

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, начальник центральной  
заводской лаборатории

С.А.Исаджанян

2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,  
проф.

В.В. Авдин

2019 г.

Изучение влияния углеродных нанотрубок на свойства полимерно-  
битумного вяжущего

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.04.01.2019.128.05.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент  
кафедры, к.х.н.

Т.В. Варламова

2019 г.

Автор работы,  
студент группы ЕТ-243

К.А. Губина

2019 г.

Нормоконтролер, заведующий  
кафедрой, д.х.н., проф.

В.В. Авдин

2019 г.

Челябинск 2019

## АННОТАЦИЯ

Губина К.А. Изучение влияния углеродных нанотрубок на свойства полимерно-битумного вяжущего. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2019 год, 88 с., 28 ил., 14 табл., библиогр. список – 52 наименования.

Ключевые слова: Битум нефтяной дорожный, пластификатор, полимер, углеродные нанотрубки.

Объекты исследования – смеси, содержащие битум марки 90/130, адгезионную присадку «Амдор 20 Т», полимерную добавку: стирол-бутадиен-стирольный линейного строения, пластификатор : гудрон СБ 20/40, УНТ

Целью выпускной квалификационной работы является разработка новых научно-обоснованных технических решений по созданию эффективных наномодифицированных ПБВ, обеспечивающих улучшенные эксплуатационные свойства и долговечность дорожных покрытий на их основе.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1) научно обоснована целесообразность модифицирования битума нефтяного дорожного полимерными добавками и углеродными нанотрубками УНТ;

2) получены катализаторы и синтезированы каталитическим пиролизом ацетилена углеродные нанотрубки, методом растровой электронной микроскопии изучена их морфология;

3) разработана рациональная методика равномерного распределения и эффективного диспергирования, углеродных нанотрубок (УНТ) в пластифицирующей среде;

4) приготовлены образцы полимерно-вяжущих материалов на основе битума БНД 90/130 как с добавками полистирола линейного строения и одностенных углеродных нанотрубок, так и без них;

5) по стандартным методикам определены свойства полученных образцов битумно-вяжущих материалов для проведения сравнительного анализа.;

б) исследованы изменения показателей эксплуатационных свойств полимерно-битумных вяжущего в зависимости от количества добавок полистирола и углеродных нанотрубок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>1 МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ)</b> .....	10
1.1 Способы улучшения свойств битумов.....	10
1.2 Свойства и структура СБС.....	13
1.3 Свойства и технические требования, предъявляемые к ПБВ.....	16
1.4 Технология синтеза ПБВ.....	19
1.5 Характеристика углеродных волокон и области применения.....	24
1.6 Характеристика углеродных нанотрубок.....	27
1.7 Свойства углеродных нанотрубок.....	30
1.8 Методы получения углеродных нанотрубок.....	31
1.9 Электронная микроскопия.....	37
1.10 Функционализация УНТ.....	40
1.11 Предпосылки к наномодифицированию полимерных-битумных вяжущих ..	43
Выводы по разделу1.....	48
<b>2 ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	51
2.1 Объекты исследования.....	51
2.2 Методы исследования.....	54
2.3 Выполнение эксперимента.....	55
2.3.1 Формирование оксидных пленок на волокне.....	55
2.3.2 Синтез углеродных нанотрубок.....	55
2.3.3 Функционализация и очистка УНТ.....	57
2.3.4 Электронное микроскопическое исследование.....	57
2.3.5 Синтез полимерно-вяжущего битума в лабораторных условиях.....	58
2.3.4 Модификация ПБВ функционализированными нанотрубками.....	59
2.3.7 Определение глубины проникания иглы ГОСТ 11501-78.....	60
2.3.8 Определение температуры размягчения битума по ГОСТ 11506-78.....	62
2.3.9 Определение температуры хрупкости в соответствии с требованиями ГОСТ 11507-78.....	64
2.3.10 Определение растяжимости (дуктильности) вязкого битума по ГОСТ11505-78.....	66

2.3.11	Определение эластичности в соответствии с требованиями ГОСТ 13398-2013	68
2.3.12	Определение сцепления (адгезии) вяжущего с каменными материалами	71
2.4	Экспериментальные данные	74
2.4.1	Результаты исследований, проведенных на растровом электронном микроскопе	74
2.4.2	Результаты исследования эксплуатационных характеристик образцов исследования	75
2.5	Обсуждение результатов и выводы	78
	Вывод по разделу 2	79
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>81</b>
	<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>	<b>83</b>

## Обозначения и сокращения

БНД-битум нефтяной дорожный

БН-битум нефтяной

СБС-стирол-бутадиен-стирол

ПБВ-полимерно-битумный вяжущий

КиШ-температура размягчения битума по кольцу и шару

АБЗ-асфальтобетонный завод

АБ-асфальтобетонные покрытия

АБС-асфальтобетонные смеси

УНТ-углеродныенанотрубки

## ВВЕДЕНИЕ

Битумы – продукты в твёрдом или смолоподобном агрегатном состоянии, состоящие из углеводородов, а так же их производных. Перерабатывая тяжелые нефтяные мазуты, остатки-гудроны, асфальты деасфальтизации, остатки полученных с крекингом и экстракты при селективной очистке масляных фракций, соблюдая технологию производства, получается битум.

На качество дорожных покрытий оказывает существенное влияние целый перечень факторов, состоящий в совокупности. Главенствующим фактором является технология добычи сырья для синтезирования битумов. В странах с похожими погодными и эксплуатационными условиями, высококачественного дорожного покрытия достигают в основном за счёт использования остатка нефти глубокой вакуумной перегонки, как сырья для синтеза битума. Сырьем для смесей битума в России служат окисленные гудроны. Их получают переработкой нефти различного состава.

Вопреки технологичности, ремонтпригодности и дешевизне дорожных материалов, в частности битумов, они обладают множеством дефектов, такими как чувствительность к переменным температурам в условиях резко континентального климата России, невысокие адгезионные свойства и, как следствие, потери качества дорожного покрытия с течением времени (охрупчивание и старение). В сочетании с механическими и динамическими напряжениями, это приводит к нарушению целостности структуры асфальтобетонных покрытий — разломов, что в конечном итоге приводит к потере деформационной стойкости.

В рамках большинства научных работ было показано, что характеристические показатели нефтяных битумов могут быть улучшены с использованием полимерных синтетических добавок. Разнообразие появившихся в промышленности модификаторов открывает новые возможности для улучшения свойств битумов для дорожных покрытий. Повышение стойкости покрытий с применением полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) к пластическим деформациям и растрескиванию привело к популярности этого вида модифицированного вяжущего в дорожно-строительной отрасли во многих европейских странах, где имеется значительный опыт использования дорожно-строительных материалов для улучшения композитов на основе битума.

Перспективным направлением повышения качества дорожно-строительных материалов, помимо модификации полимерными добавками, является

использование методов модификации наноразмерных объектов, таких как фуллерены, графены, углеродные нанотрубки и т. д. . Это связано с уникальным сочетанием механических, электрических, магнитных и оптических свойств, проявляемых нанотрубками: сверхпроводимость, высокая устойчивость к механическим нагрузкам, высокая эмиссионная способность и т.д. Для повышения прочностных характеристик дорожно-строительных композитов успешно используются однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, а также углеродные нановолокна .Волокнистая структура этих элементов позволяет им «переплетаться» со структурой материала, формируя более эффективный каркас, чем в случае дисперсных углеродных частиц.

. Усиление взаимодействия дисперсионной среды полимера и основы УНТ происходит за счёт изменения химического состава оболочки нанотрубок, посредством метода функционализации. При использовании данного метода в объёме усовершенствованного продукта УНТ распределяются более равномерно

Существует много экспериментальных методик получения УНТ. Но в связи с недостаточной изученностью закономерностей выращивания углеродных нанотрубок их стоимость достаточно высока. При использовании УНТ в качестве компонента стоит задуматься об экономической оправданности применения, ввиду дороговизны УНТ

Синтез углеродных волокон путем добавления углеродных нанотрубок значительно улучшит характеристики производительности структурных материалов. В настоящее время существует передовой отечественный и зарубежный опыт, подтверждающий эффективность применения Наномодификационных технологий в дорожно-строительных материалах. Было доказано, что использование первичных наноматериалов (углеродных нанотрубок) может улучшить эксплуатационные свойства асфальтобетона на целых 30%. Многочисленные исследования также продемонстрировали эффективность применения полимерных битумных вяжущих, которые отличаются от нефтяных уличных битумов улучшенными физическими и механическими свойствами и долговечностью. Однако ПБВ имеют тенденцию к расслаблению и старению, а также к низкой адгезии к минеральному материалу. В научно-технической литературе нет исследований влияния углеродных нанотрубок на структуру и свойства ПБВ

Исходя из теоретических предположений, было высказано предположение, что введение УНТ в битум сможет улучшить его эксплуатационные характеристики.



По мнению исследователей, это становится возможным благодаря наличию в битуме ароматических соединений, которые способны улучшить диспергирование углеродных наночастиц аморфного графита с образованием устойчивых суспензий в органических растворителях, которые будут состоять из отдельных части, УНТ и небольших пучков УНТ. Данная наносистема будет представлять собой сетку из нанотрубок и углеродных наночастиц, которая сформирует прочный каркас полимерно-битумного вяжущего, что позволит достигнуть лучших показателей свойств дорожных материалов, их повысить износостойкость.

Анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы, патентный поиск позволили сформулировать научную гипотезу, заключающуюся в том, что углеродные нано материалы при введении в ПБВ, вследствие адсорбции мальтеновой части битума (или высокомолекулярных соединений органической среды-носителя углеродных нано материалов), препятствуют коагуляции АСК, выполняя функцию физических барьеров, тем самым, увеличивают содержание объемной доли адсорбционно-связанной прослойки в нано модифицированном ПБВ, что способствует увеличению вязкости расплава, предотвращению расслоения и, как следствие, повышению качества наномодифицированных ПБВ и асфальтобетонов на их основе

В настоящей работе, в соответствии с поставленной целью, была освещена тема влияния углеродных нанотрубок на характеристики полимеризованных битумных вяжущих (ПБВ). Для достижения поставленных целей выполнен обзор данных по модификации полимерно-битумных вяжущих углеродными нанотрубками, приготовлены катализаторы и синтезированы углеродные нанотрубки для модификации изучаемого вяжущего материала, определены свойства по ГОСТ полученных образцов битумных вяжущих материалов с добавкой стирол-бутадиенстирола линейного строения. иодностенных УНТ и битумов, модифицированных только полимером для проведения сравнительного анализа.

Исследование производилось на базе научно-исследовательской лаборатории Южно-Уральского Государственного Университета, кафедры «экологии и химическая технология», а так же при сотрудничестве с филиалом «Челябинскавтодор», ООО «Битумный завод» в рамках проведения преддипломной практики.

# 1 МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ)

## 1.1 Способы улучшения свойств битумов

Органические вяжущие компоненты, применяемые в качестве строительных материалов имеют низкие эксплуатационные показатели, поэтому модификация битумов является важнейшим вопросом в повышении срока эксплуатации, улучшении характеристик и технологий производства дорожных строительных материалов. В таблице 1 приведены эксплуатационные характеристики битумов различных марок в соответствии с ГОСТ 22245-90.

Изучение свойств модифицированных битумов показывает, что качество последних зависит от природы наполнителя и содержания его в битуме.[4]

В производстве практикуют смешение битумов; окисление расплавленного битума воздухом, окислением в присутствии хлорида железа или окиси фосфора; введение в битум модифицирующих добавок (наполнителей, пластификаторов, структурообразователей, синтетических полимеров и их смесей и др.).[4]

Рабочим интервалом называется эксплуатационная характеристика битумов, которая характеризует интервал температур размягчения и хрупкости по Фраасу. Рабочий интервал - важный показатель долговечности строительных материалов, уменьшение температуры хрупкости и увеличение температуры размягчения увеличивает эту характеристику, и, как следствие, качество выпускаемой продукции.

Увеличение рабочего интервала достигается следующими способами:

1) модификация переокисленного битума нефтяного дорожного продуктами нефтепереработки (гудроны, экстракты селективной очистки масел) с низкой температурой застывания, низкой вязкостью и содержанием низкомолекулярной ароматки, смешением битума, содержащего много асфальтенов;

2) разбавление расплавленного битума кислородом воздуха;

3) использование катализаторов хлорида железа или окиси фосфора, с образованием комплексов смол и асфальтенов;

4) модификация битумов наполнителями, пластификаторами, полимерами и структурообразовательными частицами, например УНТ. Улучшение свойств битумов достигается модификацией вяжущих полимерными добавками, ПАВ и т.д.

Таблица 1–Физико-химические показатели битумов, соответствующие нормам ГОСТ 22245-90.

Марка битума	Температура размягчения, °С, не ниже	Глубина проникновения иглы при 25°С, 10 мм	Растяжимость, см, при 25° С, не менее	Температуры вспышки, °С
Строительные битумы				
БН 50/50	50	41...60	40	220
БН 70/30	70	21...40	3	230
БН 90/10	90	5...20	1	240
Кровельные битумы				
БНК 45/180	40...45	40...220	Не нормируется	240
БНК 90/40	85...95	35...45		240
БНК 90/30	85...95	25...35		240
Изоляционные битумы				
БНИ...IV...3	65...75	30...50	4	250
БНИ...IV	75...85	25...40	3	250
БНИ...V	90...100	20...40	2	240
Дорожные битумы				
БНД-200/300	35	201...300	...	220
БНД-130/200	40	131...200	70	220
БНД-90/130	43	91...130	65	230
БНД-60/90	47	61...90	55	230
БНД-40/60	5	40...60	45	230
БН-200/300	33	201...300	...	220
БН-130/200	38	131...200	80	230
БН-90/130	41	91...130	80	240
БН-60/90	45	60...90	70	240

Для того, чтобы обеспечить необходимое качество дорожных покрытий на основе битумного связующего, существует два принципиальных направления модифицирования битумов: технологический и рецептурный.

Рецептурные методы основаны на введении компонентов и создании смеси модифицированного битума. К рецептурным методам относится введение ПАВ, резины, серы, микро- и ультрадисперсных добавок, продукты переработки нефтехимической промышленности и полимеры. Механическое или физическое воздействие на структуру битума представляет собой технологический способ модифицирования битумов. Так к технологическим методам относятся обработка ультразвуком, электромагнитное излучение, ИК-воздействие, СВЧ-активация, рентгеновское излучение и т.д.

Полимерно-битумные вяжущие материалы обладают рядом преимуществ, которые являются перспективным вектором изучения композиционных материалов, используемых в строительстве дорог. Одним из важных преимуществ является повышенная температура размягчения, улучшенные, по сравнению с не модифицированным битумом, показатели растяжимости и эластичности, которые препятствуют растрескиванию дорожного покрытия при перепадах температур.

Используемые для модификации битумов полимерные добавки подразделяются на четыре класса:

- 1) - термопластичные полимеры (термопласты или пластомеры);
- 2) - каучукоподобные полимеры (эластомеры);
- 3) - термоэластопласты (термопластичные резины);
- 4) - термореактивные полимеры (реактопласты) – смолы.

К важным достоинствам полимеров относится устойчивость к высоким и низким температурам, повышенная влагостойкость и другие показатели, увеличивающие срок эксплуатации строительных материалов. На основании изучения ряда научно-исследовательских работ, посвященным изучению свойств полимерных модификаторов, можно сделать вывод об образовании группой полимеров кинетически стабильных систем. Также, немалую роль играют концентрации полимеров, необходимые для улучшения свойств органических вяжущих. Как показывают прошлые исследования модификации битумов, содержание полимеров варьируется до 5% от общей массы битума в системе, что делает полимеров достаточно выгодным относительно влиянию, оказываемому на свойства синтезированных образцов. В настоящей работе для исследования выбран полимер класса термоэластопластов, вида блок сополимеров стирол-бутадиен-стирол. Выбранный вид полимера представляет большой интерес для настоящего исследования, поскольку являются наиболее оптимальным вариантом повышения свойств битумов из всех вышеперечисленных.

## 1.2 Свойства и структура СБС

Стирол-бутадиент-стирольный полимер является блоксополимером бутадиена и стирола, относится к классу термоэластопластов, имеет структуру (...- CH=CH-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-...)n.

Физические свойства СБС: по цвету белый или светло-желтый состав в виде порошка, гранулированный. В молекулах мономерные блоки стирола и бутадиена расположены в соответствии с линейной или радиальной ориентацией. Данная разновидность полимерных веществ широко распространена на производствах развитых стран. Свойства и характеристики СБС тесно взаимосвязаны с ориентацией, степенью превращения мономеров, условиями полимеризации.

В основном определяют три вида блоксополимеров стирола – SBS, SIS и SE/BS. Данные виды получаются в результате взаимодействия двух разных по свойствам полимеров. В блоках среднего уровня располагаются высокоэластичные, а на концах они соединены с термопластичными полистирольными блоками в последовательность. Содержание и тип двойных связей для бутадиеновых звеньев в основном определяет химическую активность СБС.

При рассмотрении дорожно-строительных материалов, в зависимости от их вида взаимодействие выполнено с помощью линейной или радиальной структуры. Характеристики данного полимера приведены в таблице 2

Таблица 2 – Физико-химические характеристики стирол-бутадиен-стирольного полимера марки

Параметр	Значение
Средняя молекулярная масса, г/моль	(1,5 – 4) · 10 <sup>5</sup>
Относительное удлинение, %	700 – 800
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	930 – 950
Температура стеклования, °С	-56
Прочность при растяжении, МПа	22,0 – 30,0
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	250 – 300
Начальная температура разложения, °С	254

Стирол-бутадиент-стирол растворяют и абсорбируют простые органические растворители, в их список входят: гудроны, промышленное масло, сольвент и др. При воздействии бензола, бензина, гудрона, сольвента, промышленных масел вещество полимеров СБС частично растворяется и набухает.

Полимеры СБС в сравнении с конкурентными полимерами других групп выигрывают технически в следующих рассмотренных направлениях:

1 Благодаря особому свойству взаимодействия, при использовании полимеров СБС для битума, получается пространственная, устойчивая к изгибам и кручениям, упорядоченная сетка, при минимальном их содержании. В данном вопросе результат СБС превосходит полимеры других классов.

Молекулярные группы полистирола трехблочных макромолекул СБС, находящиеся на окривинах, взаимоассоциируют друг относительно друга и создают пространственную массу стеклообразного полистирола, находящегося в химической связи с присутствующим вокруг эластомером – полибутадиенами. Сшиваясь воедино химическими связями, полимерные цепи создают объёмную сетчатую структуру.

