

Высоцкая М. А., канд. техн. наук, доц.,
Кузнецов Д. А., канд. техн. наук, доц.,
Русина С. Ю., аспирант,
Чевтаева Е. В., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАНОМОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИТОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ В ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ*

roruri@rambler.ru

В данной статье, рассмотрены тенденции развития наномодификации композитов, применяемых в дорожно-строительной отрасли.

Рассмотрен отечественный и зарубежный опыт по модификации вяжущих и производству наноструктурированных композитов.

Ключевые слова: битум, полимер, фуллерен, углеродные нанотрубки.

Применение нанотехнологических подходов и наносистем при производстве строительных материалов – это новый подход к выбору сырья, технологий, формированию структуры строительных композитов. А новые материалы – это новые рынки, увеличение объема продукции и расширение ее ассортимента. Это повышение конкурентоспособности отечественной продукции, и решение важных проблем современности – энергосбережения и снижения техногенного прессинга индустрии строительных материалов на окружающую среду [1].

Следует отметить, что основная масса строительных материалов наносистемна по своей сущности. Так, формирование прочностных свойств, отражающих эксплуатационные характеристики композиционных материалов, например бетона, происходит именно на наноразмерном уровне при гидратационном (композиционные материалы) либо высокотемпературном (керамические материалы) минералообразования и переходе в кристаллическое состояние матрицы композита.

Если рассматривать направление материаловедения, в котором в качестве связующего компонента выступают органические вяжущие, то тут в последнее время также наметился существенный научный прорыв, связанный с выявлением группой ученых США и Мексики [2] в природных нефтях фуллеренов. Установлено, что фуллерены сконцентрированы преимущественно во фракции асфальтенов, осаждаемой из нефти пентаном или гептаном. В этой многокомпонентной фракции молекулы фуллеренов образуют соединения с гетероатомами S, V и Si. Внедрение гетероатомов нарушает идеальность структуры, в связи с чем молекулы соединений являются метастабильными образованиями. В составе асфальтенов обнаружены также многослойные фуллереноподобные «луковицы» (onions) – структуры из нескольких углеродных

сфер, вложенных друг в друга. Подобные структуры наблюдаются и в продуктах химического синтеза [3].

Возможность присутствия графенов и графеноподобных объектов в природных нефтях и битумах обсуждалась длительное время. Прямое наблюдение структур, похожих на графены, описано в публикации, посвященной исследованию фуллеренов среди асфальтенов нефти [4]. На изображениях, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, присутствовали искривленные «листки», отделившиеся от разрушенных многослойных «луковиц» фуллеренов. В другом исследовании нефтяных асфальтенов приведены изображения графеноподобных «листочков» входящих в молекулярные агрегаты диаметром, примерно, 50 нм. Косвенные подтверждения наличия графеновых «пачек» в 3-5 нм в агрегатах асфальтенов были получены методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и синхротронного излучения [2].

На этом основании авторы [3] делают вывод, что нефтяные асфальтены (при условии их хорошего отделения от фракции смол) могут стать экономически привлекательным сырьем для получения больших количеств природных фуллеренов. При этом, однако, они не приводят никаких оценок исходной концентрации фуллеренов в природных нефтях. По сведениям других исследователей [5] в природных твердых битумах концентрация фуллеренов C₆₀ составляет 0,2-0,3 ppm, остальные фуллерены практически отсутствуют.

Таким образом, в вопросах «нефтегазовых нанотехнологий» [6], особый интерес представляет способность фуллеренов образовывать разнообразные молекулярные агрегаты (наноклоиды) во многих органических растворителях, включая, вероятно, и природные нефти, а возможно и битумы.

По современным представлениям, в зависимости от структурного типа битума, в его состав может входить от 10 до 25 % асфальтенов. Таким образом, дорожный битум является носителем колоссального количества наноразмерных объектов. Очевидно, сложность заключается лишь в том, что современный уровень техники и технологий в данном сегменте экономики не позволяет эффективно и стабильно использовать явное преимущество данное природой дорожникам - битумщикам себе на пользу.

Поэтому, современные строительные композиционные материалы на основе органического вяжущего – это поликомпонентные системы, включающие в себя различные специализированные вяжущие, химические модифицирующие добавки, специальные наполнители, микроволокна, а в последнее время еще и наноразмерные объекты – одно- и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), технический углерод (ТУ).

