Далее рассчитывалось предельное напряжение сдвига по формуле

$$p_s = k \frac{P}{h^2},$$

где P – нагрузка, Н; h – глубина погружения конуса, м; k – постоянная конуса, зависящая от его угла при вершине (для угла 30° $k=1,1$).

Основная часть.

1. Состав шунгитовых порошков

Материнские шунгитовые породы и получаемые из них порошки представляют собой, по сути, композиционные материалы из смеси шунгитового углерода и минеральной части, включа-

ющей преимущественно силикатные и алюмосиликатные фазы (табл. 1). Исследуемые образцы из различных месторождений имеют значительные отличия в содержании углерода и составе минеральной части (табл. 1). Количество углерода определялось по кривой потери массы ТГ в области температур 400–800 °С (рис. 1). Наименьшее количество углерода характерно для образца шунгита месторождения Березовец (№ 4) (21,5 мас. %), наибольшее – для № 2 (месторождение Шуньга) (47,4 мас. %) (рис. 1, а). Стоит отметить определенную зависимость между содержанием углерода и составом минеральной части – с повышением количества углерода увеличивается и содержание других соединений (Fe_2O_3 , K_2O , MgO , SO_3 , CaO , TiO_2 , P_2O_5 и

др.) – для проб № 2 и 3 (Тетюгино) значения наибольшие (18,9 и 15,5 мас. %, соответственно) (табл. 1). Для образца из Шуньги (№ 2) также характерно наибольшее содержание алюмосиликатов (наибольшее количество Al_2O_3), что согласуется с результатами других исследователей, которые отмечали прямую зависимость между содержанием углерода и глиноземистой составляющей [26]. Увеличенная доля алюмосиликатов с примесями Mg, Fe, K может свидетельствовать о значительном содержании анизотропных слюдистых фаз, которые могут вносить определенный вклад в процессы наполнения и структурирования битума этими образцами шунгита.

Таблица 1

Химический состав порошков шунгита различных месторождений

Компоненты	Содержание, мас.%, в пробе						
	1	2	3	4	5	6	7
C*	31,9	47,4	40,8	21,5	28,9	32,6	32,3
SiO_2	58,8	26,2	41,5	68,0	61,2	56,6	55,0
Al_2O_3	4,4	7,5	2,2	4,4	3,9	4,2	4,4
Другие	4,9	18,9	15,5	6,1	6,0	6,6	8,3

* Содержание углерода было определено по потере массы методом термогравиметрии

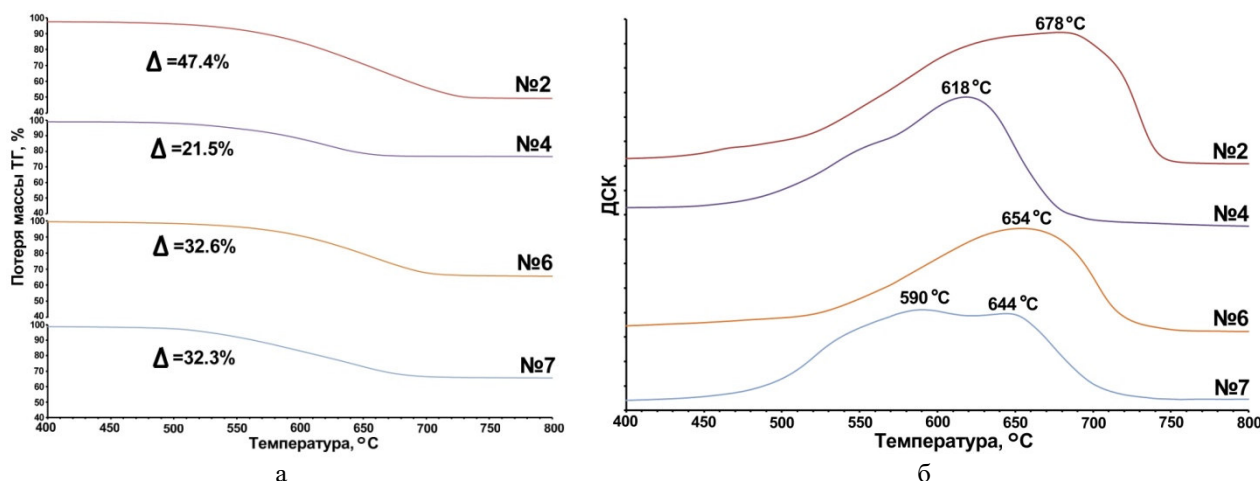


Рис. 1. Кривые потери массы (а) и ДСК (б) исследуемых образцов шунгита (масштаб представления данных по оси ординат одинаков для всех проб; на рисунках приведены самые представительные кривые)

Таким образом, место отбора материнских пород шунгита определяет состав получаемых порошков: в образцах различается не только содержание шунгитового углерода, но и качественный, и количественный фазовый состав минеральной части, что необходимо учитывать при прогнозировании свойств модифицированных шунгитовым порошком полимерно-битумных вяжущих.

2. Особенности структуры углерода порошков шунгита

Поскольку главной особенностью шунгита является присутствие в его составе рентгеноаморфного углерода, целесообразно подробно

изучить этот компонент природного композиционного материала. Именно с ним связывают уникальные свойства этих горных пород, благодаря которым объясняется широкий спектр применений в различных сферах промышленности, например, в качестве наполнителей полимерных материалов и резин [24, 27], радиопоглощающего материала [28], в составе мелкозернистого бетона [29].

По результатам ДСК все изученные порошкообразные образцы из шунгита имеют различное положение экзотермического пика, описывающего выгорание шунгитового углерода (рис. 1, б), что может быть связано не только с его количеством, но и степенью его упорядоченности. По

данным других исследований, температура выгорания углерода прямо пропорциональна степени упорядоченности его структуры [30–32]. Для некоторых проб пиковые температуры выгорания углерода близки между собой: пробы из Максово (№ 1), Шуньги (№ 2) и Чеболакши (№ 5) – температуры 686,4 °С, 678,5 °С и 671,9 °С, соответственно; пробы из месторождений Тетюгино (№ 3) и Березовец (№ 4) – температуры 620,7 °С и 618,4 °С, соответственно; пробы из Загогино (№ 6 и 7) – температуры 654,1 °С и 643,6 °С (второй пик), соответственно, (табл. 2). Для пробы № 7 характерно наличие явного второго экзотермического пика в районе 589,9 °С, что может говорить о присутствии углерода различной степени упорядоченности. В некоторых образцах (№ 2 и 4) на кривой ДСК (рис. 1, б) есть перегибы кривой левее основного пика, что также может свидетельствовать о присутствии углерода с меньшей степенью упорядоченности, однако их количество значительно меньше, чем в пробе № 7. Таким образом, во многих пробах углерод представляет собой смесь фрагментов с различ-

ной степенью упорядоченности, поэтому достаточно затруднительно на основе первичных результатов ДСК-измерения сделать вывод о структурной упорядоченности шунгитового углерода.

Другой важнейшей термографической характеристикой углерода является температура начала экзотермического эффекта (начала выгорания), которая также характеризует степень упорядоченности углеродных слоев в структуре графитоподобного углерода: чем она ниже, тем менее структурирован углерод [33]. Но даже здесь этот показатель может охарактеризовать лишь присутствие в том или ином образце наименее структурированного углерода из всей его массы: исходя из этого в порошках шунгита месторождений Шуньга (№ 2), Березовец (№ 4) и Загогино-2 (№ 7) имеются фрагменты с менее упорядоченной структурой, чем в пробах из Максово (№ 1) и Загогино-1 (№ 6) (табл. 2). В целом, это согласуется с графическими данными ДСК, где в первой серии образцов имеются более-менее заметные перегибы в области 450–600 °С (рис. 1, б).