При образовании таких связей присутствует достаточная прочность. Полимер СБС по прочностным характеристикам при методе исследования на растяжение (более 20 МПа) не далеко от чистого полистирола. Поэтому данные свойства, распространяющиеся на пространственную сетку, в битумных составах, придают ПБВ достаточной прочности и высокой теплостойкости. Данное свойство позволяет улучшить устойчивость асфальтобетона к деформациям в широких рамках применяемых при эксплуатации температур. В условиях отечественных дорожных покрытий (резко континентальный климат, объекты с высоким уровнем воздействия транспортных нагрузок) достаточно сильно повышается износостойкость покрытий.

2. Относительно низкая молекулярная масса СБС (80000 – 100000 г/моль) позволяет им хорошо объединяться с битумами. Так же, в дисперсной среде углеводородов, качественно растворяются полистирол и полибутадиен, и при достижении температур раствора свыше 100 °С являют собой линейные полимеры.

3. Данные СБС выигрывают по параметрам: высокая прочность, сопоставимая пластмассам, высокая эластичность, очень низкая температура стеклования (от - 80 до - 100 °С), показательную для эластомеров. На ряду с вышесказанными, так же имеются преобладающие качества в виде способности к высокоэластическим

изменениям формы в вилке температур от «-» 80 до «+» 90 °С. Отличаются разветвлённой трехмерной структурой, которая особо активна при температуре 80 – 90 °С. Данное свойство проявляется за счет физических взаимодействий связывающих между собой макромолекулы блочного полистирола.

Характеристики СБС полимеров приведены в таблице 3

Таблица 3–Характеристики СБС разных производств

Характеристики	"Техноэласт"	"Унифлекс"	"Экофлекс"
Тип основы (плотность) – разрывная сила при растяжении, Н, не менее	Полиэстер (170 г/м <sup>2</sup> ) – 600 Стеклоткань (200 г/м <sup>2</sup> ) – 600 Стеклохолст (60 г/м <sup>2</sup> ) – 360		
Гибкость на бруске радиусом 25 мм, °С	25	15	5
Теплостойкость в течение 2 ч, °С	+100	+85	+120
Водопоглощение в течение 24 ч, масс.	1	1	1

Полистирол и полибутадиен обладают свойствами хорошо набухать в соединениях парафино-нафтенных и нафтенно-ароматических углеводородов битумных масс и не в полной мере растворяться в них при температуре порядка 150 °С. Индустриальные масла марок И-20А, И30-А, И-40А, И-50А и нефтяные гудроны в целом классифицирующиеся как пластификаторы применяются для повышения растворительной способности полимера в битуме. Сильно улучшает растворимость полимера в битуме пластификатор, но, наравне с тем относительно слабо снижаются адгезионные свойства вяжущего, по отношению к начальному составу [4].

Недостатки блоксополимеров типа СБС [5]:

- присутствие не малого массива двойных связей по всей цепочке, что способствует низкой стойкости к атмосферному старению;
- плохой показатель растяжимости при условиях минусовых температур;
- снижение адгезии битумной массы к минеральной части асфальтобетона;
- при воздействии факторов хранения в горячем состоянии или в процессе транспортировки по мере прохождения временных промежутков битум-полимерная композиция расслаивается;
- дороговизна применения метода.

В составе битумного вяжущего полимер обычно занимает долю в 3 - 4 % массы и не превышает отмеренной дозировки. Как показано на рисунке 1, увеличивая концентрацию полимера свыше 4 % масса, непременно, приобретает непрерывную фазу полимера. Изображение вяжущих с содержаниями полимера 5% массы представлены на рисунке 1.

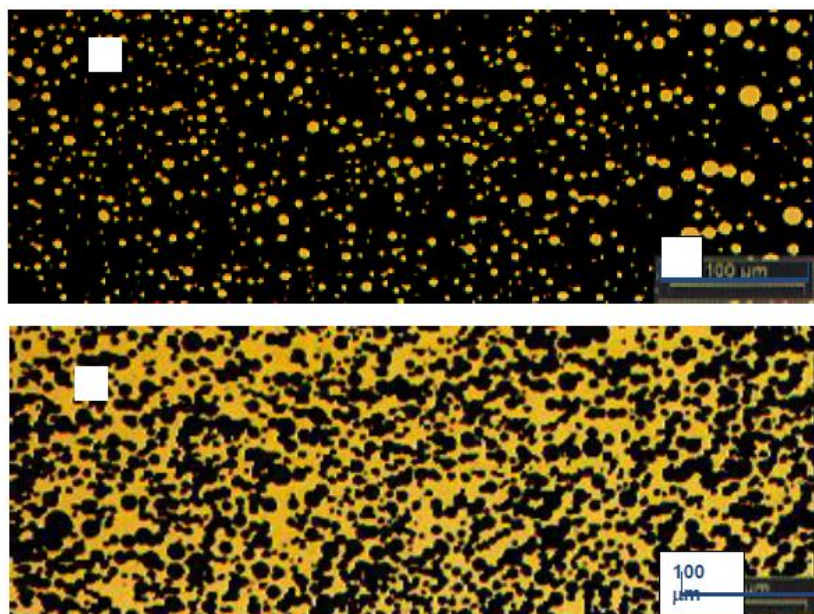


Рисунок 1–Структура ПБВ в зависимости от концентрации введенного полимера типа СБС

### 1.3 Свойства и технические требования, предъявляемые к ПБВ

От ПБВ требуется выполнение условий однородности и соответствия региональным нормам. В частности данные нормы касаются температуры и хрупкости, определяемых по методу Фрааса и термическому размягчению по методу «Кольцо и шар» [10].

Тип структуры битумов оказывает заметное влияние на характеристики ПБВ. В качестве исследования при переходах от исходного битума 2 типа (наименования БН) к 3 типу (наименования БНД) (в увеличенных от нормы количествах полимера) больше становится заметно, что структурированность ПБВ растёт с увеличением структурированности исходного материала вяжущего. При выдерживании состава при повышенных температурах он расслаивается на



составляющие его изначально три компонента, различных по плотностным характеристикам.

Физико-химические показатели для полимерно-битумных вяжущих разных марок приведены в таблице 4.

Таблица 4–Эксплуатационные характеристики ПБВ разных марок в соответствии с ГОСТ Р52056-20003

Наименование показателя	Норма для вяжущего марки						Метод испытания
	ПБВ 300	ПБВ 200	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 40	
1 Глубина проникания иглы, 0,1 мм, не менее, при температуре:							По ГОСТ 11501
25 °С	300	200	130	90	60	40	
0 °С	90	70	50	40	32	25	
2 Растяжимость, см, не менее, при температуре:							По ГОСТ 11505
25 °С	30	30	30	30	25	15	
0 °С	25	25	20	15	11	8	
3 Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	45	47	49	51	54	56	По ГОСТ 11506
4 Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	-40	-35	-30	-25	-20	-15	По ГОСТ 11507
5 Эластичность, %, не менее, при температуре:							
25 °С	85	85	85	85	80	80	
0 °С	75	75	75	75	70	70	
6 Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более (по абсолютной величине)	7	7	6	6	5	5	По ГОСТ 18180, ГОСТ 11506
7 Температура вспышки, °С, не ниже	220	220	220	220	230	230	По ГОСТ 4333
8 Сцепление с мрамором или песком	Выдерживает по контрольному образцу № 2						По ГОСТ 11508, метод А

Наименование показателя	Норма для вяжущего марки						Метод испытания
	ПБВ 300	ПБВ 200	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 40	
9 Однородность	Однородно						

В соответствии с условиями климата в зоне эксплуатации ПБВ, параметры температур хрупкого состояния и умягчения должны соответствовать региональным нормам для составов:

- температура хрупкого состояния по методике определения Фрааса должна равняться или быть ниже температурных значений наиболее холодных суток (СП 131.13330.2012) зоны эксплуатации покрывающего состава с обеспеченностью 0,98 для дорог I и II категорий движения, мостов и аэродромов, 0,92 – для дорог более низких категорий;

- температура состояния размягченности, должна быть выше или равна расчетной температурной границы сдвигоустойчивости асфальтобетонных составов, определенных формулой по Я.Н.Ковалеву, включающей параметры радиационного и теплового баланса на поверхностях покрытия при безветренной атмосфере и температуре воздуха наиболее теплого месяца (СП 131.13330.2012) зоны эксплуатации покрытия. Нормативные значения температуры размягчения для ПБВ, применяемые для дорог I и II категорий, мостов и аэродромов, должны быть выше на 2 °С.

Однородность приготовляемого состава полимерно-битумной композиции зависит главным образом от совместимости полимерных составляющих с битумным. Зависимость влияет таким образом, что при повышении совместимости полимера с составом из битума, повышается состояние дисперсности составной композиции, тем в большей степени однороден состав в объеме вещества. Пластификатор является наиболее значимым элементом для таких признаков, как гомогенность и работоспособность ПБВ. Данное утверждение подтверждается тем, что асфальтены или спиртобензольные смолы, образующие соответственно комплексы в битумах, увеличиваются в объеме веществ в 1,5-3 раза, то при равных условиях полимеры в 8-10 раз. В данном случае, необходимо применение пластификатора [5], для улучшения распределительных свойств (растворения) в битуме, а также для обеспечения лучшей работоспособности при несоответствующих нормам

пониженных и отрицательных температурных условиях. На рисунке 2 представлены стадии набухания полимера в битуме.

При интеграции в битум термоэластопластов не используя пластификатор, по данным многочисленных иностранных и отечественных исследований на данную тему.

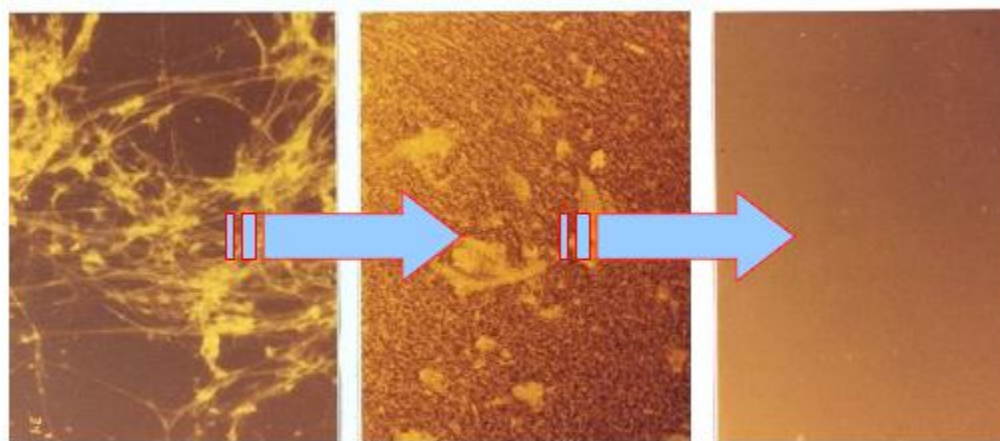


Рисунок 2– Стадии набухания полимера в битуме

Известно из многочисленных зарубежных, требуется минимальное содержание не ниже 5% полимера, не нарушая оптимальных свойств ПБВ. Данный метод неизбежно приведёт к трудностям в технологическом процессе при изготовлении асфальтобетонных смесей на асфальтобетонных заводах (АБЗ), из-за повышения вязкостного показателя получаемого вяжущего по отношению к получаемому битуму. При применяемых зарубежными коллегами остаточных битумах, открыта возможность повышения температуры изготовления смеси. Данные составы выдерживают 180-190 °С, отечественные окисленные битумы при температурном пороге в 160°С интенсивно стареют и очевидно не приспособлены для технологии с повышенными температурами.

Не нарушать требуемый технологией режим температуры в 160°С позволяет добавление пластификатора. Так же данная добавка существенно повышает эффективность вводимого полимера, т.е. получить ПБВ с требуемым комплексом свойств минимум при 2% масс полимера, а также исключить из необходимого комплекса оборудования коллоидную мельницу. Важно, что температурный предел начала деструкции полимеров типа СБС - 190°С.

Использование пластификатора приводит к дополнительному удорожанию процесса производства полимерных битумов. Все очевидные достоинства использования термоэластопластов типа СБС для усовершенствования битума.

Несмотря на все очевидные достоинства применения термоэластопластов типа СБС для модификации битума, мешает выполнить первоочередную задачу по замене рядовых, используемых отечественными дорожными службами составов (в частности рядовой битум марки БНД) [5], их высокая стоимость (порядка 160 тыс. рублей за тонну в ценах 2013 года).

## 1.4 Технология синтеза ПБВ

Полимерно-битумные вяжущие получают на асфальтобетонных заводах, оснащенных специальными установками. Полимерно-битумные вяжущие требуемого качества изготавливают перемешиванием вязких дорожных битумов с блоксополимерами типа СБС и ПАВ, а при необходимости с пластификаторами.

Реальное оборудование, его производительность и размещение определяются технико-экономическими показателями, обусловленными требуемым объемом ПБВ. Универсальная технологическая схема приготовления ПБВ приведена на рисунке 3.

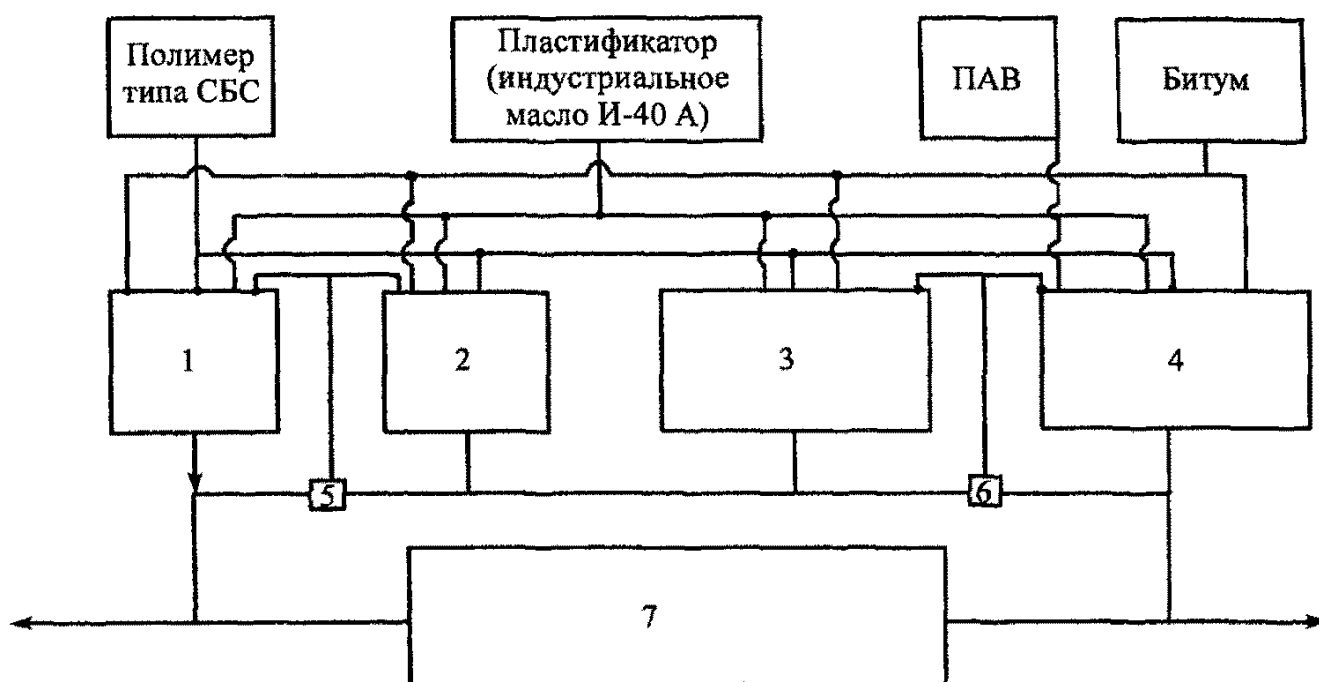


Рисунок 3– Технологическая схема приготовления полимерно-битумного вяжущего: 1 и 2 – емкости с мешалками для приготовления раствора полимера или битумосодержащего раствора полимера; 3 и 4 – емкости с мешалками для приготовления ПБВ; 5 и 6 – диспергаторы (марки Sifer); 7 – накопительная емкость с механической мешалкой

По такой схеме можно получать ПБВ с любым видом полимерной модифицирующей добавки. Универсальность заключается в том, что предусмотрена возможность якорного перемешивания как раствора, так и ПБВ. Это мероприятие распространено за рубежом для гарантированного получения однородного ПБВ во всем объеме емкости. Якорное перемешивание предполагает

полное опорожнение одной ёмкости, например 1, путём перекачки всего раствора в другую ёмкость, например 2, затем наоборот – из 2 в 1 и так до полной однородности. Кроме того, схема предполагает возможности приготовления ПБВ и раствора в любой ёмкости автономно и возможность не останавливать процесс при поломках. Все ёмкости должны быть снабжены механическими мешалками, в том числе ёмкость 7 для побудительного перемешивания, позволяющего избежать расслаивания ПБВ при необходимости длительного сверхнормативного хранения. Разработаны два способа приготовления ПБВ [2, 10]. По первому способу (одностадийному) все компоненты ПБВ, согласно установленному составу, перемешиваются в одной ёмкости. Если в состав ПБВ входит пластификатор, то его вводят в битум в первую очередь, перемешивают до однородного состояния, а затем при постоянном перемешивании порционно добавляют полимер в виде крошки или порошка. Если блоксополимер типа СБС не содержит ПАВ, то на последней стадии изготовления ПБВ в него вводят ПАВ и доводят смесь до однородного состояния.

По второму способу (двухстадийному) предварительно готовят раствор полимера (РП) в пластификаторе или битумосодержащий раствор полимера (БРП) в смеси пластификатора и битума той концентрации, которая была установлена при подборе состава ПБВ. Затем раствор вводят в обезвоженный и нагретый битум, после чего в конце процесса – ПАВ и перемешивают смесь до однородного состояния

На производственной базе ООО «Битумный завод» смонтирована установка по приготовлению ПБВ на основе полимеров типа СБС [18]. При получении ПБВ в качестве пластификаторов могут быть использованы смесь отработанных автомобильных смазочных масел (СОАМ) или индустриальное масло или гудрон. Технологическая схема приготовления ПБВ (рисунок 4) предусматривает получение вяжущих по одно- и двухстадийному способу.