В большинстве случаев первоочередной задачей при наномодификации является разрушение агрегатов нанотрубок. В настоящее время основным методом, является ультразвуковая обработка, как правило, суспензии УНТ, в каком-либо растворителе. При этом композиционный материал, независимо от используемого вяжущего, после наномодификации приобретает характерные свойства: повышенные прочность и жесткость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и др.

На основе теоретических предпосылок, коллективом авторов [7] было предположено, что введение УНТ в битум окажет положительное влияние на его физико-механические характеристики. По мнению исследователей это становится возможным за счет наличия в битуме ароматических соединений с системой сопряженных связей, что приведет к улучшению диспергирования УНТ и аморфных частиц графита, а также образованию их устойчивых суспензий в органических растворителях. Эти суспензии будут состоять из отдельных аморфных углеродных частиц и углеродных нанотрубок или небольших пучков нанотрубок, что приведет к созданию сетки из нанотрубок и углеродных наночастиц при образовании асфальтовяжущего и асфальтобетона с улучшенными физико-механическими свойствами.

Подтверждением выдвинутых теоретических предположений [7] стал ряд практических исследований [8-18], направленных на модификацию органических вяжущих.

Так, например, исследования [8-11], порошков технического углерода (ТУ) подтвердили возможность его использования в качестве

наномодификатора. Зерна ТУ состоящие из агрегатов наночастиц, и являющиеся активными наполнителями и антиоксидантами могут добавляться в композиционные материалы различного назначения [8]. При этом, частицы ТУ имеют сложную структуру, состоящую из псевдографитовых кристаллитов углерода и аморфного (неорганизованного) углерода, соединяются в цепочки или образуют сложные разветвленные параграфитовые структуры. Высокая химическая активность ТУ связана со структурой и свойствами поверхностного слоя. В работах [9-10] проанализирована возможность использования некондиционного ТУ в качестве модифицирующей добавки к дорожным битумам, структурообразующей добавки к нефтяным гудронам и жидким остаточным битумам, и как наполнителя для органоминеральных композиций.

Также, представляет интерес исследование [12], в котором изучалось влияние неорганических наночастиц на свойства битумного вяжущего. Три типа частиц в нанометровом уровне, порошок карбоната кальция, графита и сажи были внесены в битум. Исследования проводились в определенном диапазоне температур, частот и скоростей сдвига. Было обнаружено, что добавление наночастиц увеличивает эластичность вяжущего при низкой температуре, и сопротивление деформации. Результаты эксперимента [12] показали, что добавление наночастиц в битумное вяжущее способствует изменению его физических свойств. Аналогичная динамика изменения свойств полимерно-битумного вяжущего при введении УНТ была получена коллективом исследователей [13,14].

В работе [15] исследовано влияние наноглины на свойства полимерно модифицированного битума (РМВ). Результаты исследования показывают, что реологические свойства наноглины - модифицированный битум зависит от процента наноглины. Морфологические исследования показали, что диспергированные полимерные частицы существовали в непрерывной фазе битума и добавление наноглины, не изменило размер частиц полимера.

Таким образом, в соответствии с работами [13-15], введение функционально активных наночастиц даже в очень малых количествах способно существенно влиять на характеристики полимерных связующих. Это связано в первую очередь с формированием особой структуры полимеров на нано - и микроуровнях под влиянием наномодифицирующих микрочастиц. Используя различные типы структурных модификаторов, можно целенаправленно управлять структурообразованием полимерных связующих и композитов, а также продлить их жизненный

цикл [16] с увеличением прочностных показателей.

Особую наносистему представляют наномодификаторы серии ArmCap [11], которые предназначены для моторных масел, битумов и асфальтобетонов, резин, неводных лакокрасочных материалов. ArmCap представляет собой жидкость, в которой равномерно, примерно в одинаковом массовом соотношении, распределены углеродные нанотрубки и наноалмазы. Частицы находятся в практически дезагрегированном состоянии. Допускается незначительная агрегация частиц, но в среднем не более чем 15–20 частиц в агрегате.

Разработке наномодификаторов для асфальтобетона на основе углеродных наночастиц также посвящено изобретение [17]. Разработанный модификатор для асфальтобетона на органической основе содержит органическую основу - битум или мазут, равномерно диспергированные в ней углеродные нанотрубки, технический углерод и органоглину при следующем соотношении компонентов, мас. %: углеродные нанотрубки 0,2-10, технический углерод 10-20, органоглина 1-20, битум или мазут остальное. Техническим результатом изобретения является то, что при применении заявленного модификатора достигается более высокая износостойкость асфальтобетонов за счет улучшения свойств не только битумной основы, но и повышения адгезии между компонентами асфальтобетона.