Таблица 2

Показатели термического анализа, косвенно характеризующие структуру углерода

Образец	Содержание углерода по данным ТГ, мас. %	Примерная температура выгорания углерода, °С		Температурный диапазон выгорания, °С ($T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$)	Удельный диапазон выгорания углерода, °С/% углерода	Пиковые температуры выгорания углерода, °С	Значение ДСК на пике выгорания углерода, мкВ/мг	
		начала	завершения				измеренное	пересчитанное для углерода
1	31,9	500	780	280	8,8	686,4	4,8	14,9
2	47,4	430	750	320	6,8	678,5	5,4	11,5
3	40,8	450	720	270	6,6	620,7	8,1	19,9
4	21,5	440	700	260	12,1	618,4	4,8	22,4
5	28,9	480	710	230	8,0	671,9	6,7	23,2
6	32,6	510	750	240	7,4	654,1	4,4	13,6
7	32,3	440	740	300	9,3	589,9; 643,6	4,1	12,8

Для количественной характеристики структуры углерода по данным ДСК на роль усредненного показателя больше подходит удельный диапазон выгорания, рассчитанный путем деления температурного интервала выгорания углерода на его количество (табл. 2). Чем дольше выгорает 1 % углерода, тем более упорядочена его структура. Исходя из этого, наиболее упорядоченным с большим отрывом является образец № 4 (Березовец), а наименее упорядоченными – № 3 (Тетюгино), № 2 (Шуньга) и № 6 (Загогино-1). Это, в целом, неплохо согласуется со значениями функции ДСК на пике выгорания, пересчитанными на углерод, исходя из его содержания в пробе: для образца № 4, который содержит углерод с наибольшей степенью упорядоченности, процесс выгорания сопровождается большими

тепловыми затратами; углерод в образцах № 2 и 6 – наоборот. Однако и в этом случае есть исключения: в пробах из Тетюгино (№ 3) и Чеболакши (№ 5) 1 % углерода выгорает достаточно быстро при большом значении ДСК. Возможно, на скорость термической деструкции углерода помимо степени структурной упорядоченности влияют другие факторы: размеры частиц порошка (количество слоев графена и их искривленность), дисперсность самого порошка, однородность и характер взаимодействия с окружающей минеральной матрицей, наличие примесей в самих углеродных структурах и др. Это требует дополнительного изучения.

Общеизвестным способом изучения структуры углерода является рамановская спектроско-

пия [34, 35]. Спектры комбинационного рассеяния порошков шунгита имеют характерный для рентгеноаморфных углеродных материалов вид (рис. 2) [35–37]. В спектрах видны две основные полосы: полоса G при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и полоса D при $\sim 1310\text{--}1315 \text{ см}^{-1}$. Первая из них связана с колебаниями атомов углерода в графеновых структурах (sp^2 -связи). Появление полосы D связано с дефектностью кристаллической решетки, т.е. разупорядоченностью структуры углерода, в том числе, за счет появления различного рода дефектов [38]. Поэтому в качестве основной характеристики для оценки степени упорядоченности структуры различных sp^2 углеродных материалов (оксида графена, стеклоуглерода, шунгита, сажи и др.) используют соотношение интенсивностей D- и G-полос. В настоящем исследовании подобный анализ для шунгитов различных месторождений также был выполнен. Расчет производился по относительной высоте наблюдаемых пиков (за вычетом фона) без разложения контуров на отдельные полосы методом компьютерной декомпозиции. Из полученных результатов и проведенных расчетов (рис. 2, табл. 3) видно, что изученные образцы имеют существенные различия по структуре углерода. Так, самый упорядо-

ченный углерод содержится в пробе из месторождения Березовец (№ 4) (с большим отрывом), самый неупорядоченный характерен для образцов из Зажогоино (№ 6 и 7). Это, в целом, неплохо соотносится с результатами ДСК. Кроме того, помимо различий в соотношении интенсивностей, изменяются форма полос и их ширина. Например, в образце № 4 можно видеть существенное уширение полосы D и появление плеча к ней в районе $\sim 1150\text{--}1160 \text{ см}^{-1}$ (по разным исследованиям – полоса T [38] или D* [37]), причину возникновения которого объясняют по-разному. В целом, существует определенная зависимость: чем более разупорядочена структура углерода, тем шире линия G. С учетом того, что эта полоса связана с колебаниями атомов углерода в графеновых структурах, можно предположить, что ширина G-полосы определяется числом слоев графена в турбостратной (неориентированное наложение графеновых слоев) структуре шунгитового углерода. В этом случае, частицы достаточно упорядоченного углерода из образцов № 4 (Березовец) и № 5 (Чеболакша) несколько меньше, чем в пробах № 3 (Тетюгино), № 6 и № 7 (Зажогоино), углерод в которых менее упорядочен (табл. 3).

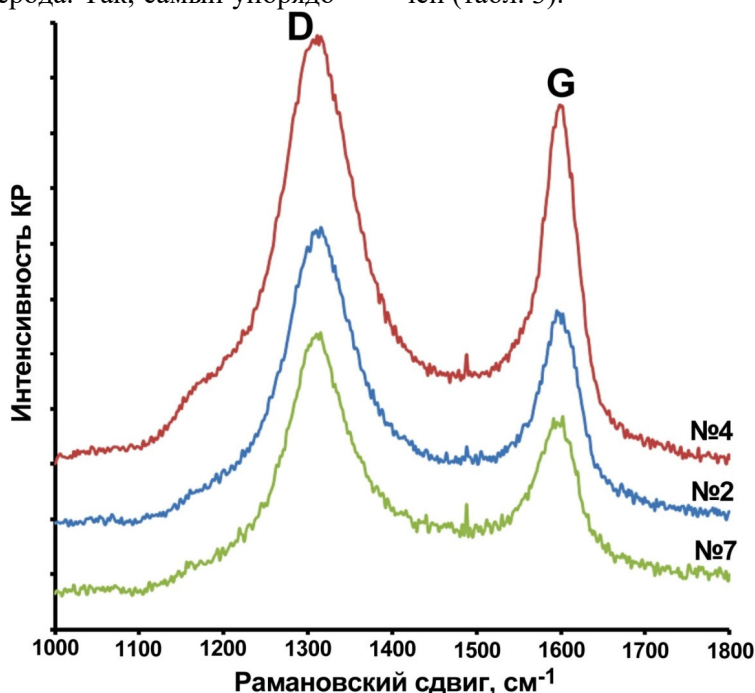


Рис. 2. Спектры КР порошков шунгита различных месторождений (на рисунке приведены самые представительные кривые)

Линия D, по сути, определяет аморфное состояние углерода, а потому, связана с дефектностью слоев графена: деформации, интеркалирование примесей в пограничные слои графеновых пачек [36]. Последнее происходит потому, что углерод на краях графеновых слоев имеют свободные валентности, которые могут присоединять такие атомы, как H, Si, Fe, K, N, S, Cl и т.д.,

либо углеродные атомы, входящие как в отдельные плоские слои, расположенные вне пачек, так и в атомарные цепи. Заполнение промежутков между графеновыми пачками, углеродными цепями и слоями способствует цементированию структуры и формированию турбостратной (неупорядоченной) фазы углерода в шунгите [36,

39]. Эти положения в целом согласуются с результатами определения элементного состава частиц шунгитового углерода (табл. 4). При этом принято допущение, что инородные атомы S и Cl входят в структуру углерода, а примеси в виде SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 и т.д. являются составляющими минеральной части шунгита. Количество этих минеральных примесей, вероятно, связано с распределением углерода в объеме шунгитового порошка: чем больше примесей, тем более однороден порошок по составу. Из таблицы 4 видно, что наиболее «турбостратный» уг-

лерод по данным КР в пробах Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) содержит наименьшее количество примесей S и Cl (0,09 % и 0,05 % соответственно). И, наоборот, в наиболее упорядоченных образцах их количество наибольшее: № 4 (Березовец) – 0,37 %, № 2 (Шуньга) – 0,25 %. Эти же пробы имеют самые широкие профили D-полосы на КР-спектрах. Сюда же хорошо ложится достаточно разупорядоченный образец из Тетюгино (№ 3) – он имеет достаточно широкую полосу D ($\text{FWHM}=96 \text{ см}^{-1}$) при высоком содержании примесей S и Cl в структуре углерода (0,21 %).

Таблица 3

Характеристики КР-линий порошков шунгита различных месторождений

Образец	Линия D FWHM*, см^{-1}	Линия G FWHM, см^{-1}	$R=I_D/I_G$
1	93	56	1,49
2	97	59	1,44
3	96	68	1,54
4	107	52	1,19
5	88	51	1,45
6	88	63	1,69
7	92	65	1,62

* FWHM – ширина линии на полувысоте

Таблица 4

Элементный состав частиц шунгитового углерода в порошках шунгита, определенный методом ЭДС

Компоненты	Содержание, ат.%, в пробе						
	1	2	3	4	5	6	7
C	95,02	90,92	89,33	97,24	93,81	95,44	86,85
O*	4,57	6,45	3,22	2,39	4,46	3,79	7,03
Соотношение O/C	0,048	0,071	0,036	0,024	0,048	0,040	0,081
S	0,10	0,19	0,17	0,25	0,10	0,06	0,05
Cl	–	0,06	0,04	0,12	0,06	0,03	–
Примеси	0,30	2,38	7,23	–	1,56	0,68	6,07

* Количество кислорода в частицах шунгитового углерода рассчитывалось за вычетом в стехиометрической пропорции кислорода, содержащегося в примесях (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO и т.д.)