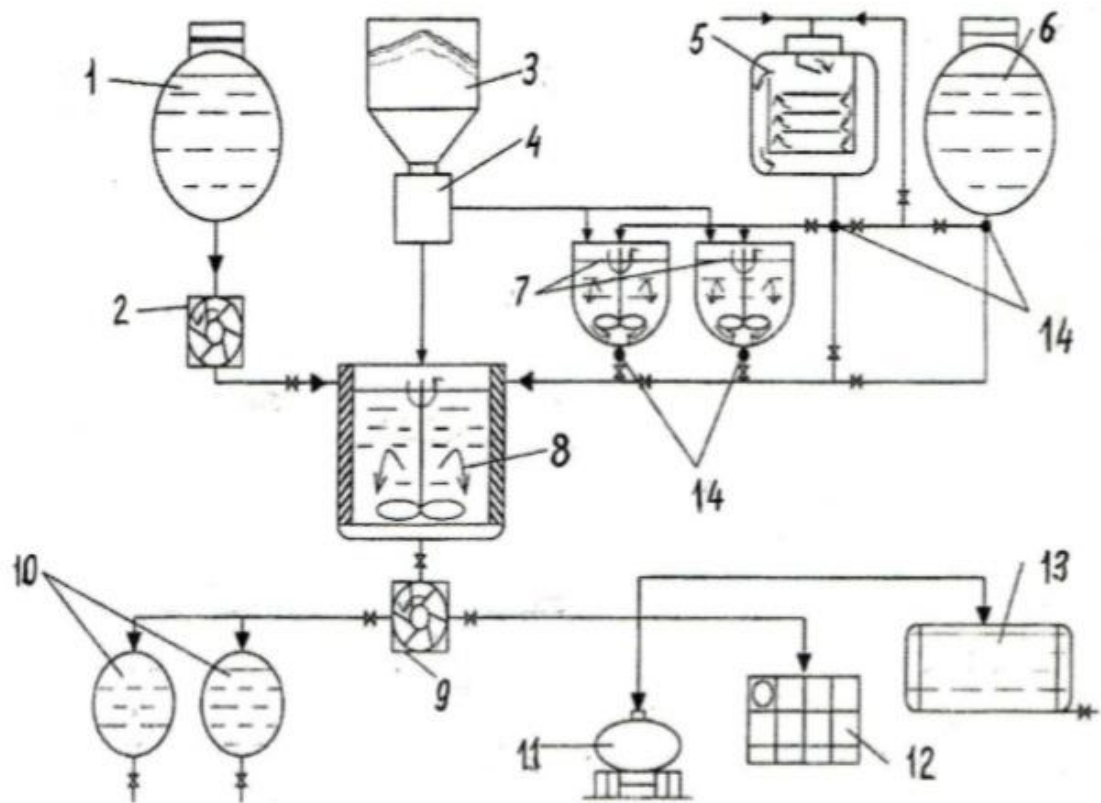


Рисунок 4– Технологическая схема получения ПБВ в смесителе с лопастной мешалкой: 1 – емкость для битума; 2 – битумная насосная станция; 3 – бункер для полимера; 5 – установка для подготовки СОАМ; 6 – емкость для пластификатора; 7 – емкости для приготовления раствора пластификатора с полимером; 8 – смеситель; 9 – насосная станция для перекачки ПБВ; 10 – емкости для хранения ПБВ; 11 – автобитумовоз; 12 – переносная тара; 13 – расходная емкость для ПБВ асфальтосмесительной установки; 14 – дозаторы

. В ёмкости 1 битум обезвоживается и нагревается до температуры 150 – 160 °С, затем насосом 2 перекачивается в смеситель 8. Полимер из бункера 3 через дозатор 4 подаётся в смеситель 8 или ёмкость 7 для приготовления раствора с пластификатором. В процессе приготовления раствора полимера с пластификатором происходит частичное набухание полимерной крошки в масляной среде при температуре окружающего воздуха или получении однородной массы при включенном подогреве (температура 140 – 160 °С). Ёмкость 7 снабжена механической мешалкой, которая включается при подогреве смеси и перед дозированием раствора в смеситель 8. При использовании в качестве пластификатора СОАМ необходимо произвести его обезвоживание и

отчистку от тяжёлых остатков. Для этого в технологическую схему включена установка 5 для подготовки СОАМ, в которую пластификатор поступает из автоцистерны или ёмкости для пластификатора 6. Обезвоженная и очищенная СОАМ подаётся в ёмкость 7 для приготовления раствора полимера или в смеситель 8.

Ёмкость смесителя теплоизолирована и снабжена подогревом, что позволяет сохранить стабильную температуру при перемешивании ПБВ. Циркуляция и перекачивание ПБВ производится насосом 9. Температура приготовления ПБВ составляет 140 – 160 °С, время перемешивания 2 ч. Готовое ПБВ поступает в ёмкости 10, в автобитумовоз 11, в переносную тару 12 или в расходную ёмкость 13 асфальтосмесительной установки.

### **1.5 Характеристика углеродных волокон и области применения**

Интерес к углеродным волокнам (УВ) обусловлен тем, что они обладают уникальным комплексом свойств: высоким модулем упругости, специфическими тепло-, электрофизическими и сорбционными свойствами[1]. По своей удельной прочности УВ в качестве армирующего материала успешно конкурируют с другими типами волокон, применяющимися при создании композиционных материалов.

УВ имеют диаметр 6-10 мкм, это тоньше человеческого волоса [4]. УВ представляют собой практически химически чистое вещество: на 99,9% состоят из одного элемента – углерода. В этом заключается их отличие от традиционных конструкционных материалов (например, стали и алюминия), которые всегда содержат модифицирующие примеси других химических элементов.

УВ имеют низкий коэффициент трения, высокую электропроводность и отрицательный коэффициент термического расширения (вдоль волокон). Они нестойки к окислению в воздушной среде. При контакте с водными растворами кислот и щелочей происходит электрохимическое окисление УВ. Однако, за исключением поверхностного окисления, УВ обладают высокой химической стойкостью к воздействию кислот и щелочей. По удельным показателям углеродные волокна превосходят все жаростойкие волокна [5]. Предел прочности высокомодульных УВ составляет 2,5- 3,5 ГПа, а модуль упругости равен 200-700 ГПа. Также известно [6], что УВ на основе ПАН обладают сорбционными свойствами.



УВ применяются в основном в качестве армирующих элементов композиционных материалов с различными типами матриц – терморезактивными и термопластичными полимерами, керамическими, металлическими, углеродными и т.д.

Композиционные материалы (КМ) - это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств этих компонентов. В углеродных композиционных материалах (УКМ) наполнителем являются углеродные волокна. УКМ используются в различных отраслях промышленности [7].

Ракетная техника, космонавтика, авиастроение, ядерная энергетика, химическое машиностроение, автотранспорт, судостроение, электроника и многие другие отрасли промышленности нуждаются в материалах, обладающих высокой прочностью, жаростойкостью, жаропрочностью и термостойкостью (хорошим сопротивлением распространению трещин), малой плотностью, регулируемые в широких пределах показателями тепло- и электропроводности, специальными оптическими и магнитными характеристиками и др. Многие из существующих промышленных материалов уже не могут удовлетворить эти запросы.

УВ получают путем высокотемпературных превращений без доступа воздуха (процесс пиролиза) из полимерных волокон – предшественников (прекурсором), дающих наибольший выход углеродного остатка при пиролизе. Их структурно-химические особенности полностью определяют применяемую технологию.

В производственном процессе прежде всего изготавливают исходные волокна, которые затем нагревают в воздушной среде до температуры 200–300°C (после этого они становятся черными). Этот процесс для ПАН-волокон называется окислением (стабилизацией на воздухе), а для пековых волокон – обработкой для придания неплавкости. В ходе этого процесса происходит частичное окисление материала. Затем окисленные волокна подвергают высокотемпературному прогреву, процесс которого в зависимости от режима может привести к карбонизации или графитизации волокон; данный процесс проводят в среде азота при температуре 1000-1500°C (оптимально 1200-1400°C для получения УВ волокна с высокими прочностью и удлинением). Высокомодульные УВ получают при более высокой температуре – около 2500°C.

В процессе окисления происходит изменение физико-химических свойств волокна. Прочность и удлинение уменьшаются; происходит усадка волокна по

длине на 13 – 20%, диаметр его уменьшается на 45%. Плотность волокна возрастает, а также из-за наличия химически связанного кислорода повышается гигроскопичность [2].

Производственный процесс заканчивается поверхностной обработкой, во время которой поверхность волокон модифицируется строго контролируемым химическим окислением, что улучшает адгезию к полимерам, используемым при создании композиционных материалов.

На последней стадии поверхность волокон подвергают аппретированию или шлихтованию.

Окисление в воздушной среде придает волокнам огнестойкость за счет частичного дегидрирования, межмолекулярного сшивания и других процессов. При этом повышается стойкость волокон к плавлению при нагревании и сдерживается чрезмерное удаление атомов углерода.

В процессе карбонизации по мере роста температуры происходит газификация и удаление всех атомов органического полимера, за исключением атомов углерода. Образовавшиеся УВ состоят из полициклических ароматических фрагментов, имеющих плоскую шестичленную сотовую структуру.

Примесные частицы сильно влияют на прочность при растяжении УВ. Поэтому на всех этапах производства следует предотвращать возможность образования неорганических примесных включений, появление и развитие пор и других дефектов. Совершенно очевидно, что благодаря своим уникальным свойствам (высокая прочность, сверхпроводимость, капиллярные, оптические, магнитные свойства и т.д.) углеродные нанотрубки могут найти применение в огромном количестве областей.

На сегодняшний день углеродные трубки применяются в разработках нового поколения приборов, имеющих молекулярные размеры, новых полимерных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, обсуждаются проблемы создания на основе трубок контейнеров для хранения водорода, применение в медицине, так как нанотрубки диаметром до 100 нм могут служить для транспортировки лекарственных препаратов непосредственно к месту их применения, например, в опухоли, и т. д. Ученые уже изучили потенциал формирования систем фильтрации воды, основанных на углеродных нанотрубках, которые могут удалять мышьяк, фториды, тяжелые металлы и токсичные органические вещества. Перечень областей применения приведен в таблице 5.

Таблица 5– Различные области промышленного использования УНТ

Отрасль промышленности	Виды продукции на базе УНТ
Медицина	Средства для диагностики, доставки лекарств и хирургии, импланты
Химическая промышленность	Катализаторы для промышленного химического синтеза
Инструменты	Актуаторы для атомно-силовой микроскопии
Автоэмиссионные устройства	Дисплеи, лампы, рентгеновские сканеры
Мембраны	Очистка воздуха, воды и растворов от примесей
Полимерные композиты	Материал для транспорта и аэрокосмической промышленности
Сенсоры	Медицинские, химические сенсоры, промышленные детекторы газов, а также сенсоры и детекторы для радиообнаружения

### 1.6 Характеристика углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки – это разновидность углеродных наноструктур, представляющие собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена. На рисунке 5 приведена классификация углеродных нанотрубок.

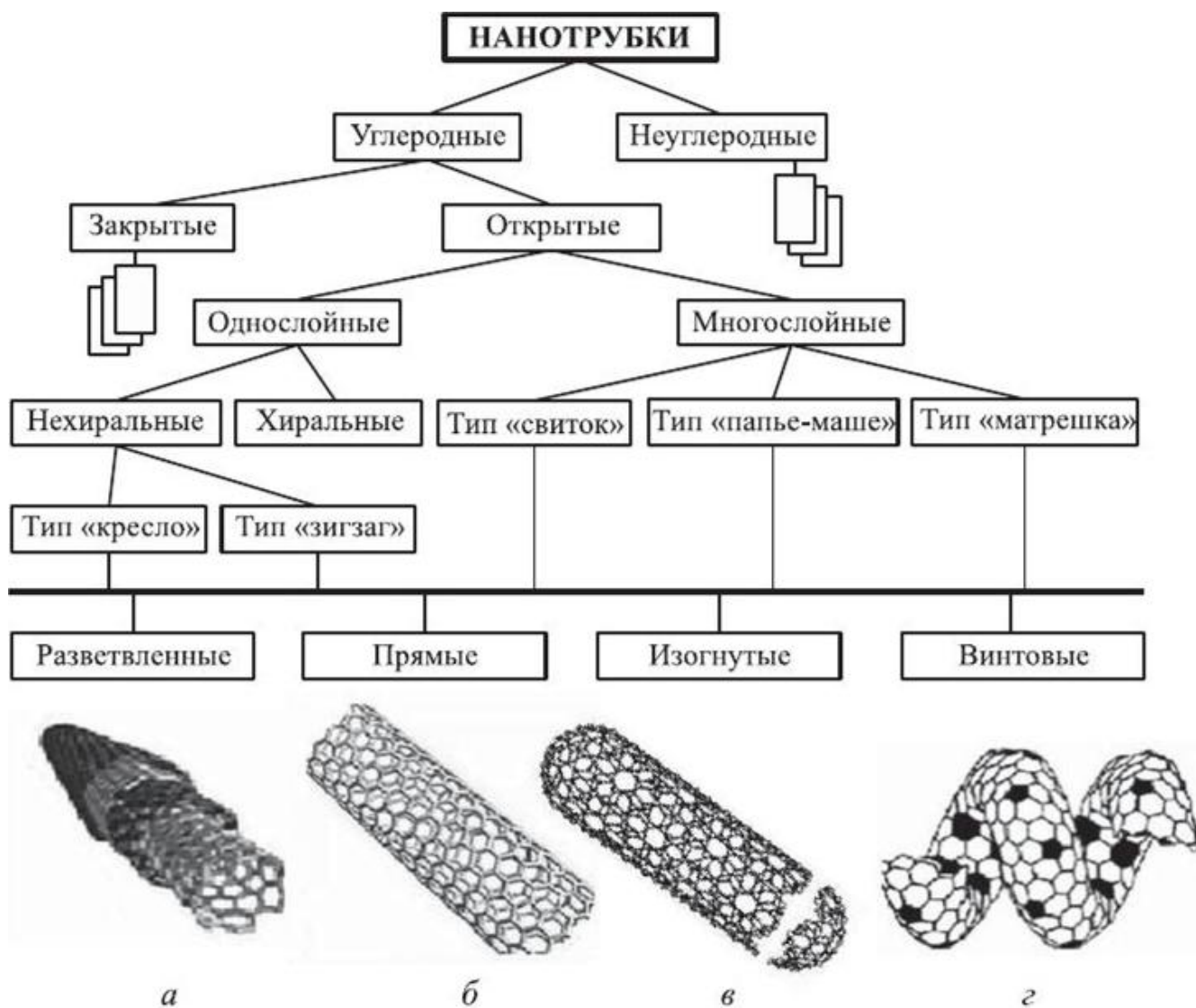


Рисунок 5–Классификация углеродных нанотрубок

«Правильная» нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость моноатомной толщины, то есть бесшовную поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода [9] (рисунок б).

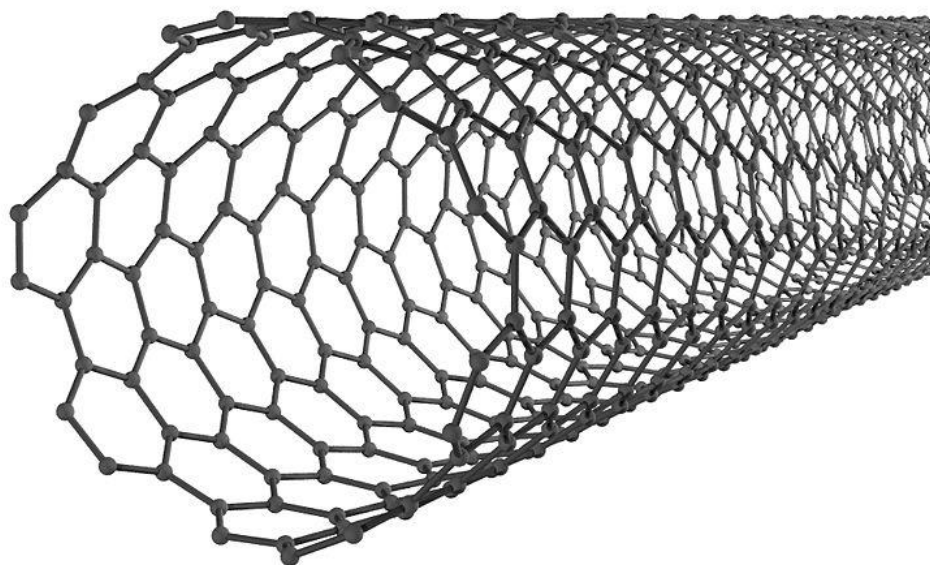


Рисунок 6– Идеализированная модель углеродной нанотрубки

Тип строения и структура нанотрубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(n, m)$ , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. По значению параметров  $(n, m)$  различают (рисунок 7):

- хиральные нанотрубки;
- «кресло» или «зубчатые» (armchair)  $n=m$ ;
- зигзагообразные (zigzag)  $m=0$  или  $n=0$  [4].

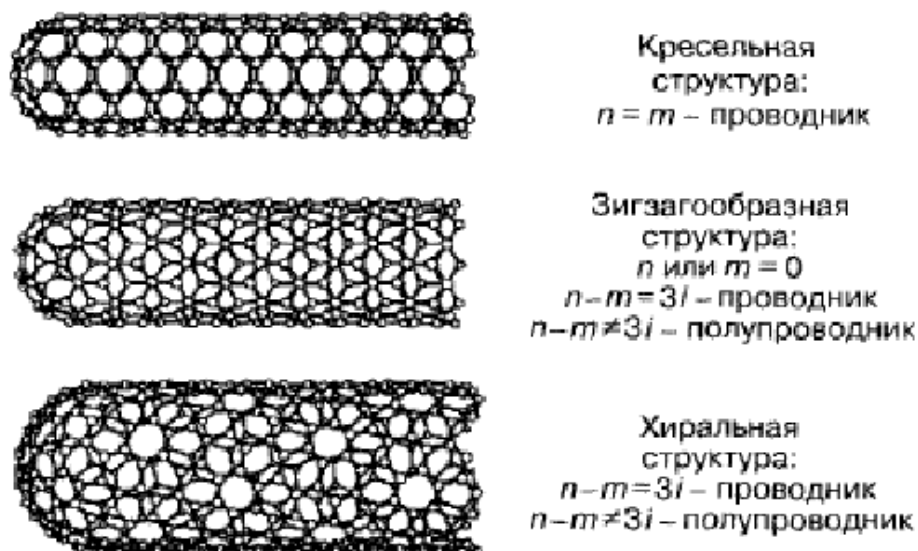


Рисунок 7– Углеродные нанотрубки различной хиральности

Углеродные нанотрубки могут быть однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными). Однослойные трубки приближены к молекулам, многослойные – к углеродным волокнам. Отдельную трубку принято рассматривать как одномерный, а сросток трубок как двумерный кристалл.