Различная комбинация неорганических наночастиц и органических молекул позволяет изготавливать новые материалы с уникальными свойствами. Однако, эффективность введения наночастиц существенно зависит не только от их вида, дозировки, но и от технологических параметров модификации. В основу этого легли исследования, выполненные коллективом [18], направленные на разработку выбора теоретической модели модификации битумов и асфальтобетонов.

Таким образом, несмотря на определенные сложности конструирования и получения новых наномодифицированных материалов с заранее заданными и, часто уникальными, свойствами это направление строительного материаловедения чрезвычайно перспективно, и пока еще мало изучено и освоено. Движение научной мысли в данном направлении открывает широкие перспективы получения материалов будущего.

**Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Girifalko L.A., Hodak M., Lee R.S. // Physical Review. – 2000. – № 62 (19) – P. 13104–13110.
2. Fullerenic structures derived from oil asphaltene. / G.A. Camacho-Bragado, P. Santiago, M. Marin-Almazo, M. Romero, E.T. Murgich // Carbon. 2002. №15. P. 2761-2766.
3. The formation and self-compression of carbon onions/ F. Banhart, T. Füller, P. Redlich, P.M. Ajayan // Chemical Physics Letters. 1997. №269. P. 349-355.
4. Geim A.K., Novoselov K.S. /The rise of graphene // Nature Materials. 2007. № 6. С.183-191.
5. Juyal P., Merino-Garcia D, Andersen S.I. Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltene. I // Energy and Fuels. 2005. №4. P. 1272-1281.
6. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Комплект учебных пособий по программе магистерской подготовки «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений». // Природные нанообъекты в нефтегазовых средах: Учебное пособие. Часть 5. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2008. – 104 с.
7. Перспективы применения наноуглеродных трубок для повышения качества битума и асфальтобетона / В.В. Ядыкина, А.Е. Акимов, Н.Г. Спицына, А.С. Лобач // Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения) : Междунар. науч.-практ. конф., 11-12 окт. 2011 г., Белгород: сб. докл. / Белгород. гос. технол. ун-т. Белгород, 2011. Ч. 4. С. 306-309.
8. Долматов В.Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7-8. С. 19-37.
9. Низина Т. А., Кисляков П.А., Кузнецов Н.М. Экспериментальные исследования упругопрочностных характеристик эпоксидных композиций, модифицированных наночастицами // Электронное научное периодическое издание www.marhdi.mrsu.ru, 2009, выпуск 1(5), идентификационный номер 0420900075/0018.
10. Пат.2196731 РФ, МПК⁷, С01В31/02 . Полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа. // Пономарев А.Н., Никитин В.А.; ЗАО «АСТРИН» - №2000124887/12; заявл. 21.09.2000; опубл. 20.01.2003
11. Наномодификаторы серии ArmCap // Российская национальная нанотехнологическая сеть RusNanoNet / www.rusnanonet.ru.

12. Нанополимерные мембраны // Сайт о нанотехнологиях в России. URL:<http://www.nanonewsnet.ru/news/2007/nanomembrany>.
13. Vysotskaya M. Polymer-bitumen Binder with the Addition of Single-walled Carbon Nanotubes // *Advanced Materials Research* Vol. 699 (2013) pp 530-534
14. Битумно-полимерные композиционные материалы с включениями структурных наноразмерных объектов / М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецов, М.Ю. Федоров, Е.В. Чевтаева, С.Ю. Русина // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. - М.: Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ). 2013. С.39-46.
15. Shao Peng Wu, Liu Gang, Jin Gang Wang. Передовые технологии материаловедения // *Материалы научного форума*. 114, 197. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.614.197.
16. Luz S Quintero, Luis E Sanabria. Analysis of Colombian Bitumen Modified With a Nanocomposite // *Journal of Testing and Evaluation (JTE)*. Volume 40, Issue 7 (December 2012)
17. Пат.2412126РФ, МПК⁷, С04В24/36. Наноструктурирующий модификатор для асфальтобетона // Кондратьев Д.Н., Гольдин В.В., Меркелене Н. Ф.; ООО "Электронинвест" -№ 2009142640/03; заявл. 19.11.2009; опубл. 19.11.2009.
18. Обоснование выбора наномодифицированных асфальтобетонных смесей / Королев Е.В., Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Самохин А.П. // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова* 2012. № 4. С. 40-43.