Можно утверждать, что углерод в составе шунгитов различных месторождений сильно отличается по структуре с точки зрения упорядоченности графеновых слоев, их дефектности и содержания примесей. Этим можно объяснить различную морфологию углеродных фаз на СЭМ-изображениях между менее упорядоченным углеродом в составе проб Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) и более упорядоченным в составе образцов из Максово (№ 1) и Шуньги (№ 2) (рис. 3). Описанные особенности структуры углерода в различных точках географической локализации являются следствием условий формирования углеродистого вещества в ходе процессов карбонизации и графитизации [36].

Известно, что примеси в составе углерода влияют на температуру фазовых переходов: в

частности, они способны катализировать термическое разложение [39–41]. Это неплохо соотносится для проб № 2–4, содержащих наибольшее количество S и Cl. Они же имеют наименьшие температуры начала выгорания углерода и достаточно низкие пиковые температуры экзотермического эффекта (для проб № 3 (Тетюгино) и № 4 (Березовец)) по данным ДСК (табл. 2). Для образцов № 1 (Максово) и № 6 (Зажогинского-1) все наоборот. Можно предположить, что интеркалирование примесей в пограничные слои графеновых пачек может не только ускорять деструктивные процессы при нагревании, но и влиять на химическую активность и другие химические свойства углеродсодержащего порошка.

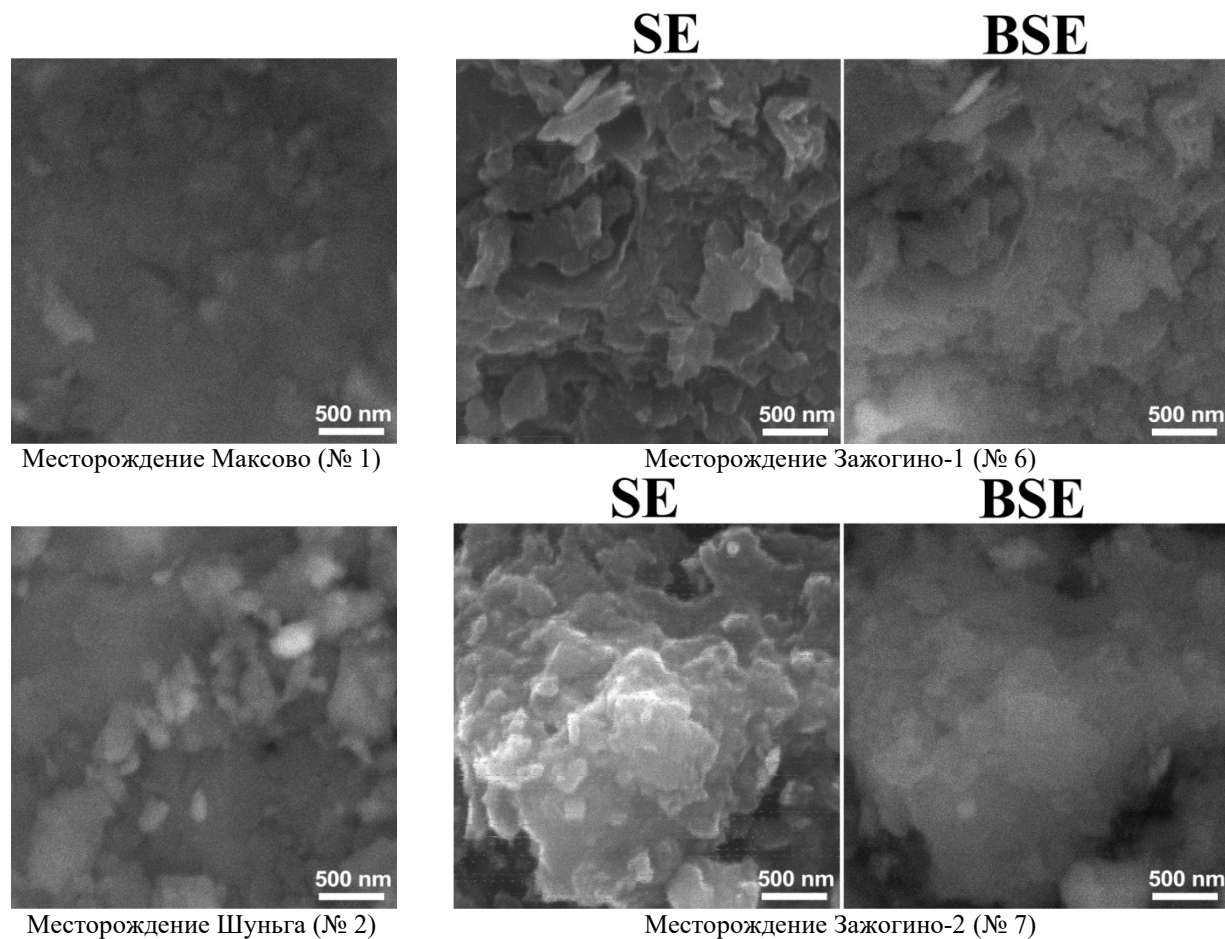


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц углерода в порошках шунгита различных месторождений (для № 1 и 2 представлены BSE-изображения)

Присутствие кислорода в углеродных частицах определяет наличие некоторого количества оксида графена в общей массе турбостратной структуры. Кислород в структуре шунгитового углерода может входить в состав гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, фенольных и других групп, что отмечается исследователями для подобных углеродных материалов (технического углерода, оксида графена, активированного угля) [37, 42, 43]. Тип функциональных групп и их количество может также определять химическую активность порошков. Кроме того, как отмечается в [44], функционализация поверхности частиц графена способна повысить коллоидную стабильность битума, поскольку при введении таких углеродных фаз (графена или восстановленного оксида графена) в жидкую органическую систему напрямую происходит адсорбция агрегатов асфальтенов битума (асфальтены+смолы) на поверхности производных графена (оксиде графена) с образованием агломератов, что приводит к расслоению фаз.

3. Физические свойства порошков шунгита

Особенности состава исследованных образцов шунгита влияют на физические свойства по-

лучаемых порошков. Поскольку материалы обладают большой площадью поверхности, в первую очередь, наличие шунгитового углерода скажется на величине удельной поверхности, измеренной методом БЭТ (рис. 4). Поскольку графитоподобные структуры очень малы, то чем больше шунгитового углерода содержится в материале, тем больше будут показатели площади поверхности (рис. 4, а). Однако для образцов из Максово (№ 1) и Зажогино (№ 6 и 7), содержащих примерно одинаковое количество углерода (~32 мас. %), удельная поверхность практически линейно возрастает по мере снижения степени упорядоченности углерода. Вообще, удельная поверхность по БЭТ неплохо коррелирует с соотношением интенсивностей основных линий рамановских спектров для всех исследованных образцов в случае линейного приближения ($R^2=0,8398$) (рис. 4, б).

Таким образом, чем больше углерода содержится в шунгите и чем более разупорядочена его структура, тем выше удельная поверхность по адсорбции азота. Исходя из этого, можно предположить, что соответствующее влияние это окажет на свойства битума при введении в него шунгитовых порошков.

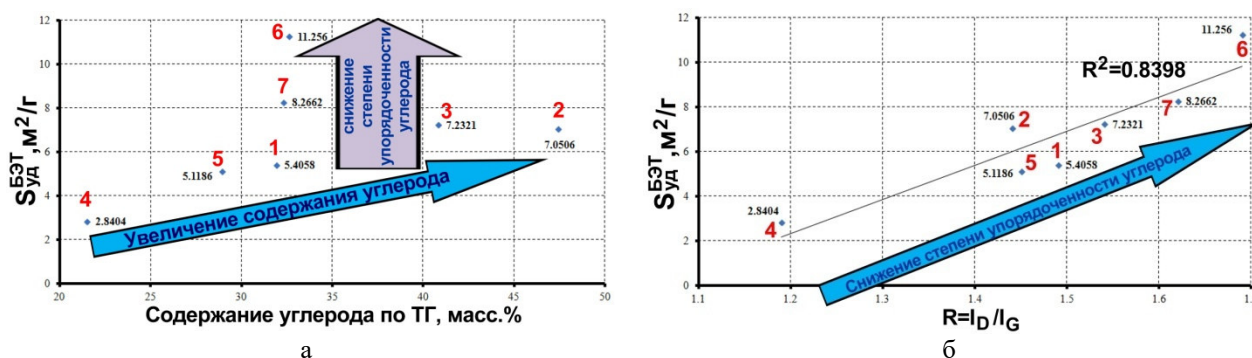


Рис. 4. Влияние содержания углерода в составе шунгита (а) и степени упорядоченности углерода (б) на удельную поверхность порошков, измеренную методом БЭТ