### 1.7 Свойства углеродных нанотрубок

Результаты уже первых исследований углеродных нанотрубок показали их необычные свойства. УНТ обладают уникальными физическими свойствами: механическими, оптическими, термическими, электрическими. Так, предел прочности на разрыв на порядок выше чем у высокопрочной стали, теплопроводность – в 2 раза выше, чем у алмаза, электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди.

При плотности в шесть раз меньшей, чем у стали, углеродные нанотрубки в 50...100 раз прочнее ее. Модуль Юнга нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. УНТ не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению жесткие резиновые трубки. Благодаря малой дефектности полициклической структуры в слоях нанотрубок и способности к деформациям гексагональных углеродных циклов нанотрубки при высокой жесткости на растяжение обладают высокой деформируемостью при изгибе. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», не «ломаются», а перестраиваются.

Одно из уникальных свойств углеродных нанотрубок, открывающих широкие возможности для разнообразных применений, связано со взаимной зависимостью

механических и электронных характеристик УНТ. Вольтамперная характеристика (ВАХ) углеродных нанотрубок изменяется под воздействием механической нагрузки. Это свойство может быть положено в основу действия различных устройств, преобразующих механическое усилие в электрический сигнал и обратно.

Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. Оказалось, что жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м. Поэтому для ввода каких-либо веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, например, для ввода в канал нанотрубки некоторых металлов используют концентрированную азотную кислоту, поверхностное натяжение которой невелико (43 мН/м) [19]. Наряду с металлами, углеродные нанотрубки могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет большое практическое значение, ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Ещё одно достоинство нанотрубок связано с холодной эмиссией электронов, которая возникает при приложении вдоль оси трубки электрического поля. Напряжённость поля в окрестности верхней части в сотни раз превышает ту, что существует в объёме. Это приводит к аномально высоким значениям тока эмиссии при сравнительно низком внешнем напряжении и позволяет использовать нанотрубные макроскопические системы в качестве холодных эмиссионных катодов.

## **1.8 Методы получения углеродных нанотрубок**

Для синтеза УНТ в настоящее время используют несколько методов.

### **1.8.1 Каталитический метод (cvd - chemical vapor deposition)**

Каталитический метод основан на использовании процесса разложения углеводородов (ацетилена, метана и др.) в присутствии катализаторов. Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок (Ni, Co, Cu, Fe), заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку длиной 60 см, внутренним диаметром 4 мм (рисунок 8). Кварцевая трубка помещается в печь, в которой поддерживается температура 700-1000 °С.

Смесь ацетилена  $C_2H_2$  и азота  $N_2$  в соотношении 1:10 прокачивается через трубку в течение нескольких часов. В результате каталитического распада ацетилена получается несколько типов углеродных структур: аморфный слой углерода на поверхности катализатора; нити аморфного углерода; металлические частицы, заключенные в оболочку из графитовых слоев и нанотрубки. Выход нанотрубок зависит от типа катализатора. Например, при использовании  $Co$  он значительно выше, чем при использовании  $Fe$ .

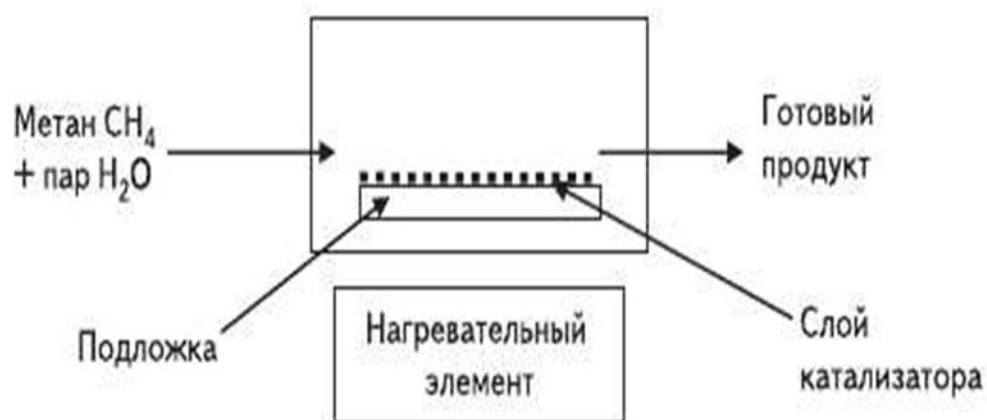


Рисунок 8– Установка для получения углеродных нанотрубок методом CVD.

Отличительной особенностью данного метода синтеза является широкое разнообразие модификаций и высокое качество получаемых нанотрубок. Кроме однослойных и многослойных трубок различного диаметра наблюдались многослойные нанотрубки, имеющие от 8 до 10 графитовых слоев, с внутренним диаметром 3-10 нм, внешним диаметром 15-25 нм и длиной до 30 мкм. Наряду с прямыми нанотрубками присутствует около 10 % спиральных трубок различного радиуса и шага спирали. Наименьший радиус спирали составляет  $\sim 8$  нм. Существенные достижения в технологии получения нанотрубок связаны с использованием процесса каталитического пиролиза жидких углеводородов, известного также, как CVD-метод. Важным достоинством этого метода является возможность организации непрерывного процесса получения УНТ, а также и то, что этот метод обладает большими возможностями по выбору вида углеводорода и материала катализаторов [4]. CVD-метод УНТ заключается в разложении



углеводородов до углерода и последующего синтеза углеродных наноструктур на различных носителях (подложках) с использованием разных катализаторов. Одним из самых распространенных является гель-золь. Катализаторы при выращивании УНТ играют одну из самых важных ролей. От катализатора напрямую зависит рост УНТ, количество получаемых УНТ, скорость выращивания, получаемая структура нанотрубок и др. Первые нанотрубки производились в дуговом разряде. На сегодняшний день широко используются так называемые CVD-методы (Chemical Vapor Deposition), в частности, каталитический пиролиз углеродсодержащих материалов и другие способы

. Для установки «CVDomna» стандартным базовым катализатором является гель-золь никелевый катализатор. Были проведены исследования с использованием гель-золя никелевого катализатора, но с разными подложками, так как материал подложки влияет на результат роста УНТ.

Для получения данного катализатора необходим дихлорид никеля – порошок зеленого цвета с маркировкой ЧДА и раствор аммиака. Было выбраны 2 варианта соотношения: 1) на одну часть раствора дихлорида никеля приходится две части аммиачного раствора; 2) на две части дихлорида никеля приходится одна часть аммиачного раствора. В качестве подложки был выбран никель (никелевая подложка).

В первом случае на подложке ничего не образовалось (нанотрубки не выросли), во втором случае, на подложке наблюдалась черная сажа, в которой предположительно могли находиться нанотрубки. Для того, чтобы определить наличие УНТ в получившейся саже, было необходимо соответствующим образом приготовить материал для исследования методом атомно-силовой микроскопии. Сажа была разбавлена пропанолом и затем помещена в кювету ультразвукового стерилизатора, с помощью которого сажа разбивалась до состояния мелкодисперсного порошка. Далее кювета помещается в высокоскоростную микроцентрифугу, после чего был получен необходимый мелкодисперсный порошок равномерно распределенный по всему объему пропанола для исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ). Капля спирта с сажой наносилась на поликоровую подложку и испарялась, после чего производилось сканирование образцом на ACM SolverPro в полуконтактном режиме.

Далее, не изменяя катализатор мы заменили подложку на алюминиевую, условия эксперимента оставив прежними (стандартными для установки «CVDomna»).

После проведения технологического процесса роста УНТ на установке «CVDomna» на подложке образовалось большое количество сажи, однако необходимо отметить, что сама подложка деформировалась от температурного воздействия в реакторе установки. Повторив алгоритм действий, описанный выше, полученный материал был отсканирован на ACM SolverPro. Сканирование показало наличие УНТ, выращенных с помощью гель-золь никелевого катализатора на алюминиевой подложке. Не изменяя технологии роста УНТ на установке «CVDomna» с гель-золь никелевым катализатором, мы заменили используемую подложку на подложку из нержавеющей стали. После поднятия крышки реактора установки для роста УНТ на подложке наблюдалась образовавшаяся сажа. Далее на ACM SolverPro сканировался полученный материал, с целью определения наличия УНТ в нем. Было установлено, что в саже также имеются углеродные нанотрубки.

Преимущество использования данных подложек по сравнению с кремневой состоит в том, что алюминий и нержавеющая сталь являются более дешевыми и доступными материалами. Далее, не изменяя технологического процесса роста УНТ и кремневой подложки мы варьировали катализаторы роста.

Никель-хромовый катализатор – таблетированный прессованный продукт. Катализатор восстановленный и пассивированный. Массовая доля никеля в пересчете на сухое вещество не менее 48 %, массовая доля оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не менее 27 %. Катализатор представляет собой оксиды никеля и хрома с добавкой графита, спрессованный в таблетки. Катализатор пирофорен и поэтому его выпускают в пассивированном виде, т.е. активная его поверхность покрыта пленкой оксидов никеля. При попадании на катализатор горячих газов в атмосфере воздуха последний загорается.

Большой проблемой в процессе получения нанотрубок является управление процессом их роста. Обычно при синтезе образуются одно- и многослойные нанотрубки и аморфный углерод. Причем нанотрубки, как правило, собраны в пучки.

### 1.8.2 Метод лазерного испарения

При использовании этого метода происходит испарение образца графита с помощью мощного лазерного импульса в парах инертного газа аргона (рисунок 9). Образец заключен в прочную кварцевую трубку, которая дополнительно подвергается нагреву в муфельной печи до температуры 1200 °С.

Внутри трубки за пределами горячей области находится охлаждаемый водой медный коллектор, на котором и происходит осаждение растущих нанотрубок. В качестве катализатора на поверхность мишени наносят некоторое количество кобальта и никеля. Атомы углерода, выбрасываемые внутрь кварцевой трубки после каждой вспышки лазера, подхватываются потоком инертного газа и переносятся к медному коллектору, на котором и происходит окончательное образование нанотрубок. Средний диаметр нанотрубок, получаемых этим методом, около 10–20 нм, а длина не превышает 100 микрон.

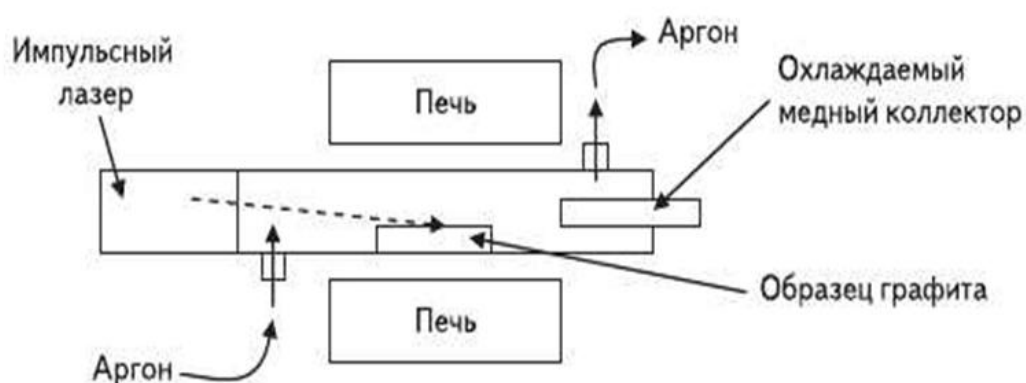


Рисунок 9– Схема установки для получения нанотрубок методом лазерного испарения

### 1.8.3 Электродуговой метод

В настоящее время наиболее распространённым является метод термического распыления графитовых электродов высокой чистоты в плазме дугового разряда. Процесс образования нанотрубок осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 торр (рисунок 10). При горении плазмы гелия происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором присутствуют нанотрубки углерода

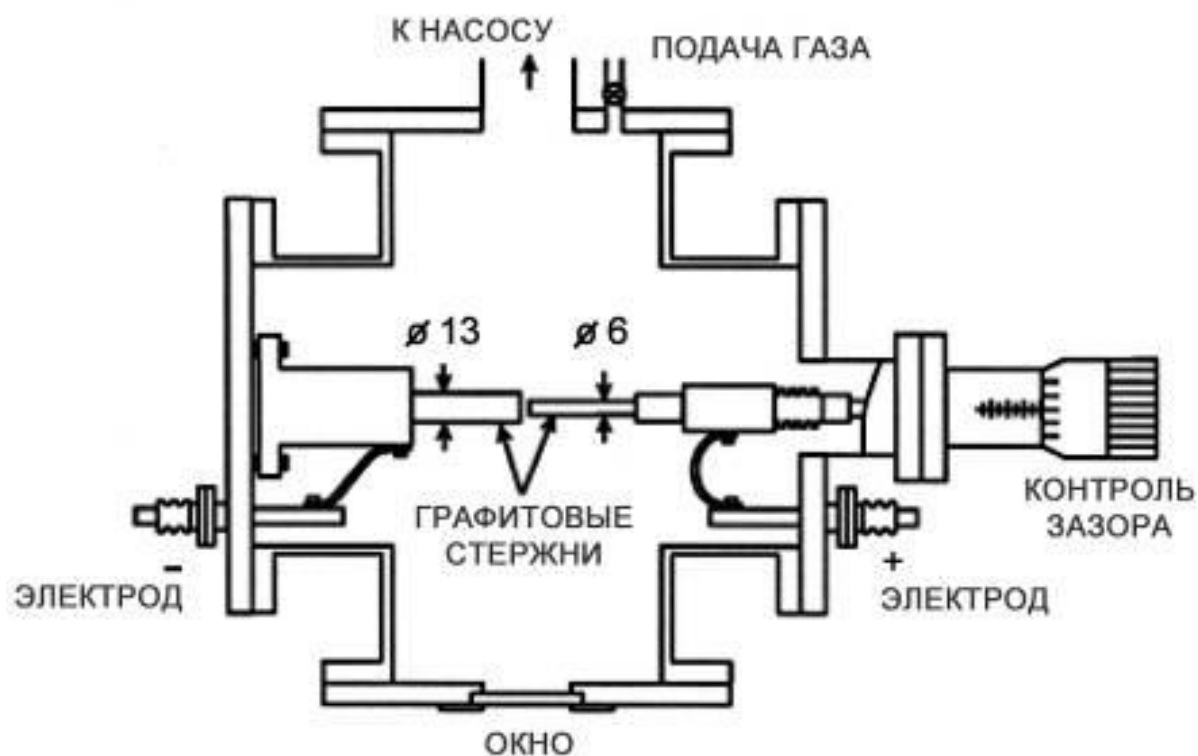


Рисунок 10–Установка электродугового испарения для получения углеродных нанотрубок

Анод представляет собой графитовый стержень диаметром  $\sim 6$  мм, диаметр графитового катода  $\sim 9$  мм. Т.к. в процессе электродугового испарения происходит распыление анода, то анод длиннее катода. В дуговом разряде между анодом катодом поддерживается напряжение 20-25 В, постоянный ток дуги обычно выбирается в диапазоне 50 – 100 А. При расстоянии между катодом и анодом 1 мм загорается электрическая дуга с образованием плазмы гелия в межэлектродной области. Температура плазмы гелия достигает  $\sim 4000$  К. В результате происходит распыление анодного графитового стержня со скоростью несколько миллиметров в секунду. Продукты распыления осаждаются на катоде и

ни стенках камеры и виде фуллереновой сажи с нанотрубками. Как показывают наблюдения, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, образующиеся многослойные нанотрубки длиной до 40 мкм осаждаются на катоде перпендикулярно его плоской поверхности и собраны в цилиндрические пучки и нити диаметром ~ 50 мкм. Эти пучки и нити регулярным образом покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру, пространство между пучками заполнено смесью неупорядоченных наночастиц, также содержащей нанотрубки. В оптимальных условиях выход нанотрубок из прикатодной сажи достигает 60 %.

Этот метод заключается в том, что нанотрубки получают, зажигая дугу между двумя графитовыми электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 мм. Электроды погружены в атмосферу гелия под давлением порядка 500 Торр. Напряжение зажигания разряда составляет величину порядка 20–25 В. Нанотрубки осаждаются на отрицательном электроде, при этом положительный электрод покрывают частицами катализатора.

В качестве катализаторов в зависимости от вида техпроцесса могут использоваться не только кобальт или никель, но также железо, молибден, золото, иттрий и многие другие металлы. Общепринято представление о том, что частицы катализатора служат зародышами образования нанотрубок, но относительно конкретного механизма воздействия частиц катализатора единого мнения нет. Согласно одной из гипотез, атомы катализатора, подобно скутеру, оббегают растущую нанотрубку по диаметру и способствуют присоединению к ней новых атомов углерода слой за слоем.

Следует отметить, что без катализатора также возможно образование нанотрубок, но они в большинстве случаев получаются многослойными (то есть вложенными одна в другую). В любом случае, в процессе синтеза обычно получается смесь нанотрубок разных типов и в различных пропорциях, которую нужно дополнительно разделять для получения заданного типа нанотрубок в чистом виде

## **1.9 Электронная микроскопия**

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) представляет собой источник электронов; систему их фокусировки в тонкий пучок; оборудование для развертки пучка в растр; набор соответствующих устройств, необходимых для регистрации электронов, излучаемых образцом; монитор для вывода изображения на экран.

Рентгеновский спектрометр в составе установки является дополнительным оборудованием, которое может использоваться для анализа и получения карты распределения элементов.

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ...50 кэВ) на поверхности образца. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый или которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно.

РЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобрать и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур. На рисунке 4 показана схема растрового электронного микроскопа, оснащенного детектором рентгеновских лучей – микрозондом.

Отраженные электроны (ОЭ) – это электроны пучка, отраженные от образца упругим рассеиванием. В зависимости от конфигурации детектора они могут отображать либо композицию (состав) образца, либо его топографию (рельеф поверхности).