4. Структурообразование полимерно-битумных вяжущих с использованием порошков шунгита различных месторождений

При смешении разнородных компонентов при создании модифицированного полимерно-битумного вяжущего важнейшим показателем будет являться стабильность формируемой структуры. В случае рассматриваемых в статье систем полимерно-битумных вяжущих, модифицированных твердыми частицами шунгитового порошка, важна когезионная прочность, которая может дать информацию о характере и механизме взаимодействия органического вяжущего, представляющего собой смесь различных углеводородов, и уникального природного композиционного материала, состоящего из углерода и минеральной части. Полученные результаты на модифицированных вяжущих показывают схожую с выше представленными зависимость: с увеличением удельной поверхности и, следовательно, разупорядоченности структуры углерода, усилие при разрыве также возрастает (рис. 5). Необходимо отметить, что эффект улучшения относительно исходного ПБВ есть при использовании всех образцов шунгита, что может свидетельствовать о перспективности выбранной модификации. То есть, при введении в битум твердой фазы углерод-минеральных агрегатов из частиц имеет место модифицирование, приводящее к формированию однородной системы из органического вяжущего, полимера и шунгита с большей прочностью на разрыв, чем композиционное вяжущее на чистом полимере. Наибольшее влияние оказывают пробы Загогинского месторождения № 6 (увеличение на 28,03 % относительно ПБВ) и № 7 (31,84 %), содержащие наиболее «турбостратный» (неупорядоченный) углерод с малым количеством интеркалированных в графеновые пачки примесей. Остальные образцы дают существенно меньший прирост когезионной прочности (от 19 до 25 % относительно ПБВ).

Как уже отмечалось, модифицирование происходит при использовании всех вводимых по-

рошков, однако эффективность различна. Логично предположить, что активным модификатором в составе шунгита будет являться углерод, который представляет собой нанокристаллическую графитоподобную составляющую. Механизм влияния этой фазы на битум будет схож с процессами структурообразования нефти в присутствии графеновых наночастиц [45]. Может происходить формирование новых устойчивых структур, образованных с участием коллоидных частиц (нефтяные дисперсные частицы), за счет переключения связей углеводородов, разрыхлением исходных углеводородных компактных скоплений и созданием новых, но уже с участием графеновых слоев или пачек. Применительно к шунгитовому углероду эффективность его введения в нефтяную систему будет тем выше, чем легче и в большей степени будет происходить разрушение крупных агрегатов и агломератов частиц углерода с распределением в объеме модифицированной смеси ПБВ фрагментов из графеновых пачек и отдельных слоев. Исходя из этого, наиболее перспективными представляются образцы, содержащие углерод с наименьшим размером частиц и с наибольшей степенью разупорядоченности. Это справедливо для образцов из Загогино (№ 6 и 7). Они были отнесены к наполнителям с «высоким модифицирующим эффектом» (рис. 5). В остальных пробах модифицирующее действие существенно меньше. Даже порошки № 4 (Березовец) и № 5 (Чеболакша), для которых отмечался меньший размер частиц углерода по сравнению со всеми другими, обеспечивают меньший прирост когезионной прочности вследствие большей упорядоченности углеродных структур и существенно меньшим их содержанием в вводимом наполнителе (особенно для образца № 4 – 21,5 мас. % против ~32,5 мас. % у образцов № 6 и 7). То же характерно и для образца из Шуньги (№ 2) с существенно большим количеством углеродной составляющей. По оказываемому влиянию пробы из месторождений Максово (№ 1) и Березовец (№ 4) были

отнесены к наполнителям со «средним модифицирующим эффектом» (увеличение усилия на разрыв на 24,84 %), а образцы месторождений Шуньга (№ 2), Тетюгино (№ 3) и Чеболакша (№ 5) – к модификаторам с «низким эффектом» (увеличение усилия на разрыв на 19,11–22,29 %) (рис. 5). Снижение модифицирующего эффекта

углеродной составляющей шунгита способствует тому, что такие образцы можно охарактеризовать в большей степени как обычные минеральные порошки, наполняющие битум. Соответственно, чем меньше модифицирующее действие, тем более явно проявляется простой механизм наполнения органической матрицы.

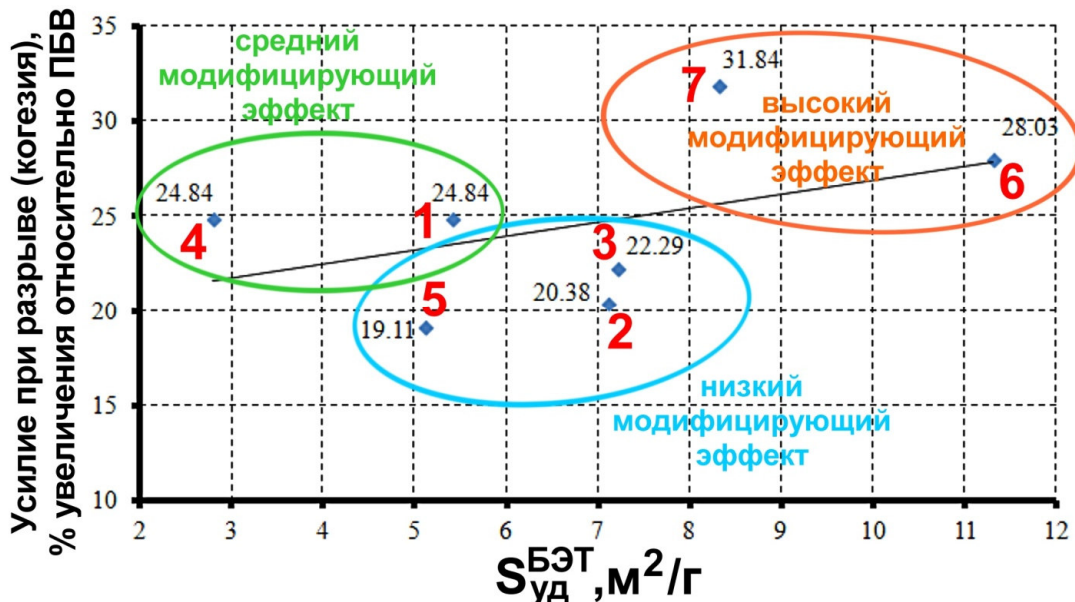


Рис. 5. Взаимосвязь между удельной поверхностью шунгитовых порошков, измеренной методом БЭТ, и усилием при разрыве модифицированных вяжущих

Изучение степени структурирования вяжущей системы в присутствии углерод-минеральных порошков дает схожие результаты. Модифицирующее действие разупорядоченного углерода в образцах Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) проявляется немного сильнее, чем во всех прочих образцах (рис. 6 и 7). Однако разница между этими наполнителями с «высоким модифицирующим эффектом» и порошками «средней эффективности» (№ 1 (Максово) и № 4 (Березовец)) здесь намного ниже, зато увеличивается разрыв между «средней группой» и пробами с «низким модифицирующим эффектом». В эксперименте на коническую пластометрию минеральные частицы твердой фазы способствуют увеличению предельного напряжения сдвига даже в порошках со «средним модифицирующим эффектом» (рис. 6). В этом случае возможно проявление «эффекта наполнения» при структурировании, обусловленное присутствием в пробах значительного количества как мельчайших (размером до 5 мкм), так и достаточно крупных частиц (размером до 50–70 мкм), что определяет широкое распределение частиц по размерам (для этих проб характерен наибольший размах распределения) и наличие трех мод на кривой (графики распределения частиц по размерам в настоящей статье не приведены). Для шунгитовых наполнителей из Шуньги (№ 2) и Тетюгино (№ 3) (низкий

модифицирующий эффект) кроме влияния дисперсности на реологическом поведении сказывается наименьшая концентрация «наполняющей» минеральной части и высокая упорядоченность углеродных структур.

Температура размягчения также характеризует структурированную систему органического вяжущего, а именно ее переход из твердого состояния в пластичное. Чем больше будет в модифицированном вяжущем структурированных состояний, образуемых благодаря графеновым частицам или более крупным минеральным зернам, и чем более однородна будет при этом система, тем сильнее будет изменяться температура размягчения относительно исходного ПБВ. Полученные результаты подтверждают «высокий модифицирующий эффект» разупорядоченного шунгитового углерода из образцов Зажогинского месторождения (№ 6 и 7) (рис. 7).