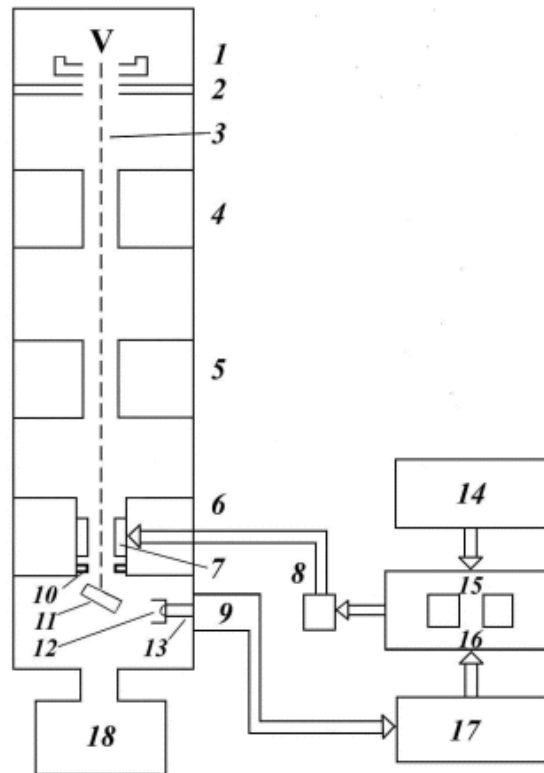


Рисунок 11– Схема растрового электронного шроскопа 1 — катод“, 2 — анод; 3 — электронный луч; 4 — конденсорная линза, 5 — конденсорная линза II; 6 — последняя (конечная) конденсорная линза; 7 — отклоняющие катушки; 8 — блок регулирования увеличения; 9 — фотоумножитель; 10 — апертурная диафрагма; 11 — образец; 12 — синтиллиатор, 13 — световод; 14 — отклоняющие устройства; 15 — устройство для наблюдения; 16 — съемка; 17 — усилитель сигнала; 18 — вакуумная система.

В композиционном режиме ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером ( $Z$ ) облучаемой в данный момент электронным пучком области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце.

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется, когда электрон пучка выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского

излучения. Детектирование спектра характеристического рентгеновского излучения позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце. Изображения в рентгеновских лучах или «карты», позволяют увидеть распределение определенного элемента на поверхности образца.

Для изучения образцов микроскоп может работать в нескольких режимах:

– в режиме сбора истинно вторичных электронов (SEI);

– в режиме сбора вторичных электронов (SE), дающие топографическое изображение поверхности образца (ТОПО);

– в режиме сбора обратно – рассеянных (отраженных) электронов (BSE), дающие информацию о распределении элементов поверхности по среднему атомному номеру макрокомпонентов (COMPO), с помощью данного режима можно определять минеральный состав и химическую неоднородность поверхности образца.

Элементный анализ в аналитическом растровом микроскопе чаще всего проводят с помощью метода рентгеновского микроанализа. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома.

### **1.10 Функционализация УНТ**

Современные методы производства УНТ часто приводят к получению структур, которые имеют различные геометрические характеристики и морфологические признаки, а также являются физически и/или химически переплетенными. Физическая запутанность УНТ определяется тем, что отдельные нанотрубки могут находиться в переплетенном состоянии, быть вплетены, или образовывать петли вокруг других нанотрубок. По мере роста могут также происходить "химические" переплетения, которые объясняются Ван-дер-Ваальсовым притяжением поверхностей нанотрубок, их прилипанием, или самопроизвольной агрегацией. Например, однослойные УНТ, как правило,



связываются в пучки, способствующие минимизации поверхностной энергии отдельных трубок [13]. Применение сильно переплетенных УНТ способствует лишь незначительному улучшению показателей свойств. Агломераты являются основным препятствием для масштабного применения УНТ. Они не обеспечивают образование, в объеме упрочняемого материала, трехмерного каркаса, который способен эффективно сопротивляться механической нагрузке. В большинстве случаев [13] агломерация УНТ приводит к полной потере всех полезных свойств, а в некоторых случаях к ухудшению свойств конечных композиционных материалов. Разделение связанных нанотрубок является важнейшей задачей, успех решения которой определяет принципиальную возможность использования УНТ как армирующий элемент.

Углеродные нанотрубки характеризуются притяжением друг к другу за счет Ван-Дер-Ваальсовых сил, что существенно усложняет их диспергирование. Молекулярные силы между УНТ влияют на их изгибность и поверхностное искривление [13]. Изогнутый лист графита, такой как стенка УНТ, напрягает двойные связи, приводящие к  $sp^2/sp^3$  орбитальной гибридизации. Двойные связи имеют частично одинарный характер, и, следовательно, связи частично ненасыщенны. Это явление объясняет явное притяжение между УНТ.

Запутанные агрегаты могут быть с трудом разделены без повреждения внешних слоев, при некоторых способах диспергации возможно даже их частичное разрушение. Чем длиннее углеродная нанотрубка, тем более она подвержена разрушению [14]. Существует два различных подхода к получению дисперсии с равномерно распределенными нанотрубками: механический и химический.

Механические методы получения дисперсии, например ультразвуковое воздействие, отделяют УНТ друг от друга, но могут также во время обработки дробить их на части, тем самым уменьшая величину отношения длины к диаметру. Химические методы подразумевают использование ПАВ или функционализацию (присоединение функциональных групп к внешним стенкам или концам углеродных нанотрубок) для изменения поверхностной энергии УНТ. Это позволяет улучшать смачивание поверхности нанотрубки или снижать их способность к слипанию, уменьшая тенденцию к агломерации.

Однако стоит отметить, что агрессивная химическая функционализация, такая как использование чистых кислот, при

высоких температурах, может приводить к полному химическому разрушению УНТ, поэтому следует строго контролировать время воздействия.

Функционализация представляет собой процесс окисления, в результате которого на поверхности УНТ возникают функциональные группы, способные образовывать ковалентные связи с полимерной матрицей (рисунок 12)

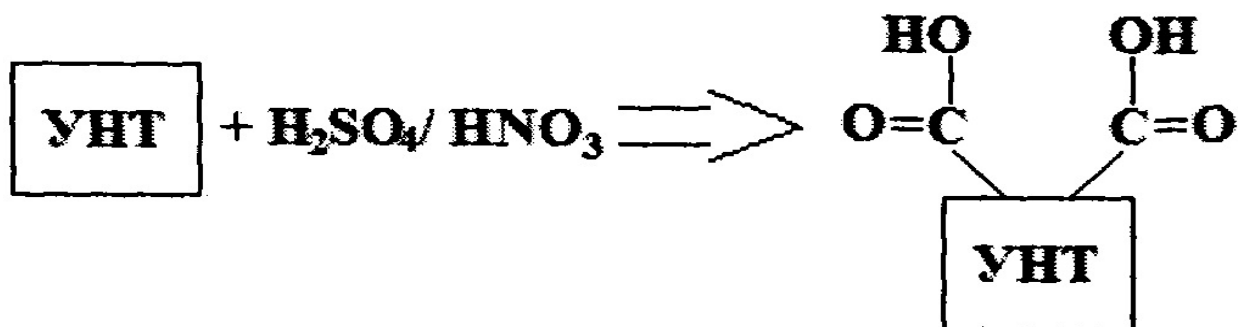


Рисунок 12– Схема формирования на поверхности УНТ серосодержащих функциональных групп при окислении смесью HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Степень функционализации может быть выражена отношением углеродных атомов, связанных с функциональными группами, к общему числу атомов углерода в функционализированных УНТ.

В зависимости от вида функционализации на поверхности УНТ могут быть различные функциональные группы: гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные (рисунок 13) [12].

Функционализация позволяет разделить спутанные УНТ и даже сростки ОУНТ, что способствует переходу трубок в водные или органические растворы. Она играет важную роль при получении композитов, поскольку обеспечивает более сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и таким образом улучшает механические свойства материала [33].

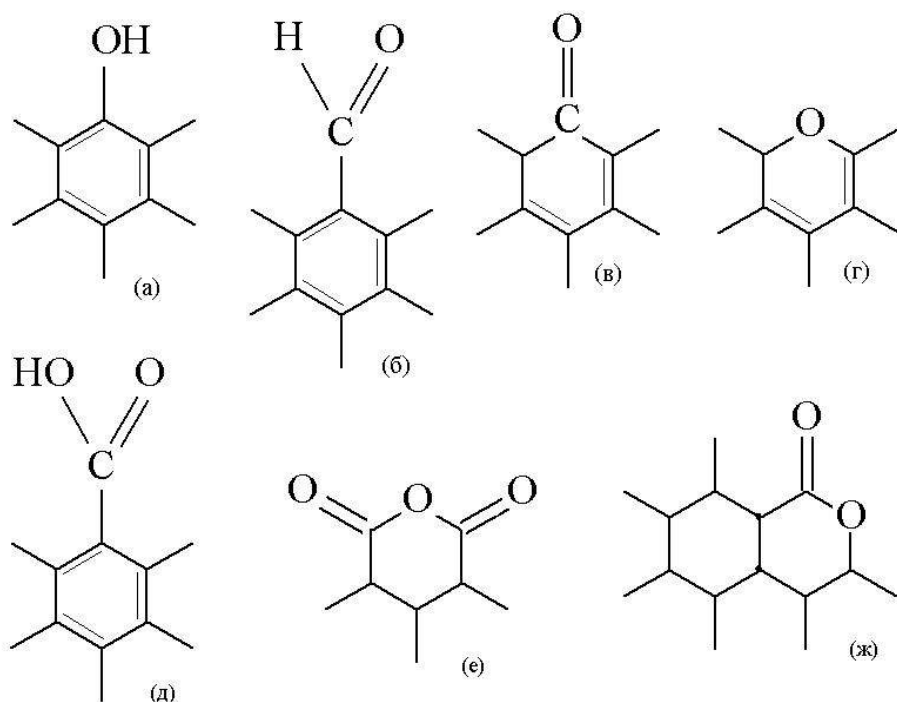


Рисунок 13– Типы функциональных групп, формирующиеся при окислении углеродных нанотрубок: а) гидроксильная (фенольная); б) альдегидная; в) кетонная; г)эфирная; д) карбоксильная; е) ангидридная; ж) лактонная.

### **1.11Предпосылки к наномодифицированию полимерных-битумных вяжущих**

В состав современных битумов входит от 10 до 25 % асвальтенов, в зависимости от структуры битума [16-17]. Как следует из вышесказанного, нефтяной, дорожный вид битума содержит внушительное количество наноразмерных сегментов. Однако, современные отечественные предприятия не развивают нужного уровня производства, для полноты и стабильности использования данного бонуса, что является одной из основных проблем. Исходя из этого, продукт нынешних дорожно-строительных материалов с органической вяжущей в основе состоит из модифицирующих добавок, специальных заполнителей, поликомпонентных систем, включающих в себя различные вяжущие, микроволокон, а в последнее время еще и наноразмерных объектов – одно-и многостенных УНТ, технического углерода (ТУ).

Разрушение составных частей нанотрубок, чаще всего, есть главная задача при наномодифицировании. Максимальный эффект от добавления в состав битума наномодификантов может дать только равномерное и полное смешивание и распределение по всему объёму. Удельная поверхность УНТ порой достигает

1000 м<sup>2</sup>/г. Их полное равномерное распределение в материале необходимо для задействования огромной удельной поверхности и поверхностной энергии.

По теории Ван-дер-Ваальса, межмолекулярное взаимодействие связано с электрической составляющей энергии. В соответствии данной природой взаимодействия, сами УНТ принимаются заряженными молекулами-диполями [16]. У каждого производителя свои характеристики нанотрубок (диаметр, длина, количество слоев, дефектность поверхности, количество примесей, наличие функционализации и др.). Исходя из этого, количество УНТ в материале, обеспечивающее максимальную прочность нанокompозита, подбирается в индивидуальном порядке для каждого конкретного вида наночастиц. До отметки необходимой концентрации, будут равномерно возрастать прочностные характеристики. Если превысить необходимую концентрацию молекулярные силы притяжения возобладают над отталкивающей силой, а это, в свою очередь, приведет к образованию агломератов. Наличие агрегатов в композите приводит к ухудшению показателей качества [16,17]

Руководствуясь теоретическими выводами, коллектив авторов [16] предположил, что улучшить свойства битума можно посредством интеграции УНТ. Исследователи считают, что это происходит за счет наличия в битуме ароматических соединений с системой  $\delta$ -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 формировании асфальтовяжущего и асфальтобетона с улучшенными свойствами [16].

Подтверждением выдвинутых теоретических предположений [16] стал ряд практических исследований [16-18], направленных на модифицирование органических вяжущих. Так, например, исследования [16-18] 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 [14]. Так частицы ТУ, имеющие структуру с псевдографитовыми кристаллами углерода и аморфным (неорганизованным) углеродом, объединяются в цепочки, а так же составляют не однослойные, разветвленные параграфитовые структуры.

Поверхностный слой и его свойства способствуют высокой химической активности ТУ. В работах [15-18] рассмотрен метод, суть которого заключается в использовании некондиционного ТУ в качестве модифицирующей добавки к дорожным битумам, структурообразующей добавки к нефтяным гудронам и жидким остаточным битумам, а также, как наполнителя для органоминеральных композиций [15]. В работе [19] исследовано влияние наноглины на свойства полимерно модифицированного битума (РМВ). Результаты исследования показали, что реологические свойства системы «наноглина – модифицированный битум» зависят от процента наноглины. Морфологические исследования показали, что диспергированные полимерные частицы существовали в непрерывной фазе битума и добавление наноглины, не изменило размер частиц полимера [19].

Таким образом, в соответствии с работами [16 -19], 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 продлевать их жизненный цикл с увеличением прочностных показателей [17].

Одному из таких модификаторов [17] для асфальтобетона на основе органики, присущи следующие качества: содержание битумов, мазутов, а также диспергированных в нем УНТ, ТУ и органоглины. Данный модификатор позволяет сделать битум более износостойким.

Комбинируя в разном соотношении наночастицы и органические молекулы, можно получить новые материалы с единичными (подходящими для определённых условий) характеристиками. При внедрении наночастиц, на успешный результат влияет не только вид и дозировка, но и технологические параметры модификации.

Выбор и разработка теоретической модели модификации битумов и асфальтобетонов, стали ключевым моментом в данном исследовании, выполненном коллективом [17]. Полимерный нанокомпозит получаемый путём смешивания расплавленного полимера с нанонаполнителем, занимает одно из направлений изготовления композитов с УНТ.

Введение определённого количества модифицирующего компонента, гарантирует то, что наноккомпозит получит требуемые свойства при исследовании. При использовании элементов из разряда микроэлементов их процентный состав исчисляется десятками процентов, а при использовании нано- тот же процент вводимого компонента становится меньше на несколько порядков [17].

Наноструктурированные модифицирующие добавки вводят в определенных соотношениях в матричный полимер, обеспечивая при этом необходимое сочетание технологичности (вязкость, время жизни и т.д.) с требуемым комплексом параметров. Огромная поверхностная энергия наномодификаторов даёт преимущество в виде высокой сорбционной способности по отношению к макромолекулам полимеров, что изменяет конформационные характеристики, как индивидуальных полимерных цепей, так и макромолекулярных ансамблей. Что обеспечивает изменение структуры и, как следствие, придает ряд других функциональных особенностей полимерным материалам и композитам [14,15].

Свойства наноструктурированных полимерных композитов значительно отличаются от обычных строительных материалов.

К ним относятся повышенные прочность и жесткость, деформационная теплостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению и др. [16]. В связи с этим, повышается актуальность разработки метода, в основу которого входит регулирование характеристик матричных полимерных связующих строительного назначения. Суть метода в сочетании термореактивных и термопластичных полимеров с наномодификаторами, искусственными и природными.

С целью повышения статичного сотоаяния дисперсии углеродныхнаночастиц необходимо применять различного рода растворители, инертные по отношению к этим самым частицам. Ранее [13] углеродные наночастицы вводились путем их обычного растворения в воде. Такой метод введения наноразмерных частиц является малоэффективным, ввиду склонности углеродных нанотрубок к агрегации и их плохой смачиваемости водой, вследствие чего, потенциалнанотрубок используется не в полном объеме. Для предотвращения агломерации углеродных наночастиц было предложено использование органических растворителей.

Учитывая высокую себестоимость наноматериалов, исключительный интерес [174,175] представляют те направления использования УНМ, где достижение промышленно значимых макроэффектов обеспечивается применением их в «гомеопатических» дозах.

Как показали результаты исследований [14,16,17], введение в состав эпоксидного композита фуллероидного многослойного синтетического наномодификатора аэрален NTC (ТУ 31968474.1319.001-2000) способно улучшить его прочностные и эксплуатационные характеристики, что [14,16,17] связывают с влиянием наночастиц на структуру полимера. Однако, [18] эффективность введения наночастиц существенно зависит не только от их дозировки, но и от технических характеристик проведения замесов, что приводит к необходимости их выявления и учета при разработке составов.

В исследованиях порошков технического углерода (ТУ), состоящих из агрегатов наночастиц, и являющихся активными наполнителями и антиоксидантами в различных композиционных материалах [19, 18] допущена возможность использовать некондиционный ТУ, как модифицирующую добавку к вяжущим. Такие свойства как, повышение температуры размягчения, трещиностойкости, понижение растяжимости и повышение устойчивости битумов к старению, при факторе воздействия термоокислением.

Процесс окисления углеводородов битума в присутствии ТУ замедляется как за счет акцептированных свободных радикалов, так и за счет химической адсорбции кислорода развитой поверхностью частиц. При добавлении модифицированной добавки из некондиционного ТУ в состав битума, повышаются адгезионные свойства [18], что подтвердили выполненные исследования [19].

Учеными [18,19] были проведены исследования на тему того, как влияют неорганические наночастицы в виде присадок на свойства битума. Из представленного нанометрового диапазона были выбраны и в дальнейшем внесены в состав битума три типа частиц: порошок карбоната кальция, графита и сажи. Оценку реологических характеристик и динамической вязкости модифицированных вяжущих битума оценивали используя динамический реометр (DSR). Выявили, что при добавлении компонента наночастицы вяжущее, увеличился его показатель эластичности при низкой температуре и показатель сопротивления деформации. В результате эксперимента было выяснено, что добавленные наночастицы в вяжущее битума способствуют изменению его физических свойств [18].