Результаты эксперимента по испытанию модифицированных шунгитовыми порошками полимерно-битумных вяжущих доказывают стабильность и однородность формируемой структурированной дисперсной системы. При этом независимые испытания по измерению когезионной прочности, предельного напряжения сдвига и температуры размягчения показывают высокую сходимость между собой с получением высоких коэффициентов корреляции в линейном приближении (порядка 0,95) (рис. 8).

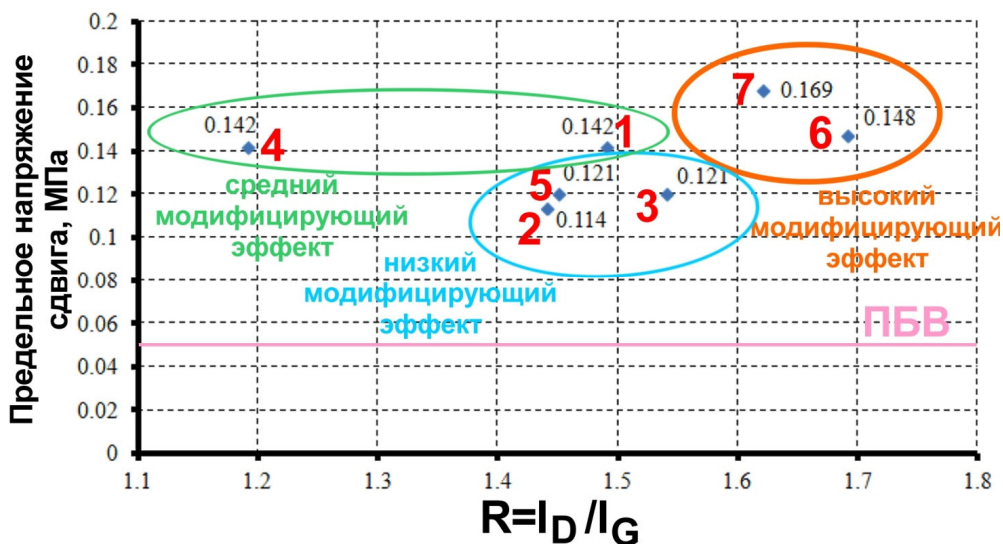


Рис. 6. Взаимосвязь между степенью упорядоченности углерода в шунгите и предельным напряжением сдвига модифицированных вяжущих, определенного методом конической пластометрии

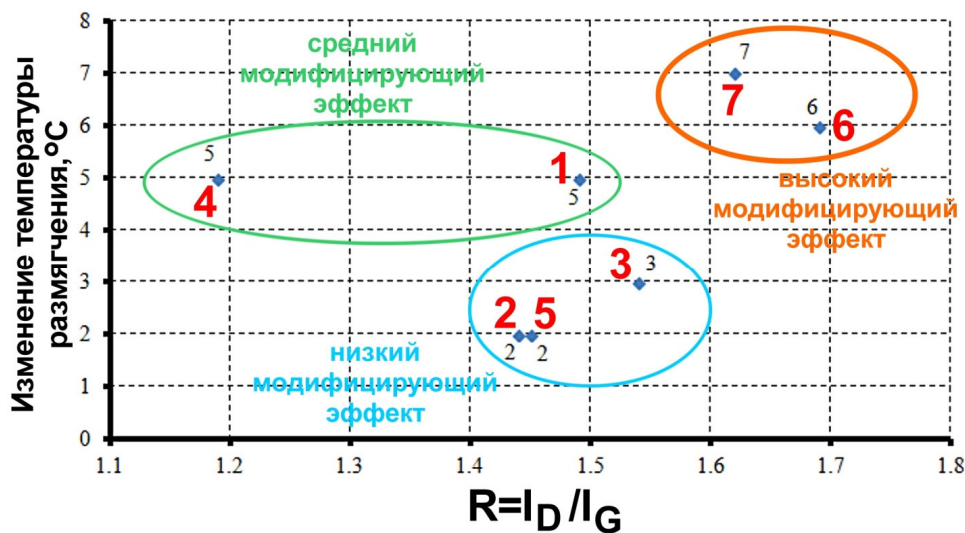


Рис. 7. Взаимосвязь между степенью упорядоченности углерода в шунгите и изменением температуры размягчения ПБВ при введении шунгитового порошка

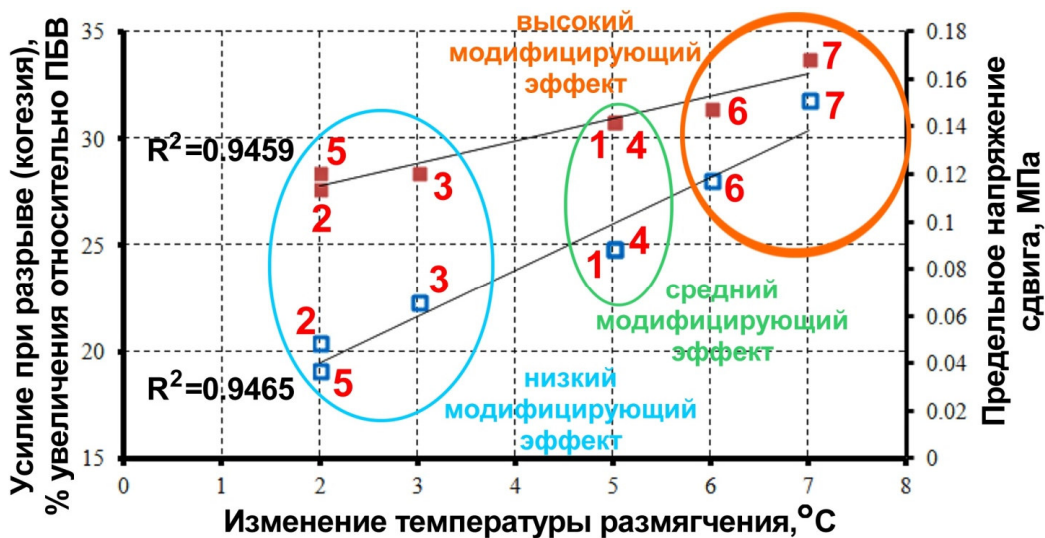


Рис. 8. Взаимосвязь между характеристиками ПБВ при введении шунгитового порошка: изменением температуры размягчения – величиной когезии (полые квадраты), изменением температуры размягчения – предельным напряжением сдвига, определенным методом конической пластометрии (закрашенные квадраты)

Таким образом, можно констатировать, что углерод в составе шунгита является активным модифицирующим компонентом битумного вяжущего, эффективность действия которого зависит от концентрации и степени упорядоченности графитоподобных (sp^2 -углеродных) структур, а также, возможно, их химической и адсорбционной активности. Проверка последнего является задачей для будущих исследований.

Выводы. Проведенными комплексными исследованиями углеродного компонента шунгитовых пород, как важнейшей составляющей этих природных композиционных материалов, определяющей многие их уникальные свойства, установлено, что образцы из семи месторождений Карелии содержат различное количество шунгитового углерода, характеризующегося разной степенью упорядоченности графитоподобных (sp^2 -углеродных) структур в зависимости от места отбора. Наиболее разупорядоченный (турбостратный) углерод обнаружен в пробах Зажогинского месторождения (№ 6 и 7), самый упорядоченный содержится в пробе из месторождения Березовец (№ 4). Также выявлены различия в размере глобул шунгитового углерода и содержании примесей.

Обнаруженные отличия в упорядоченности графеновых слоев и их дефектности влияют на величину удельной поверхности, измеренной методом БЭТ, и эффект от модифицирования при введении шунгитовых порошков в полимерно-битумное вяжущее. Чем более разупорядочена структура углерода, тем выше удельная поверхность порошка, когезионная прочность модифицированного вяжущего и, следовательно, более однородна и структурирована битумная матрица, усиленная полимером. Наиболее активными наполнителями с высоким модифицирующим эффектом являются образцы Зажогинского месторождения, улучшающие в максимальной степени показатели температуры размягчения, усилия при разрыве и предельного напряжения сдвига, определенного методом конической пластометрии.

Благодарность. Работа выполнена с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Игнатъев А.А. Добавки в асфальтобетон. Обзор литературы // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2023. №1(63). С. 14–30. DOI: 10.52409/20731523_2023_1_14
- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges // European Polymer Journal. 2014. Vol. 54. Pp. 18–38. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005
- Wu W., Cavalli M.C., Jiang W., Kringos N. Differing perspectives on the use of high-content SBS polymer-modified bitumen // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 411. 134433. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134433
- Mumtaz N., Li Y., Artiaga R., Farooq Z., Mumtaz A., Guo Q., Nisa F.U. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials – A review // Heliyon. 2024. Vol. 10(3). e25381. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25381
- Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.Y., Park S.J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A Review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. Vol. 175. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775
- Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Павленко З.В., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Нанодисперсные металлоорганиосилоксановые наполнители полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2016. №8(4). С. 113–130. DOI: 10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130
- Luo L., Awed A.M., Oeser M., Liu P. Mechanisms of interfacial load transfer in the fracture process of carbon nanotube-reinforced bitumen composites // Engineering Fracture Mechanics. 2023. Vol. 290. 109521. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2023.109521
- Li Z., Yu X., Liang Y., Wu S. Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders // Materials. 2021. Vol. 14(10). 2585. DOI: 10.3390/ma14102585
- Ul Haq M.F., Anwar W., Ahmad N., Khitab A., Jamal M., Hllssan S. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: A review // Emerging Materials Research. 2020. №9(2). Pp. 234–247. DOI: 10.1680/jemmr.18.00115
- Loise V., Calandra P., Policicchio A., Madeo L., Oliviero Rossi C., Porto M., Abe A., Agostino R.G., Caputo P. The efficiency of bio-char as bitumen modifier // Heliyon. 2024. Vol. 10(1). e23192. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e23192
- Беляев К.В., Чулкова И.Л. Модификация битума техническим углеродом // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2019. №4(16). С. 472–485.
- Zhao S., Huang B., Ye X.P., Shu X., Jia X. Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product // Fuel. 2014. Vol. 133. Pp. 52–62. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.002

13. Moretti L., Fabrizi N., Fiore N., D'andrea A. Mechanical characteristics of graphene nanoplatelets-modified asphalt mixes: A comparison with polymer-and not-modified asphalt mixes // *Materials*. 2021. Vol. 14(9). 2434. DOI: 10.3390/ma14092434
14. Amirbayev Y., Yelshibayev A., Nugmanova A. Characterization of asphalt bitumens and asphalt concretes modified with carbon powder // *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 17. e01554. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01554
15. Воробьева А.А., Емельянычева Е.А., Абдуллин А.И. Исследование возможности использования технического углерода в качестве модификатора нефтяного битума // *Вестник технологического университета*. 2018. №10(21). С. 67–70.
16. Feng Z.G., Rao W.Y., Chen C., Tian B., Li X.J., Li P.L., Guo Q.L. Performance evaluation of bitumen modified with pyrolysis carbon black made from waste tyres // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 111. Pp. 495–501. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.143
17. Gargiulo V., Alfe M., Ruoppolo G., Cammarota F., Rossi C.O., Loise V., Porto M., Calandra P., Pochylski M., Gapinski J., Caputo P. How char from waste pyrolysis can improve bitumen characteristics and induce anti-aging effects // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 676. 132199. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132199
18. Таров Д.В., Евлахин Д.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Меметов Н.Р., Меметова А.Е., Чапаксов Н.А., Герасимова А.В. Электропроводящие наноконпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. №2. С. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5
19. Wang F., Zhu H., Li Y., Gu D., Gao Y., Feng J., Shu B., Li C., Wu S., Liu Q., Xu Z. Microwave heating mechanism and Self-healing performance of scrap tire pyrolysis carbon black modified bitumen // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 341. 127873. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127873
20. Хромушин В.А., Честнова Т.В., Платонов В.В., Хадарцев А.А., Киреев С.С. Шунгиты, как природная нанотехнология (обзор литературы) // *Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание*. 2014. №1. С. 162. DOI: 10.12737/7346
21. Голубев Е.А., Антоненко И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов: монография. Сыктывкар: Изд-во СГУ им. Питирима Сорокина, 2017. 148 с.
22. Ковалевский В.В. Шунгит или высший антраксолит? // *Записки Российского минералогического общества*. 2009. №5(138). С. 97–105.
23. Резников В.А., Полеховский Ю.С., Холмогоров В.Е. Концентрация и распределение фуллеренов в заонежских шунгитах // *Тез. междунар. симп. «Углеродсодержащие формации в геологической истории»*. Петрозаводск, 1998. 71 с.
24. Хачатуров А.А., Потапов Е.Э., Колесов В.В., Фионов А.С., Бобров А.П., Смаль В.А., Прут Э.В., Шевченко В.Г., Тикунова И.В. Изучение электрофизических и акустических свойств полимерных композиционных материалов на основе СКЭПТ и шунгита // *Каучук и резина*. 2018. №2(77). С. 96–101.
25. Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 945. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012025
26. Дейнес Ю.Е. Литохимическая характеристика шунгитов месторождения Шуньга // «Науки о Земле: задачи молодых»: материалы 71-й Всероссийской научной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Карельский научный центр РАН, Петрозаводск (16-17 апреля 2019 г.). 2019. С. 8–12.
27. Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А., Гордеев С.А., Генев И. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова* 2020. №2. С. 96–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105
28. Подольский Вл.П., Волков В.В., Кукина О.Б., Андреев А.В. Обоснование возможности применения шунгита в качестве эффективного радиопоглощающего материала // *Научный журнал строительства и архитектуры*. 2022. №1(65). С. 69–75. DOI: 10.36622/VSTU.2022.65.1.006
29. Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Костюченко Г.В. К вопросу о повышении свойств мелкозернистого бетона микро- и нанодисперсными добавками на основе шунгита // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2011. №2. С. 16–20.
30. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. Shungite carbon and fullerenes // *Fullerene Science and Technology*. 1998. Vol. 3(6). Pp. 511–517. DOI: 10.1080/10641229809350218
31. Садовничий Р.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н., Инина И.С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // *Труды Карельского*

научного центра РАН. 2016. №2. С. 73–88. DOI: 10.17076/geo126

32. Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. №8(59). С. 34–39.

33. Савельева В.Б., Пономарчук В.А., Базарова Е.П. Изотопный состав углерода графита в глубоко-метаморфизованных комплексах Шарыжалгайского краевого выступа Сибирской платформы в районе Байкальского и Китойского месторождений // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2011. №2(39). С. 98–110.

34. Голубев Е.А., Шека Е.Ф. Особенности молекулярного характера колебательных спектров аморфного sp^2 углерода: ИК поглощение и комбинационное рассеяние // 14 Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк, 7-9 июня 2022 г): сборник научных трудов. 2022. С. 59–60.

35. Силаев В.И., Лютоев В.П., Петровский В.А., Хазов А.Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Мінералогічний журнал. 2013. №3(35). С. 33–47.

36. Голубев Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) // Физика твердого тела. 2013. №5(55). С. 995–1002.

37. López-Díaz D., López Holgado M., García-Fierro J.L., Velázquez M.M. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide // Journal of Physical Chemistry C. 2017. Vol. 121. Pp. 20489–20497. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06236

38. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2

углеродных материалов методом микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский химический журнал. 2006. №1(50). С. 83–91.

39. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учебное пособие. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 195 с.

40. Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Нестерова Н.В. Дифференциально-сканирующая калориметрия графита и активированного угля в аргоне // Химия твердого топлива. 2021. №2. С. 42–46. DOI: 10.31857/S0023117721020055

41. Хасков М.А. Термопорометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023. №10(66). С. 24–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y

42. Sheka E.F., Natkaniec I., Ipatova E.U., Golubev Y.A., Kabachkov E.N., Popova V.A. Heteroatom necklaces of sp^2 amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. Vol. 12(28). Pp. 1010–1029. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1794849

43. Liu Y., Liu X., Dong W., Zhang L., Kong Q., Wang W. Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: A plausible adsorption mechanism // Scientific Reports. 2017. Vol. 7(1). Pp. 1–12. DOI: 10.1038/s41598-017-12805-6

44. Jansson H., Lam P., Swenson J. A sustainable functionalization strategy to improving the material properties of bitumen by incorporating graphene // Next Materials. 2024. Vol. 4. 100205. DOI: 10.1016/j.nxmte.2024.100205

45. Шабиев Ф.К., Пахаруков Ю.В., Сафаргалиев Р.Ф., Ездин Б.С., Васильев С.А. Снижение вязкости нефти с добавлением графеновых нанопластинок // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. №3(8). С. 106–125. DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-106-125

Информация об авторах

Лебедев Михаил Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: michaell1987@yandex.ru. Национальный исследовательский Томский государственный университет. Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Ядыкина Валентина Васильевна, доктор технических наук, профессор кафедры автомобильных и железных дорог им. А.М. Грідчина. E-mail: vvya53@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Выродова Кристина Сергеевна, аспирант кафедры автомобильных и железных дорог им. А.М. Гридчина. E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 15.05.2024 г.