В работе [13], для увеличения долговечности асфальтобетона, посредством управления начальным структурообразованием дорожного композита предложена технология наномодифицирования активированного минерального порошка из

диатомита, на поверхность которого нанесена комплексная наноразмерная добавка, включающая золи гидроксида железа и кремниевой кислоты, толщиной не более 100 нм. Ее применение обеспечило формирование на границе раздела фаз модификатор–битум прочной битумной пленки, полученной в результате сорбции внутренним поровым пространством зерен минеральной подложки наномодификатора легких фракций. Это обеспечивает формирование асфальтобетона с улучшенными показателями свойств [18]

Анализ российских и зарубежных публикаций [12-13] проявил возможность использования углеродных нанообъектов для эффективной модификации органических вяжущих. Также введение углеродных наночастиц, даже в очень малых количествах, способно существенно влиять на характеристики полимерных связующих [13-14], что объясняется формированием особой структуры полимеров на нано-и микроуровнях под влиянием наномодифицирующих частиц. Используя различные типы наномодификаторов, можно управлять структурообразованием композиционных материалов. Однако, при использовании наномодификаторов в промышленных масштабах появляется две основные проблемы: сложно распределить УНМ равномерно по составу связующего; выполнить агрегирование, не потеряв хороших качеств состава. Таким образом, наномодифицированные материалы для дорожных покрытий являются перспективой развития строительного материаловедения, не смотря на трудности в моделировании и производстве.

### **Выводы по разделу1**

Изучив литературные данные можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что использование традиционных асфальтобетонов при устройстве дорожных покрытий не обеспечивает долговечность и надежность службы автомобильных дорог. Основным направлением в повышении эффективности асфальтобетонов относится введение битумных различных добавок. Актуальным направлением в дорожно-строительном материаловедении является применение полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), которые отличаются от нефтяного дорожного битума улучшенными показателями физико-механических свойств. Однако для ПБВ характерны такие недостатки как: склонность к расслаиванию и старению, а также низкая адгезия к минеральному материалу. Поэтому, перспективным направлением является реализация потенциала



нанотехнологий в дорожно-строительном материаловедении, посредством введения наномодифицирующих добавок в качестве упрочняющего компонента в асфальтобетон на основе ПБВ. Однако, механизм действия таких добавок недостаточно изучен, что повышает актуальность научных исследований в этом направлении.

2. Показано, что основной проблемой применения наноразмерных модификаторов, в том числе углеродных наноматериалов, является сложность их равномерного распределения в объеме строительного композита и обеспечение стабильности получаемых систем. Таким образом, поиск и разработка методов и технологий, позволяющих решить обозначенные технологические проблемы применения наномодификаторов, являются актуальной задачей в строительном материаловедении.

3. Сформулирована научная гипотеза, заключающаяся в том, что углеродные наноматериалы при введении в полимерно-битумное вяжущее, вследствие адсорбции мальтеновой части битума (или высокомолекулярных соединений органической среды-носителя углеродных наноматериалов), препятствуют коагуляции АСК, выполняя функцию физических барьеров, тем самым, увеличивают содержание объемной доли адсорбционно-связанной прослойки в наномодифицированном ПБВ, что способствует увеличению вязкости расплава, предотвращению расслоения, как следствие, повышению качества наномодифицированных ПБВ и асфальтобетона на их основе. Реализация указанных механизмов обеспечит формирование на поверхности зерен минерального материала прочного теплоустойчивого и водонепроницаемого слоя из структурированного наномодифицированного вяжущего, что позволит увеличить прочностные показатели, водостойкость при длительном водонасыщении, а также обеспечит длительную эксплуатационную надежность асфальтобетона в дорожном покрытии.

Проанализированы источники, по результатам данного обзора были составлены цели и задачи.

1) научно обосновать целесообразность применения углеродных нанотрубок (УНТ) для модифицирования полимерно-битумных вяжущих;

2) разработать рациональную технологию равномерного распределения эффективного диспергирования углеродных нанотрубок (УНТ) в пластифицирующей среде;

3) исследовать влияние УНТ на процессы структурообразования ПБВ;

- 4) разработать технологию модифицирования полимерно-битумного вяжущего;
- 5) изучить эксплуатационные характеристики наномодифицированных ПБВ;
- 6) установить влияние типа УНТ в составе ПБВ на прочностные, деформативные и эксплуатационные свойства асфальтобетона.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к свойствам полимерно-битумным вяжущим, битумам, полимерам и пластификатору, на основании нормированных показателей были разработаны рецептуры пятиобразцов полимерно-битумных вяжущих, одним из которых является контрольный образец, а остальные подобраны с целью изучения влияния концентрации полимера и углеродных нанотрубок на свойства ПБВ( таблица 6)

Таблица 6–Рецептура исследуемых образцов

Номер образца	БНД 90/130		ДСТ Л 30-01 А		Гудрон 20/40		УНТ	
	%, масс	Масса, г	% масс	Масса, г	% масс	Масса, г	% масс	Масса,г
1	77,98	311,88	2	8	20	80	0,03	0,12
2	76,97	307,88	3	12	20	80	0,03	0,12
3	77,98	311,99	2	8	20	80	0,002	0,008
4	76,99	307,97	3	12	20	80	0,002	0,008
5	77	308	3	12	20	80	–	

Образец №1 ПБВ на основе линейного полимера СБС, содержание которого 2%, УНТ-0,03% %масс. Образец №2ПБВ на основе линейного полимера СБС, содержание которого 3%, УНТ-0,03% %масс. Образец №3 ПБВ на основе линейного полимера СБС, содержание которого 2%, УНТ-0,002% %масс. Образец №4 ПБВ на основе линейного полимера СБС, содержание которого 3%, УНТ-0,002% %масс. Образец №5ПБВ на основе линейного полимера СБС марки линейный, содержание которого 3% масс.

## Характеристики компонентов объектов исследования

Для разработки исследуемых составов были использованы следующие компоненты:

1) Вяжущий компонент - нефтяной дорожный битум марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245-90)

Производитель ООО "Салаватнефтеоргсинтез" г. Салават., характеристики соответствуют паспортным данным, приведенным в таблице 7.

Таблица 7–Битум нефтяной дорожный вязкий БНД 90/130 ГОСТ 22245-90

Наименование	Нормы	Фактическое значение
	БНД 90/130	
Глубина проникания иглы 0,1 мм при 25°С при 0°С, не менее	91...130	106
	28	28
Температура размягчения КиШ, °С	43	44
Растяжимость, см, не менее: при 25°С при 0 °С	65	85
	4,0	4,9
Т хрупкости, °С, не выше	-17	-17
Т вспышки, °С, не ниже	230	256

2) «АМДОР» - адгезивная добавка на основе аминов и их производных. широко применяется в дорожном строительстве, обеспечивает высокие показатели адгезии свойства битума и полимерных добавок с минеральными материалами, применяется для улучшения дисперширования УНТ в пластификаторе

Характеристики присадки:

1 Низковязкая жидкость, обладающая кислотными свойствами

2 Термостабильные свойства при температурах свыше 160°С;

3 Низкая температура застывания

Присадка АМДОР дозируется в битум в концентрации от 0,1 до 0,5%, сверх массы. Применяется на производстве битума для сохранения адгезии при хранении и во время отправки потребителю. Для качественного равномерного распределения присадки рекомендуется установка интенсивного смешивания

присадки с битумом. Химическое взаимодействие присадки с размягченным битумом увеличивает диспергацию и стабилизацию модифицирующих добавок, полимеров и т.Добавка вводится при температуре до 170-190, в разогретый битум и катализирует химическое взаимодействие полимера с битумом. При добавлении добавки непосредственно в линию подачи битума в асфальтосмеситель необходимо избегать смешивания добавки «AMDOR» с аминсодержащими добавками.

Производство: г.Казань

3) Пластификатор–гудрон марки СБ, соответствующий требованиям ТУ 38.101582-88, производитель гУфа. Имеет средние показатели, является легкодоступным материалом, свойства которого приведены в таблице 8

Таблица 8–Физико-химические характеристики гудрона

Наименование показателей	Величина показателей
Вязкость, $C_{80}^5$ , с	24
T размягчения по КиШ, °C	39
Дуктильность, см, при температурах:	
25°C	16
0°C	84
T хрупкости, °C	-28
T вспышки, °C	280

4) Термоэластомер стирол-бутадиент-стирольный линейного строения, (ТУ 38.103267-99), продукт блоксополимеризации стирола и бутадиена в присутствии катализатора (литийорганический) в растворе. Концентрация связанного стирола 27-31%. Гранулы белого или светло-желтого цвета, применяются в производстве резинотехнических изделий, клеев, пластмасс, модификации строительных материалов. Показатели сертификата качества линейного ТУ 2294-022-00148889-2014 представлены в таблице 9

Таблица–9 Показатели из сертификата качества ДСТ линейный

Наименование показателя	Требования НД	Метод испытания	Результат
Кинемат. вязкость 5,23 % р-ра в толуоле при температуре (25±0,1) °С, мм <sup>2</sup> /с	14±5	ТУ 2294-022-00148889-2014 -	14
Масс.доля летучих веществ, %	≤0,8		0,3
Антиоксидант	неокрашивающий		неокрашивающий
Масс.доля золы, % при опудривании стеаратом кальция	≤0,3		0,2

5) Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), полученные методом термического испарения графита в присутствии Ni-Cr катализатора в электрической дуге (Arc ОУНТ), содержащий наночастицы графита длиной 20-100 нм и наночастицы металла диаметром 5 нм.

## 2.2 Методы исследования

Для исследования наличия наноматериалов, в образцах, полученных в процессе синтеза нанотрубокиспользуется метод сканирующей растровой электронной микроскопии (JEOL» JSM – 700 1F)

Для исследования полимер-модифицированных образцов битума были применены следующие методы:

1 Определение глубины проникания иглы в соответствии с требованиями ГОСТ 11501-78.

2 Определение температуры размягчения битума по ГОСТ 11506-78.

3 Определение температуры хрупкости в соответствии с требованиями ГОСТ 11507-78.[26]

4 Определение растяжимости (дуктильности) вязкого битума по ГОСТ 11505-75.[27]

5 Определение эластичности по п. 6.2 ГОСТ Р 52056-03.

6 Определение сцепления битума с минеральными материалами ГОСТ 11508-74.

## **2.3Выполнение эксперимента**

### **2.3.1 Формирование оксидных пленок на волокне**

Приборы: лабораторные весы, колбы 100 мл, стеклянные палочки, чашки Петри, сушильный шкаф.

Реактивы: никель двухлористый 6-водный (массовая доля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 98,5%); глицерин, вакуумная смазка, силикагель, дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методика приготовления катализаторов включает следующие стадии:

- 1 приготовление растворов солей;
- 2 послойное нанесение растворов солей на волокно: каждый слой (объемом 2 мл) высушен при 80-100 $^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут в сушильном шкафу.

### **2.3.2 Синтезуглеродных нанотрубок**

Приборы: трубчатая печь, кварцевая трубка длиной 100 см, внутренним диаметром 20 мм, аппарат Киппа, склянка Дрекслея, склянка Тищенко, осушительная колонка.

Реактивы: глицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , силикагель, дистиллированная вода  $\text{H}_2\text{O}$ , карбид кальция  $\text{CaC}_2$ , подложки с катализаторами.

Последовательность выполняемых операций:

- 1 2 подложки, наполненные катализатором, помещаются в кварцевую трубку, которая устанавливается в трубчатую печь в максимальную зону нагрева (700 $^{\circ}\text{C}$ ) печи;
- 2 в течение 5...15 минут пропускается ацетилен в печь без нагрева;
- 3 печь в течении 15 минут при мощности 0,6...0,8 кВт нагреваем до нагреваем печь до 700 $^{\circ}\text{C}$  ;
- 4 ацетилен пропускается через печь при достижении необходимой заданной температуры
- 5 пропускаем ацетилен в течение 15 минут после отключения печи, и охлаждаем печь в течение 4-часов и извлекаем образцы(лодочки) из кварцевой трубки

Схема установки изображена на рисунке 14.

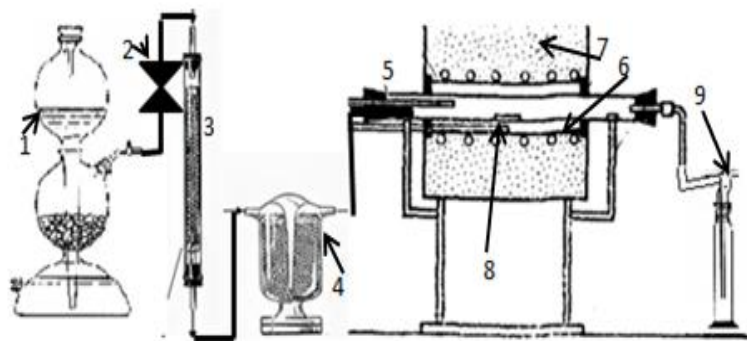


Рисунок 14– Схема установки для получения УНТ пиролизом ацетилена:

1 – аппарат Киппа; 2 кран –; 3 – осушительная колонка; 4 – склянка Тищенко; 5 – кварцевая трубка; 6 – нагревательные элементы; 7 – трубчатая печь; 8 –подложки с катализатором; 9 –склянка Дрекслея

#### Описание установки

Горизонтальный трубчатый кварцевый реактор, внутренний диаметр 20 мм , длина 1000 мм

Печь трубчатая SNOL 0,2/1250 LV.

Использовали газы: водород (для восстановления металлоксидных пленок до металлического состояния); ацетилен (для синтеза УНТ).

Измерение и регулирование потоков газов проводились с помощью склянки Тищенко, заполненной глицерином

#### Принцип действия установки

для получения УНТ пиролизом ацетилена

При открытии крана 1 образовавшийся в аппарате Киппа 2 газ (ацетилен/водород) поступает в осушительную колонку 3, заполненную силикагелем. Из колонки 3 газ поступает в склянку Тищенко 4, где наблюдаем за интенсивностью прохождения пузырьков газа и фиксируем количество прошедших пузырьков за 1 минуту, с целью определения объемного расхода газа. После склянки Тищенко газ поступает в кварцевую трубку 5, которая располагается в трубчатой печи 8. В кварцевой трубке находятся подложки с катализатором 9, на поверхности, которых происходит осаждение выделившегося углерода. На выходе из кварцевой трубки располагается склянка Дрекслея 7. Склянки Тищенко и Дрекслея заполнены вязкой жидкостью – глицерином. Помимо контроля скорости протекания газового потока через кварцевую трубку,



склянки Тищенко и Дрекслея предназначены для проверки герметичности установки.

### **2.3.3 Функционализация и очистка УНТ**

Приборы: электроплитка, обратный холодильник, насос Комовского

Реактивы: синтезированные УНТ, концентрированная азотная кислота

Функционализация УНТ-процесс образования функциональных групп на поверхности углеродных нанотрубок. Функционализация и очистка проводится в концентрированной азотной кислоте с образованием карбоксильных функциональных групп на поверхности. За счет карбоксильных групп УНТ теоретически должны взаимодействовать с пластификатором.

Последовательность выполняемых операций:

На 0,25 г УНТ брали 50 мл концентрированной кислоты. Функционализацию проводили при 90°C на установке с обратным холодильником, продолжительностью 2 часа. Нейтральная среда достигалась путем многоратного промывания УНТ дистиллированной водой с помощью насоса Комовского. Отфильтрованные и промытые от сажи нанотрубки были высушены на фильтре «Синяя лента» в сушильном шкафу.

### **2.3.4 Электронное микроскопическое исследование**

Для исследования использовался растровый сканирующий электронный микроскоп «JEOL» JSM – 700 1F в комплекте с рентгеноспектральным микрохимическим анализатором с дисперсией по энергии Oxford.Inc.X – MAX 80, позволяющим выполнить элементный анализ в сканирующей области образца.

Температура окружающего воздуха от 10 до 35°C, относительная влажность воздуха до 60%.

Питание микроскопа от сети 3-х фазного переменного тока напряжением 380/220 В±10%, частота 50±1 Гц.

Вакуумная система обеспечивает вакуум до 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. через 20 минут после включения.

### 2.3.5 Синтез полимерно-вяжущего битума в лабораторных условиях

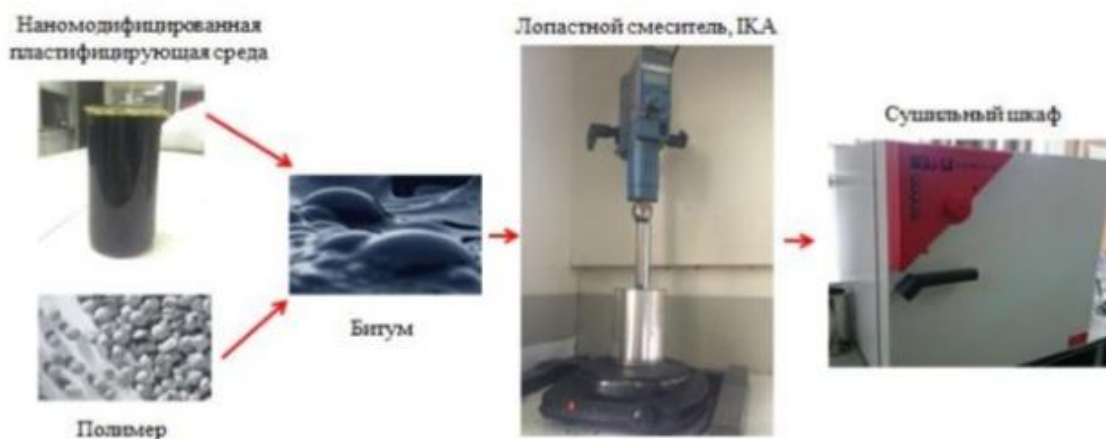


Рисунок 15–Технология приготовления наномодифицированного ПБВ в лабораторных условиях

Приборы: электрическая плитка, миксер промышленный, скорость вращения 1200 об/мин, термометр

Реактивы: битум, гудрон, присадка «Амдор»,СБС-линейный,УНТ

Последовательность выполняемых операций:

1 Битум разогревается до пластичного состояния( максимальная температура 140°C) в течении 20 минут.

2 Параллельно разогревается в течении 5 минут пластификатор гудрон. В жидкий , разогретый до 100°C пластификатор, массой ¼ от всей массы вводимого гудрона добавляется присадка «Амдор» и УНТ, для предотвращения агломерации наночастиц.

3 Дополнительно подключается промышленный миксер, скорость вращения 1200 об/мин. После равномерного распределения УНТ в гудроне , добавляется оставшийся гудрон.

4 В смесь пластификатора и УНТ приливается необходимая масса битума и засыпается крошка полимера с дополнительным перемешиваем смеси.