© Лебедев М.С., Ядыкина В.В., Выродова К.С., 2024

^{1,2,*}*Lebedev M.S.,²Yadykina V.V.,²Vyrodova K.S.*

¹*National Research Tomsk State University*

²*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*

**E-mail: michaelL1987@yandex.ru*

EFFECT OF COMPOSITION PECULIARITIES OF SHUNGITE FROM VARIOUS DEPOSITS ON STRUCTURE FORMATION OF POLYMER MODIFIED BITUMEN BINDER

Abstract. For reduction the amount of expensive polymers and improving the technological, physico-mechanical, thermophysical and other properties of road materials fillers are introduced into polymer modified bitumen binders (PBB). Therefore, in recent years the interest in natural materials that are similar in composition and have comparable characteristics to synthetic products has been increased. In relation to graphene structures used to modify bitumen and polymers, shungite is seems to be a good alternative, the rock that is essentially a composite material from mixture of shungite carbon and mineral phases. When shungite powder using as PBB modifier the distinctive features of the shungite composition should have a positive effect on the structuring of a bitumen matrix in the presence of a polymer. Since the most important structural component of the rock is carbon, the purpose of this work is to study the effect of shungite carbon from rocks of various deposits on the structure formation of the polymer modified bitumen binder. A set of studies (differential scanning calorimetry, Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy based on a scanning electron microscope) has established that carbon from samples from seven deposits of Karelia is characterized by varying degree of ordering of graphite-like (sp^2 -carbon) structures depending on the sampling location. An increase in the amount of carbon in the composition of shungite powder and a decrease in the degree of ordering of its structure determine higher values of the specific surface area and a greater effect from modification when adding fillers into the polymer modified bitumen binder. Samples from the Zazhoginsky deposit are the most active fillers with a high modifying effect, which maximally improve the cohesive strength of the composite organic binder and structure the system by the best way. The powders from rocks from other deposits also have the positive effect relative to the base PBB, but with less efficiency. All this indicates the prospects of the proposed modification.

Keywords: shungite, carbon, degree of structure order, polymer modified bitumen binder, modifying effect.

REFERENCES

1. Ignatyev A.A. Additives in asphalt concrete. Literature review [Dobavki v asfal'tobeton. Obzor literatury]. News KSUAE. 2023. No. 1(63). Pp. 14–30. DOI: 10.52409/20731523_2023_1_14 (rus)
2. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. European Polymer Journal. 2014. Vol. 54. Pp. 18–38. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005
3. Wu W., Cavalli M.C., Jiang W., Kringos N. Differing perspectives on the use of high-content SBS polymer-modified bitumen. Construction and Building Materials. 2024. Vol. 411. 134433. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134433
4. Mumtaz N., Li Y., Artiaga R., Farooq Z., Mumtaz A., Guo Q., Nisa F.U. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials – A review. Heliyon. 2024. Vol. 10. Iss. 3. e25381. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25381
5. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.Y., Park S.J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. Vol. 175. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775
6. Pavlenko V.I., Yastrebinsky R.N., Pavlenko Z.V., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I. Nanodisperse metalloorganosiloxane fillers of polymers [Nanodispersnyye metalloorganosiloksanovye napolniteli polimerov]. Nanotechnologies in Construction. 2016. Vol. 8. No. 4. Pp. 113–130. DOI: 10.15828/2075-8545-2016-8-4-113-130 (rus)
7. Luo L., Awed A.M., Oeser M., Liu P. Mechanisms of interfacial load transfer in the fracture process of carbon nanotube-reinforced bitumen

- composites. *Engineering Fracture Mechanics*. 2023. Vol. 290. 109521. DOI: 10.1016/j.engfractmech.2023.109521
8. Li Z., Yu X., Liang Y., Wu S. Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders. *Materials*. 2021. Vol. 14. Is. 10. 2585. DOI: 10.3390/ma14102585
9. Ul Haq M.F., Anwar W., Ahmad N., Khitab A., Jamal M., Hllssan S. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: A review. *Emerging Materials Research*. 2020. Vol. 9. Is. 2. Pp. 234–247. DOI: 10.1680/jemmr.18.00115
10. Loise V., Calandra P., Policicchio A., Madeo L., Oliviero Rossi C., Porto M., Abe A., Agostino R.G., Caputo P. The efficiency of bio-char as bitumen modifier. *Heliyon*. 2024. Vol. 10. Is. 1. e23192. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e23192
11. Belyaev K.V., Chulkova I.L. Carbon modification of bitumen [Modifikaciya bituma tekhnicheskim uglerodom]. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2019. Vol. 16. No. 4. Pp. 472–485. (rus)
12. Zhao S., Huang B., Ye X.P., Shu X., Jia X. Utilizing bio-char as a bio-modifier for asphalt cement: A sustainable application of bio-fuel by-product. *Fuel*. 2014. Vol. 133. Pp. 52–62. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.002
13. Moretti L., Fabrizi N., Fiore N., D'andrea A. Mechanical characteristics of graphene nanoplatelets-modified asphalt mixes: A comparison with polymer-and not-modified asphalt mixes. *Materials*. 2021. Vol. 14. Is. 9. 2434. DOI: 10.3390/ma14092434
14. Amirbayev Y., Yelshibayev A., Nugmanova A. Characterization of asphalt bitumens and asphalt concretes modified with carbon powder. *Case Studies in Construction Materials*. 2022. Vol. 17. e01554. DOI: 10.1016/j.cscm.2022.e01554
15. Vorobeva A.A., Emelyanycheva E.A., Abdullin A.I. Study of carbon black usability as a bitumen modifier [Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya tekhnicheskogo ugleroda v kachestve modifikatora neftyanogo bituma]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2018. Vol. 21. Is. 10. Pp. 67–70. (rus)
16. Feng Z.G., Rao W.Y., Chen C., Tian B., Li X.J., Li P.L., Guo Q.L. Performance evaluation of bitumen modified with pyrolysis carbon black made from waste tyres. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 111. Pp. 495–501. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.143
17. Gargiulo V., Alfe M., Ruoppolo G., Cammarota F., Rossi C.O., Loise V., Porto M., Calandra P., Pochylski M., Gapinski J., Caputo P. How char from waste pyrolysis can improve bitumen characteristics and induce anti-aging effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 676. 132199. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132199
18. Tarov D.V., Evlakhin D.A., Zelenin A.D., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetov N.R., Memetova A.E., Chapaksov N.A., Gerasimova A.V. Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer grapheme [Elektroprovodyashchie nanokompozicionnye bitumnye vyazhushchie, sodержashchie uglerodnye nanotrubki i mnogoslujnyj grafen]. *Frontier Materials & Technologies*. 2023. No. 2. Pp. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5 (rus)
19. Wang F., Zhu H., Li Y., Gu D., Gao Y., Feng J., Shu B., Li C., Wu S., Liu Q., Xu Z. Microwave heating mechanism and Self-healing performance of scrap tire pyrolysis carbon black modified bitumen. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 341. 127873. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127873
20. Khromushin V.A., Tchesnova T.V., Platonov V.V., Khadartsev A.A., Kireev S.S. The shungite as natural nanotechnology (literature review) [Shungity, kak prirodnyaya nanotekhnologiya (obzor literatury)]. *Journal of New Medical Technologies, eEdition*. 2014. No. 1. Pp. 162. DOI: 10.12737/7346 (rus)
21. Golubev E.A., Antonetz I.V., Shcheglov V.I. Model representations of the microstructure, electrical conductivity and microwave properties of shungites: monograph [Model'nye predstavleniya mikrostruktury, elektroprovodyashchih i SVCh-svoystv shungitov: monografiya]. Syktyvkar: Pitirim Sorokin SyktSU. 2017, 148 p. (rus)
22. Kovalevsky V.V. Shungite or the higher anthraxolite? [Shungit ili vysshij antraksolit?]. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*. 2009. Vol. 138. Is. 5. Pp. 97–105. (rus)
23. Reznikov V.A., Polekhovskii Yu.S., Kholmogorov V.E. Concentration and distribution of fullerenes in Zaonezhsky shungites [Koncentraciya i raspredelenie fullerenov v zaonezhskih shungitah]. *Tezisy mezhdunarodnogo simpoziuma «Uglerod-soderzhashchie formacii v geologicheskoy istorii»*. Petrozavodsk. 1998. Pp. 71. (rus)
24. Khachaturov A.A., Potapov E.E., Kolesov V.V., Fionov A.S., Bobrov A.P., Smal V.A., Prut E.V., Tikunova I.V. Study of Electrophysical and Acoustic Properties of Polymer Composites Based on EPDM and Shungite [Izuchenie elektrofizicheskikh i akusticheskikh svoystv polimernyh kompozicionnykh materialov na osnove SKEPT i shungita]. *Kauchuk i rezina*. 2018. Vol. 77. No. 2. Pp. 96–101. (rus)
25. Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. Efficiency of using shungite filler for modifying

organic binder. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 945. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012025