5 Температура смеси повышается до 160°C(температура размягчения полимера), и затем опускается до 140°C

6 Нагрев и перемешивание полимера и УНТ производится в течении 1,5ч,затем синтезированный ПБВ с УНТ охлаждается

В результате вышеперечисленных операций получаем полимерно-битумный вяжущий (ПБВ). Его свойства нормируются ГОСТ Р 52056-2003. В таблице 10 приведены различных марок ПБВ.

Таблица 10–Характеристики марок ПБВ

Характеристика ПБВ	Норма по маркам					
	ПБВ 300	ПБВ 200	ПБВ 130	ПБВ 90	ПБВ 60	ПБВ 40
Глубина проникания иглы, 0,1 мм: при 25 °С (100 г, 5 с)	300	200	130	90	60	40
при 0 °С (200 г, 60 с)	90	70	50	40	32	25
Растяжимость, см, не менее:						
при 25 °С	30	30	30	30	25	15
при 0 °С	25	25	20	15	11	8
Температура размягчения, °С, не менее	45	47	49	51	54	56
Температура хрупкости, °С, не выше	-40	-35	-30	-25	-20	-15
Эластичность, %, не менее при температуре						
при 25 °С	85	85	85	85	80	80
при 0 °С	75	75	75	75	70	70

### 2.3.4 Модификация ПБВ функционализированными нанотрубками

Начальным этапом постановки эксперимента стала разработка состава ПБВ на основе наномодифицированного битума марки БНД 90/130 и ДСТ-30Л-01 с максимальным приближением его свойств к контрольному образцу. Для осуществления этой задачи использовался процесс диспергирования нанообъектов в пластификаторе, с одновременным подогревом жидкой среде — пластификаторесодновременнымподогревом до температуры 100 °С [13]. В результате проведения данной операции стало возможным достижение

равномерного диспергирования и интенсификации процессов встраивания нанотрубок в полимерную матрицу композита. Использование в качестве пластификатора гудрон было обусловлено в первую очередь тем, что наноразмерные объекты достаточно хорошо распределяются в нем. Варьируя содержанием полимера и одностенными трубками с низкой степенью очистки, были подобраны 5 образцов, составы которых представлены в таблице 6.

### **2.3.7 Определение глубины проникания иглы ГОСТ 11501-78[23]**

Глубина проникания иглы (пенетрация), являясь характеристикой условной вязкости ПБВ, определяется путем измерения глубины погружения иглы пенетromетра в образец ПБВ под нагрузкой 100 г в течение 5 с при температуре плюс 25 °С и под нагрузкой 200 г в течение 60 с при температуре 0 °С. Показатель глубины проникания иглы при 25 °С является ведущим при разделении ПБВ и битумов на марки.

Для определения глубины проникания иглы по ГОСТ 11501-78 применяют ручной или автоматический пенетрометр. Глубина проникания иглы выражается в градусах ( $1^\circ = 0,1$  мм линейного погружения) и обозначается П25 и П0 (индекс показывает температуру битума при испытании). Пенетрация при 25 °С характеризует пластичность и вязкость вяжущего, его технологические свойства.

При использовании пластификатора в ПБВ пластичность повышается с его увеличением. В зависимости от вида применяемой модифицирующей добавки П25 может увеличиваться или уменьшаться по сравнению с П25 битума. Глубина проникания иглы при 0 °С характеризует пластичность вяжущих при низких температурах, является их эксплуатационной характеристикой, свидетельствует о деформативности ПБВ и полимерасфальтобетона, что имеет важное значение при применении ПБВ в суровых климатических условиях.

Проведение испытания.

Приборы: пенетрометр полуавтоматического 984 ПК.(рисунок 16)

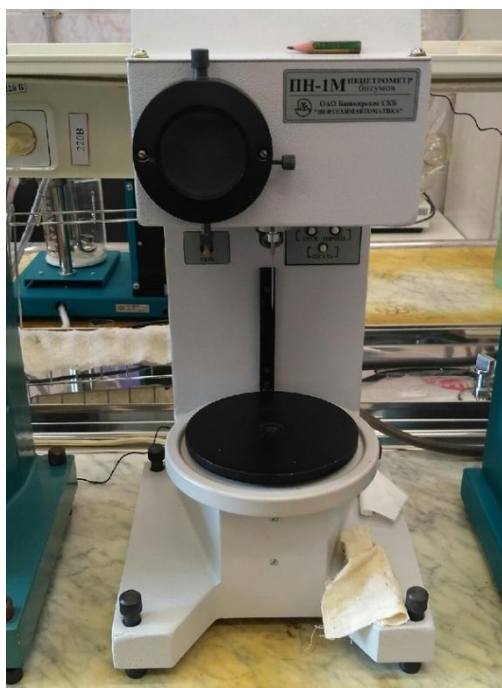


Рисунок 16–Пенетрометр ПН-1М

1 Чашку с образцом битума поместить в кристаллизатор с водой, нагретой до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

2 Установить кристаллизатор на столик прибора, выставленный горизонтально по уровню.

3 Опустить плунжер, снабженный иглой и грузиком, до соприкосновения острия иглы с поверхностью образца битума путем вращения винта подводки.(рисунок 17)



Рисунок 17Процесс проведения испытания

4 Включить секундомер с одновременным нажатием на кнопку фиксации плунжера и, по истечении 5 сек., отпустить ее.

5 Измерить глубину погружения иглы путем нажатия нажимной головки до соприкосновения кремальеры стрелочного механизма со стрелкой.

6 После снятия отсчета по лимбу отпустить нажимную головку, после чего стрелка возвращается на 0.

7 После каждого погружения в битум иглу необходимо вынуть из гнезда, отмыть растворителем и насухо вытереть.

### 2.3.8 Определение температуры размягчения битума по ГОСТ 11506-78[24]

Температура размягчения – важнейший эксплуатационный показатель свойств ПБВ, характеризующий их теплостойкость. Исходя из условий работы в дорожном покрытии, более ценными являются те ПБВ, у которых при данной П25 более высокая  $T_r$ . Эта температура рассматривается также как верхняя граница температурного интервала работоспособности ПБВ.

Проведение испытания с помощью аппарата КиШ-88.(рисунок 18)



Рисунок 18–Прибор для определения температуры размягчения

1 Залить дистиллированную воду с температурой  $(5 \pm 1)^\circ\text{C}$  (для битумов с температурой размягчения ниже  $80^\circ\text{C}$ ) в стакан до уровня  $110 \pm 2$  мм от дна стакана. Допускается применять воду водопроводную

свежевыкипяченную остуженную. Стакан с водой установить на плиту датчика.

Примечание. Для битумов с температурой размягчения свыше  $80^{\circ}\text{C}$  определение проводят со следующими изменениями:

– для битумов с температурой размягчения от  $80^{\circ}\text{C}$  до  $110^{\circ}\text{C}$  в баню наливают смесь воды с глицерином (1:2);

– для битумов с температурой размягчения свыше  $110^{\circ}\text{C}$  в баню наливают глицерин;

2 Кольцо с нефтебитумом установить в отверстие планки подвески аппарата, на кольца установить направляющие накладки для концентричного размещения шариков.

3 Опустить подвеску в стакан с водой, температура которой  $(5\pm 1)^{\circ}\text{C}$ . Уровень воды над поверхностью колец должен быть не менее 50 мм.

4 По истечении 15 мин. штатив вынуть из бани, на каждое кольцо в центре поверхности битума пинцетом кладут стальной шарик, охлажденный в бане до  $(5\pm 1)^{\circ}\text{C}$ . Опустить подвеску в стакан, избегая появления пузырьков воздуха на дне колец с битумом. Пузырьки воздуха ликвидируются поднятием и опусканием штатива.

Примечание. Для битумов с температурой размягчения свыше  $80^{\circ}\text{C}$  температура выдерживания образцов битумов в течение 10 минут в бане, наполненной глицерином с водой или глицерином, должна быть  $(34\pm 1)^{\circ}\text{C}$ . Шарик должен быть нагрет в бане до  $(34\pm 1)^{\circ}\text{C}$ .

5 Установить ручку задания температуры в левое крайнее положение. Включить прибор в сеть, при этом должен загореться световой индикатор «Сеть». Нажать переключатель «Прибор», при этом загораются светодиоды «Прибор» и «Анализ». Нажать переключатель «Пуск». Светодиоды «Анализ» гаснут.

6 Вращением ручки задания температуры по часовой стрелке установить начальную температуру программного датчика, при которой загорится светодиод «Термостат».

7 Включить программный датчик переключателей «Программа», после этого температура в термостате начинает увеличиваться со скоростью  $(5,0\pm 0,5)^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

8 В момент касания битума контрольных дисков загораются светодиоды «Анализ» и подаются кратковременные звуковые сигналы, при этом на цифровом табло термопреобразователя фиксируются значения температуры размягчения испытуемых нефтебитумов. После касания битумом второго контрольного диска

термостат выключается автоматически.

9 После окончания анализа ручку датчика температуры повернуть в левое крайнее положение, выключить программный датчик переключателем «Программа», аппарат - переключателем «Прибор». Поднять подвеску из термостата и, после охлаждения нефтебимерки. Допускается боковые стенки вкладышей покрывать папиросной бумагой. Смазанные формы собирают на пластине. Убрать накладку, шарик и кольцо. Все промыть керосином, протереть и убрать на место.

10 При проведении анализа с одной пробой битума, после касания битума контрольного диска, необходимо имитировать касание легким нажатием теплоизоляционным стержнем второго свободного диска до загорания соответствующего светодиода «Анализ». В противном случае автоматическое отключение термостата не произойдет.

11 Для каждого кольца и шарика отмечают температуру, при которой выдавливаемый шариком битум коснется нижней пластинки.

12 Если шарик продавливает битум, то испытание повторяют. Если при повторном испытании продавливание повторяется, то это отмечают в результате.

### **2.3.9 Определение температуры хрупкости в соответствии с требованиями ГОСТ 11507-78[25]**

Температура хрупкости  $T_{хр}$  – это температура, при которой ПБВ переходит из вязкоупругого в хрупкое состояние, и в слое вязущего, нанесенном на стальную пластинку и охлаждаемом с определенной и постоянной скоростью, при циклическом изгибе пластины появляются трещины.

Этот показатель определяют по ГОСТ 11507-78 на приборе Фрааса или на автоматическом приборе АТХ-20(рисунок 19)





Рисунок 19 Прибор для определения температуры хрупкости

Температура хрупкости характеризует трещиностойкость вяжущего. Такая температура является важнейшей характеристикой при решении вопроса о применении ПБВ в различных регионах нашей страны. Этот показатель является нижней границей температурного интервала работоспособности вяжущих. Температура хрупкости ПБВ в зависимости от состава и марки должна быть не выше минус 15 – минус 30 °С

1. Открыть водопроводный кран, соединенный с блоком испытании аппарата, установив примерный расход воды (4-5) л/мин. Если аппарат соединен с жидкостным термостатом, включить термостат и проверить наличие потока воды по замкнутому циклу: термостат - блок испытаний аппарата - термостат.

2. Включить аппарат в сеть и тумблер «Сеть» блока питания. При этом загорится светодиод «Сеть» блока управления.

3. Установить ручку задания температуры аппарата в крайнее левое положение. Нажать кнопку «Прибор», при этом загорится светодиод «Прибор».

4. Вращением ручки задания температуры по часовой стрелке установить начальную температуру программного задатчика, при которой начинает мигать светодиод «Термостат».

5. Включить программный задатчик кнопкой «Программа».

6. При температуре, примерно на 10°С выше ожидаемой температуры хрупкости нажать кнопку «Пуск», при этом начнется Деформация пластины с образцом.

7. В момент появления первой трещины в пробе битума загорится светодиод «Конец анализа» и подается кратковременный звуковой сигнал. При этом на

цифровом табло измерительного блока фиксируется значение температуры хрупкости испытуемого битума.

8. После окончания анализа ручку задания температуры повернуть в крайнее левое положение, выключить кнопку «Программа», выключит деформацию пластины кнопкой «Пуск», аппарат - кнопкой «Прибор»\*

9. Поднять устройство деформации вверх до упора. Во избежание обморожения выждать 2-3 минуты, снять пластину с образцом битума, при необходимости проверить наличие трещины визуально, сгибая и распрямляя пластину вручную.

10. Для подготовки аппарата к следующему анализу необходимо рабочие поверхности аппарата выдержать при комнатной температуре не менее 30 минут.

### **2.3.10 Определение растяжимости(дуктильности) вязкого битума по ГОСТ11505-78[26]**

Растяжимость ПБВ – это способность образца (в форме «восьмерки» - гантели) к увеличению длины без разрыва сплошности при постоянной скорости деформирования и заданной температуре. Растяжимость определяют по ГОСТ 11505-75 на приборе дуктилометр.

Показателем растяжимости является абсолютное удлинение (в сантиметрах) образца в момент разрыва. Испытание проводят при скорости деформации 5 см/мин и температурах 25 и 0 °С (Д25 и Д0). Растяжимость характеризует пластичность и эластичность ПБВ, его когезионную прочность, а также степень структурированности вяжущего. Для битумов при определении растяжимости разрыв носит пластический характер и завершается тонкой нитью, а для ПБВ – эластический и завершается тонкой полоской, что является одним из доказательств того, что они эластомеры. Растяжимость вяжущих при 0 °С характеризует пластичность и однородность ПБВ.

Проведение испытания.

1 Подготовленный битум налить в три формы тонкой струйкой от одного конца до другого, пока форма не заполнится выше краев. Залитый в формы битум оставляют на воздухе для охлаждения на 30-40 мин. при комнатной температуре, но не ниже 18°С. После охлаждения избыток битума срезают горячим острым ножом от середины формы к краям, так чтобы битум заполнял формы вровень с краями.

2 Формы с битумом, не снимая с пластины, помещают на один час в

водяную баню, объем воды в которой должен быть не менее 10 дм (можно использовать ванну дуктилометра). Высота слоя воды над битумом должна быть не менее 25 мм. Температура воды в бане должна постоянно поддерживаться в пределах:

при определении растяжимости при 25°C-  $1-25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ; (рисунок 20)

при определении растяжимости при 0°C-  $1=0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . (рисунок 21)



Рисунок 20–Проведение испытания на растяжимость образцов при 25°C



Рисунок 21– Проведение испытания на растяжимость образцов при 0°C

3 По истечении одного часа формы с битумом необходимо вынуть из воды, осторожно снять с пластины, закрепить в дуктилометре в рабочем положении. Для этого: установить каретку в нулевое положение (в начало шкалы линейки); кольца зажимов формы надеть на штифты, находящиеся на опоре и каретке дуктилометра; убрать боковые части форм.

При этом температура в дуктилометре должна быть соответственно  $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  при определении растяжимости при  $25^\circ\text{C}$  и  $(0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  при определении растяжимости при  $0^\circ\text{C}$ , а уровень воды над битумом - не менее 25 мм.

Дуктилометр обеспечивает автоматическое растяжение нефтебитумов со скоростью 5 см/мин., температура воды регулируется при включении термостата автоматически. При определении растяжимости битумов, имеющих плотность значительно большую или меньшую плотности воды, плотность воды изменяют добавлением раствора поваренной соли или глицерина (для увеличения плотности воды) или этилового спирта (для уменьшения плотности воды).

Должен загореться светодиод «Привод». После механического соединения каретки с приводом (не более 7 сек.) начнется растяжение образцов битума и регистрация длины перемещения каретки.

### **2.3.11 Определение эластичности в соответствии с требованиями ГОСТ 13398-2013[27]**

Эластичность при  $25^\circ\text{C}$  свидетельствует о наличии пространственной эластичной структурной сетки полимера в ПБВ и характеризует устойчивость ПБВ к многократным динамическим воздействиям. Эластичность при  $0^\circ\text{C}$  характеризует устойчивость ПБВ к многократным динамическим воздействиям и долговечность покрытия при низких отрицательных температурах до образования усталостных и температурных трещин на покрытии

Сущность метода заключается в следующем: образец битуминозного вяжущего растягивают при температуре испытания с постоянной скоростью 50 мм/мин до заданного удлинения 200 мм. Полученную таким образом нить разрезают пополам. После установленного времени восстановления измеряют длину половинок нити и выражают ее в процентах от заданного удлинения. (рисунок 22)



Рисунок 22–Процесс проведения испытания

Аппаратура и реактивы.

Используют обычную лабораторную аппаратуру и стеклянную посуду, а также следующее.

Металлическая форма для литья, состоящая из двух половин, размерами, указанными на рисунке 23.

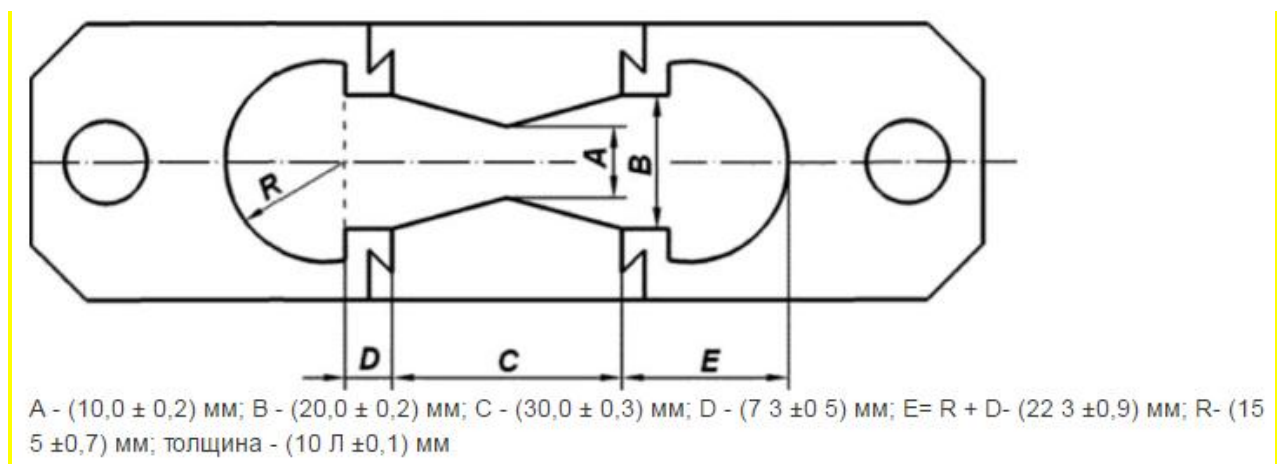


Рисунок 23– Тип формы для литья (размеры обязательные, форма произвольная)

Концы формы являются зажимами. Обе половины формы удерживаются двумя диаметрально противоположными скользящими штифтами. Форму для литья размещают на плоской металлической плите и во время заполнения прижимают к ней с помощью винта или пластины.