26. Deines Y.E. Lithochemical characteristics of shungites from the Shunga deposit [Litohimicheskaya karakteristika shungitov mestorozhdeniya Shun'ga]. 71 Vserossijskaya nauchnaya shkola-konferenciya studentov, aspirantov i molodyh uchenykh «Nauki o Zemle: zadachi molodyh». Karel'skij nauchnyj centr RAN. Petrozavodsk. 2019. Pp. 8–12. (rus)

27. Klyuchnikova N.V., Piskareva O.A., Urvanov K.A., Gordeev S.A., Genov I. Influence of shungite on performance properties of polymeric composite material [Vliyanie shungita na ekspluatatsionnye svoystva polimernogo kompozitsionnogo materiala]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 2. Pp. 96–105. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105 (rus)

28. Podolsky V.I., Volkov V.V., Kukina O.B., Andreev A.V. Substantiation of the possibility of using shungite as an effective radio-absorbing material [Obosnovanie vozmozhnosti primeneniya shungita v kachestve effektivnogo radiopogloshchayushchego materiala]. Nauchnyi zhurnal stroitel'stva i arkhitektury. 2022. No. 1(65). Pp. 69–75. DOI: 10.36622/VSTU.2022.65.1.006 (rus)

29. Pykin A.A., Lukutsova N.P., Kostuchenko G.V. On the issue of increasing the properties of fine-grained concrete with micro- and nano-dispersed additives based on shungite [K voprosu o povyshenii svoystv melkozernistogo betona mikro- i nanodispersnyimi dobavkami na osnove shungita]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2011. No. 2. Pp. 16–20. (rus)

30. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. Shungite carbon and fullerenes. Fullerene Science and Technology. 1998. No. 3(6). Pp. 511–517. DOI: 10.1080/10641229809350218

31. Sadovnichii R.V., Mikhaylina A.A., Rozhkova N.N., Inina I.S. The morphological and structural features of quartz of shungite rocks of Maksovo deposit [Morfologicheskie i strukturnye osobennosti kvarca shungitovykh porod Maksovskoy zalezhi]. Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAN. 2016. No. 2. Pp. 73–88. DOI: 10.17076/geo126 (rus)

32. Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaev S.K. Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms [Sinhrornyj termicheskij analiz i spektroskopiya kombinatsionnogo rassseyaniya sveta kak vzaimodopolnyayushchie metody diagnostiki allotroponykh form ugleroda]. ChemChemTech (Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya

khimiya i khimicheskaya tekhnologiya). 2016. Vol. 59. No. 8. Pp. 34–39. (rus)

33. Savelyeva V.B., Ponomarchuk V.A., Bazarova E.P. Isotopic composition of graphitic carbon from deep-metamorphized complexes of the Sharyzhgala edge of the Siberian platform [Izotopnyj sostav ugleroda grafita v glubokometamorfizovannykh kompleksakh Sharyzhgalskogo kraevogo vystupa Sibirskoy platformy v rajone Bajkal'skogo i Kitojskogo mestorozhdenij]. Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Sekcii nauk o Zemle RAEN. Geologiya, poiski i razvedka rudnykh mestorozhdenij. 2011. No. 2(39). Pp. 98–110. (rus)

34. Golubev E.A., Sheka E.F. Features of the molecular character of the vibrational spectra of amorphous sp^2 carbon: IR absorption and Raman scattering [Osobennosti molekulyarnogo haraktera kolebatel'nykh spektrov amorfnogo sp^2 ugleroda: IK pogloshchenie i kombinatsionnoe rassseyanie]. 14 Mezhdunarodnaya konferenciya «Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tekhnologiya»: sbornik nauchnykh trudov. Moscow, Troitsk. 2022. Pp. 59–60. (rus)

35. Silaev V.I., Lutoev V.P., Petrovsky V.A., Khazov A.F. Experience of research of natural carbonaceous substances and some their synthetic analogs by raman spectroscopy [Opyt issledovaniy prirodnykh uglerodistykh veshchestv i nekotorykh ih sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoy spektroskopii]. Mineralogical Journal (Ukraine). 2013. Vol. 35. No. 3. Pp. 33–47. (rus)

36. Golubev E.A. Electrophysical properties and structural features of shungite (natural nanostructured carbon) [Elektrofizicheskie svoystva i strukturnye osobennosti shungita (prirodnogo nanostrukturirovannogo ugleroda)]. Physics of the solid state. 2013. Vol. 55. No. 5. Pp. 995–1002. (rus)

37. López-Díaz D., López Holgado M., García-Fierro J.L., Velázquez M.M. Evolution of the raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide. Journal of Physical Chemistry C. 2017. Vol. 121. Is. 37. Pp. 20489–20497. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06236

38. Bukalov S.S., Mikhalytsyn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. Study of the structure of graphites and some other sp^2 carbon materials using Raman microspectroscopy and X-ray diffractometry [Issledovanie stroeniya grafitov i nekotorykh drugikh sp^2 uglerodnykh materialov metodom mikro-spektroskopii KR i rentgenovskoy difraktometrii]. Rossijskij himicheskij zhurnal. 2006. Vol. 50. No. 1. Pp. 83–91. (rus)

39. Bukharkina T.V., Digurov N.G. Chemistry of natural energy carriers and carbon materials: textbook [Himiya prirodnykh energonositelej i uglerodnykh materialov: uchebnoe posobie]. Moscow: D.

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia. 1999. 195 p. (rus)

40. Lopanov A.N., Fanina E.A., Nesterova N.V. Differential-scanning calorimetry of graphite and activated carbon in argon [Differencial'no-skaniruyushchaya kalorimetriya grafita i aktivirovanogo uglya v argone]. Solid Fuel Chemistry. 2021. No. 2. Pp. 42–46. DOI: 10.31857/S0023117721020055 (rus)

41. Khaskov M.A. Thermoporometry and oxyreactive thermal analysis for study of carbon matrices [Termoporometriya i oksislitel'nyj termicheskiy analiz pri issledovanii uglerodnyh matric]. Chem-ChemTech (Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya). 2023. Vol. 66. No. 10. Pp. 24–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y (rus)

42. Sheka E.F., Natkaniec I., Ipatova E.U., Golubev Y.A., Kabachkov E.N., Popova V.A. Heteroatom necklaces of sp^2 amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. Vol.

28. No. 12. Pp. 1010–1029. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1794849

43. Liu Y., Liu X., Dong W., Zhang L., Kong Q., Wang W. Efficient adsorption of sulfamethazine onto modified activated carbon: A plausible adsorption mechanism. Scientific Reports. 2017. Vol. 7. Is. 1. Pp. 1–12. DOI: 10.1038/s41598-017-12805-6

44. Jansson H., Lam P., Swenson J. A sustainable functionalization strategy to improving the material properties of bitumen by incorporating graphene. Next Materials. 2024. Vol. 4. 100205. DOI: 10.1016/j.nxm.2024.100205

45. Shabiev F.K., Pakharukov Yu.V., Safargaliev R.F., Yezdin B.S., Vasiliev S.A. Use of nanofluids based on carbon nanoparticles to displace oil from the porous medium model [Snizhenie vyazkosti nefi s dobavleniem grafenovykh nanoplastinok]. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy. 2022. Vol. 8. No. 3. Pp. 106–125. DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-106-125 (rus)

Information about the authors

Lebedev, Mikhail S. Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher. E-mail: michaell1987@yandex.ru. National Research Tomsk State University. Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Yadykina, Valentina V. DSc, Professor. E-mail: vvya@intbel.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Vyrodova, Kristina S. Postgraduate student. E-mail: vyrodova.christina@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 15.05.2024

Для цитирования:

Лебедев М.С., Ядыкина В.В., Выродова К.С. Влияние особенностей состава шунгита различных месторождений на структурообразование полимерно-битумного вяжущего // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №9. С. 8–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-9-8-25

For citation:

Lebedev M.S., Yadykina V.V., Vyrodova K.S. Effect of composition peculiarities of shungite from various deposits on structure formation of polymer modified bitumen binder. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2024. No. 9. Pp. 8–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-9-8-25