## 2. Дуктилометр

Дуктилометр состоит из водяной бани, устройства контроля температуры и растягивающего устройства.

## 3. Водяная баня

Размер водяной бани должен обеспечивать удлинение образца до 200 мм. Конструкция бани должна позволять проводить испытания не менее двух образцов одновременно. Расстояние между каждой формой и стенками бани должно быть не менее 10 мм. Уровень воды в бане должен быть таким, чтобы над образцом и под ним было не менее 25 мм воды.

Циркуляция воды в бане, обеспечиваемая термостатом, и дополнительная термоизоляция бани должны поддерживать требуемую температуру испытания с точностью  $\pm 0,5$  °С. Вода в бане в течение испытания должна циркулировать со скоростью 1,5 дм<sup>3</sup>/мин.

#### 4. Растягивающее устройство

Растягивающее устройство должно позволять проводить параллельные испытания двух образцов. Растягиваемые пластины должны быть точно установлены с помощью каретки, позволяющей легко вставлять штифты в отверстия зажимов. Конструкция привода растягивающего устройства должна обеспечивать равномерное движение обеих кареток с постоянной скоростью (50 Л  $\pm 2,5$ ) мм/мин.

#### Проведение испытания.

После кондиционирования образцов в течение 90 мин при температуре испытания снимают формы с плиты основания, удаляют боковины и помещают образцы на растягивающие пластины. Растягивают образцы со скоростью (50,0  $\pm 2,5$ ) мм/мин, обеспечивая температуру испытания с точностью  $\pm 0,5$  °С до удлинения (200  $\pm 1$ ) мм. В течение 10 с после прекращения растягивания ножницами разрезают нить битума пополам. Через 30 мин после разрезания линейкой измеряют длину половинок нити битума в миллиметрах.

Если один из образцов рвется до достижения удлинения 200 мм и это не связано с дефектом образца, этот образец можно использовать для определения упругого восстановления, указав это обстоятельство в отчете. Лаборатория должна фиксировать такие случаи, связанные с конструкцией и эксплуатацией дуктилометра.

#### Обработка результатов.

Показатель эластичности  $\mathcal{E}$  вычисляют по формуле (1):

$$\mathcal{E} = \frac{(D+1) - L}{D} \cdot 100, \% \quad (1)$$

где  $D$  – растяжимость, см;

l– длина образца до его растяжения, равная 3см;

L– сумма длин двух частей образца после их восстановления (по последнему измерению), см.

### **2.3.12 Определение сцепления (адгезии) вяжущего с каменными материалами**

Сцепление (адгезию) модифицированного битума с каменными материалами определяют по ГОСТ 11508-74. Адгезией вяжущего характеризуют прочность его прилипания к поверхности каменных материалов в зоне контакта. Адгезия зависит от физико-химических свойств вяжущего, содержания в них активных функциональных групп, полярности, поверхностного натяжения. Метод основан на способности каменных материалов, предварительно обработанных вяжущим, удерживать пленку вяжущего при ее вытеснении в процессе кипячения в воде. Показателем сцепления служит способность вяжущего удерживаться на минеральной поверхности кислой (песок) или карбонатной (мрамор) природы при воздействии воды (пассивное сцепление – метод А).

Порядок определения сцепления вяжущего с сухой поверхностью песка или щебня из мрамора крупностью 3 – 10 мм следующий. В две фарфоровые чашки отвешивают по  $(30 \pm 1)$  г минерального материала и по  $(30 \pm 0,01)$  г ПБВ. Чашки выдерживают в термостате при температуре 130 – 160 °С в течение 20 мин. Смесь тщательно перемешивают и охлаждают при комнатной температуре 20 мин. На металлическую сетку № 025 или № 05 с проволочными дужками выкладывают половину подготовленной смеси, распределяют ее равномерным слоем и опускают сетку в стакан с кипящей дистиллированной водой. Высота слоя воды над смесью должна быть 40 – 50 мм. Сетку с образцами выдерживают в небурно кипящей воде в течение 30 мин.

Вяжущее, отделившееся от смеси в процессе кипячения, осторожно снимают с поверхности воды фильтрованной бумагой. После кипячения сетку с образцами переносят в стакан с холодной водой, где выдерживают 3 – 5 мин, после чего смесь переносят на фильтрованную бумагу. (рисунок 24)



Рисунок 24–Процесс проведения испытания

Аналогичные испытания выполняют с содержимым второй фарфоровой чашки. Сцепление модифицированного битума с минеральным материалом оценивают путем сравнения с фотографиями контрольных образцов, приведенных в ГОСТ 11508, или по таблице 11.

Таблица 11– Шкала для оценки сцепления модифицированного битумас минеральным материалом

№ п/п	Характеристика пленки модифицированного битума на поверхности минерального материала	Визуальный показатель сцепления
1	Пленка вяжущего полностью сохраняется, при этом толщина пленки может быть несколько неоднородной	Отлично (5 баллов)
2	Пленка вяжущего частично смещается водой с острых углов и ребер	Хорошо (4 балла)
3	Пленка вяжущего смещается не только с углов и ребер, но и с граней зерен щебня (до 50%)	Удовлетворительно (3 балла)
4	Пленка вяжущего смещается водой с большей части поверхности зерен. На обнажившейся поверхности наблюдаются отдельные капельки свернувшегося вяжущего, все вяжущее может всплыть наверх	Плохо (2 балла)



ПБВ читают выдержавшим испытание на «пассивное» сцепление с мрамором, или песком, если после испытания сцепляемость с минеральным материалом не менее двух параллельных образцов не хуже изображения на рисунках 25-27

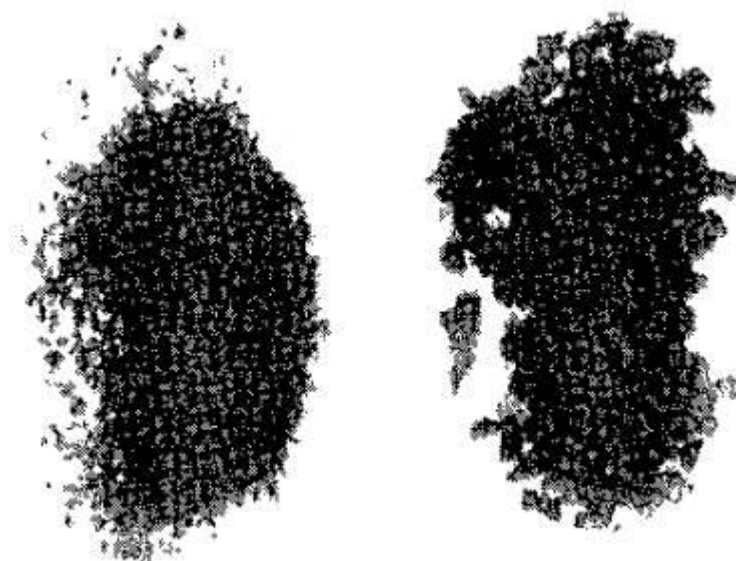


Рисунок 25 Контрольный образец № 1 (полное покрытие поверхности минерального материала)

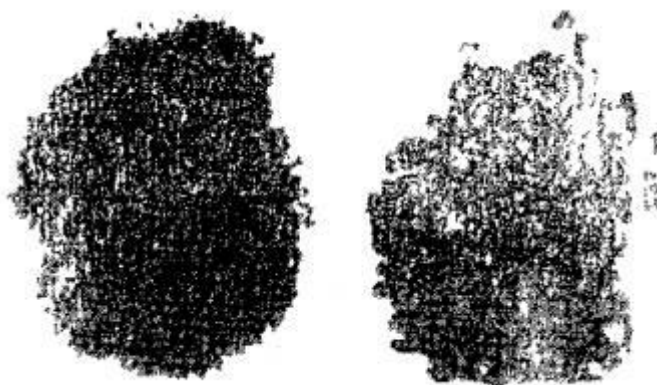


Рисунок 26–Контрольный образец № 2 (не менее  $\frac{3}{4}$  покрытия поверхности минерального материала)

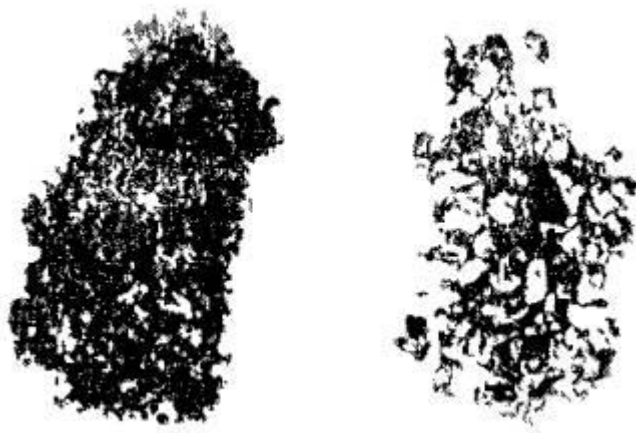


Рисунок 27 Контрольный образец № 3 (менее  $\frac{3}{4}$  покрытия поверхности минерального материала)

## 2.4 Экспериментальные данные

### 2.4.1 Результаты исследований, проведенных на растровом электронном микроскопе

Углеродные нанотрубки (нативные и функционализированные) представляют собой агломераты из нескольких углеродных нанотрубок с малым внешним диаметром, узким распределением по диаметру и сверхвысоким соотношением сторон (длины к диаметру). Изображения трубок, полученных методом растровой электронной микроскопии, показаны на рисунке 28

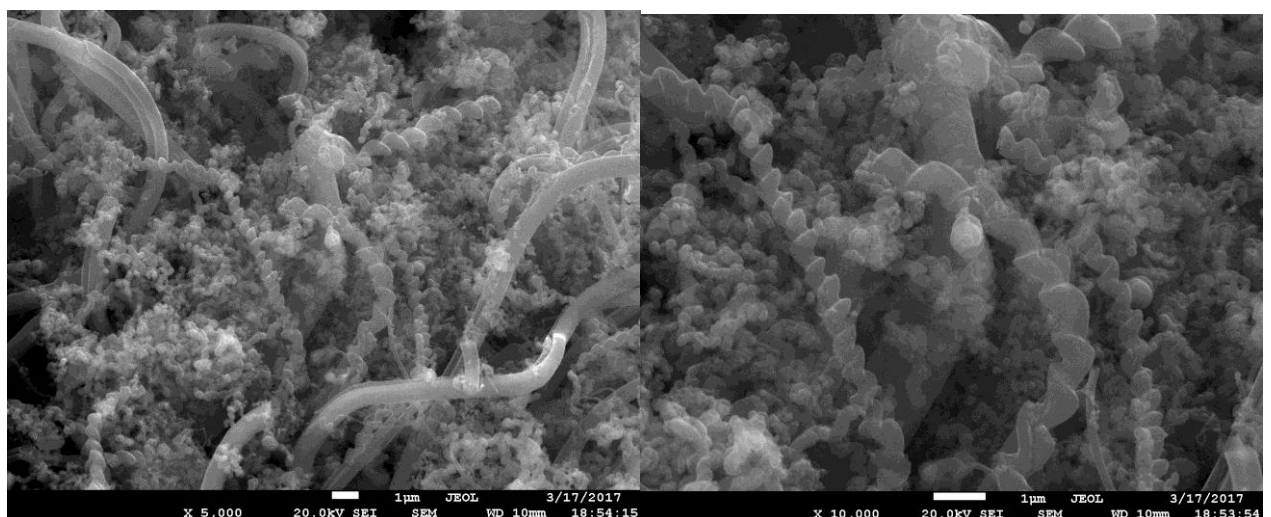


Рисунок 28– SEM–изображения функционализированных углеродных нанотрубок (0,5 ч), полученные на растровом электронном микроскопе при различных увеличениях: а – 5000х; б – 10000х

## 2.4.2 Результаты исследования эксплуатационных характеристик образцов исследования

В результате проделанной работы получены образцы модифицированных полимером и пластификатором битумов. В соответствии с методикой проведен анализ эксплуатационных характеристик трех образцов, и сравнение их с нормативными данными ГОСТ Р 52056-2003. Полученные данные занесены в сводную таблицу 11.

Таблица 12–Характеристики образцов вяжущего

Показатели	Образцы вяжущего (№/№)					Требования ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ60	Требования ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ90
	1	2	3	4	5		
Глубина проникания иглы, 0,1 мм							
при 25°С	72	73	69	75	64	60 и более	90и более
при 0°С	40	26	54	57	28	32 и более	40 и более
Температура размягчения, °С	59	61	59	63	55	54 и более	51и более
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-21	-26	-27	-33	-25	- 20 и менее	-25 и менее
Сцепление с мрамором или песком	соответствует образцу № 1 с мрамором — 5 баллов с песком — 4 балла					ГОСТ 11508–74	ГОСТ 11508–74
Растяжимость, см							
при 25°С	27	31	30,5	71	77	25и более	30 и более
при 0°С	11	14	14,5	16	25	11иболее	15 и более
Эластичность, см							
при 25°С	82	89	90	93	84	80 и более	85 и более
при 0°С	73	76	85	92	74	70 и более	75 и более

В соответствии с полученными данными (таблица12) для наглядности тенденции к увеличению характеристик исследуемых образцов рассчитаем коэффициенты повышения показателей относительно нормативных значений. Результаты расчета приведены в таблице 13

Таблица 13– Коэффициенты повышения показателей относительно нормативных значений

Образцы вяжущег о (№/№)	Увеличение показателей по отношению к ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ60,%							
	Глубина проникани я иглы		Температур а размягчения	Температур а хрупкости по Фраасу	Растяжимост ь		Эластичност ь	
	При 25°С	При 0 °С			При 25°С	При 0 °С	При 25°С	При 0 °С
1	20	25	9	5	8	0	3	4
2	22	-19	13	30	24	27	11	9
3	15	69	9	35	22	32	13	21
4	25	78	17	65	184	45	16	31
5	7	-13	2	25	208	227	5	6

Коэффициент увеличения показателя рассчитывался по следующей формуле(2):

$$K = \frac{x - y}{y} \cdot 100$$

Где К–коэффициент увеличения показателя;

х– новое полученное значение;

у–нормированное значение.

Еще одной важной характеристикой, влияющей на срок эксплуатации дорожных покрытий на основе полимерно-битумного вяжущего в качестве связующего является интервал работоспособности. Этот показатель характеризует весь температурный спектр работы ПБВ .Верхней границей является температура размягчения, нижней-температура хрупкости. Для наглядности увеличения интервала работоспособности в сравнении с ПБВ без

нанотрубок, с нормативным значением ГОСТ Р 52056-2003 ПБВ60, а также немодифицированным битумом , занесем данные в таблицу 14.

Таблица 14 Значения интервала работоспособности для исследованных образцов

Номер образца	Обозначение образца (состав)	Интервал работоспособности, °С
1	ПБВ 60 на СБС , 2масс.%, УНТ 0,03масс.%	83
2	ПБВ60 на СБС ,3 масс.%, УНТ 0,03масс.%	87
3	ПБВ60 на СБС , 2 масс.%, УНТ 0,002масс.%	86
4	ПБВ60на СБС ,3 масс.%, УНТ 0,002масс.%	96
5	ПБВ 60 на СБС, 3, масс. %	80
–	ПБВ60 ГОСТ Р 52056- 2003	74
–	БНД 90/130	61

## 2.5 Обсуждение результатов и выводы

Сравнивая все образцы полученных наномодифицированных ПБВ с нормированными показателями эталонного ПБВ60 (образец 5), а также с нормированными показателями полимерно-битумного вяжущего можно сделать однозначный вывод о положительной тенденции к увеличению эксплуатационных характеристик наномодифицированных образцов.

1. Так как чем выше пенетрация при заданной температуре размягчения и чем выше при заданной пенетрации температура размягчения ПБВ тем выше его теплостойкость. Таким образом пенетрация косвенно влияет на устойчивость дорожного покрытия к повышенным температурам, чем выше глубина проникания иглы в вяжущее при 0°C, тем более морозо- и трещиностойким будет асфальтобетон на его основе. Показатель глубины проникания иглы максимально увеличился у образца №4 (3% масс. СБС, 0,002% масс. УНТ) при 25°C на 25% и при 0°C на 78%. Однако у образца №2 с максимальным содержанием и трубок и полимера (3% масс. СБС, 0,03% масс. УНТ) этот показатель уменьшился на 19%, что свидетельствует о повышении твердости ПБВ за счет увеличения концентрации нанотрубок.

2. Одним из важнейших эксплуатационных показателей является температура размягчения. Она влияет на образование колеи при повышенной температуре окружающей среды и является верхней границей рабочего интервала дорожного покрытия. Чем выше температура размягчения дорожного полотна, тем выше рабочий интервал следовательно выше срок эксплуатации. У всех образцов показатель увеличился, но больше всего у образца №4 и №2 (на 17% и 13% соответственно).

3. Нижней границей рабочего интервала является температура хрупкости ПБВ. Чем ниже температура хрупкости, тем более устойчивым к растрескиванию при отрицательной температуре в зимнее время является асфальтобетон. Максимальное увеличение этого показателя (65%) проявил образец с максимальным содержанием полимера и минимальным содержанием УНТ. (№4). Образец с минимальным содержанием полимера и максимальным содержанием нанотрубок наоборот увеличил этот показатель только на 5%. Таким образом можно сделать вывод, что повышение температуры хрупкости в большей мере зависит от наличия полимера, чем от наличия нанотрубок.

4. В целом, значение интервала работоспособности для всех образцов заметно выше, чем для нормативного показателя для ПБВ60, для образца №4 это показатель превосходит значение для не модифицированного битума в полтора раза.

5. Косвенно на образование колеи влияет и такой показатель, как растяжимость(дуктильность). Повышение дуктильности способствует увеличению длины без разрыва сплошности покрытия при постоянной скорости деформирования и заданной температуре. Растяжимость характеризует пластичность и эластичность ПБВ, его когезионную прочность, а также степень структурированности вяжущего. Увеличение дуктильности относительно нормированного показателя для образца № 4 составляет 184%и 45% для 25°С и 0°С соответственно. Выше этого показателяоказался только эталонный образец с содержанием полимера 3%, что указывает на эластический характер ПБВ. Минимальными значениями обладают образцы с максимальным содержанием УНТ (№1 и №2). Предположительно, такой результат подтверждает сиккативную природу нанотрубок, способствующих связыванию полимера.

6. На релаксацию напряжения от деформации влияет эластичность. Этот параметр характеризует устойчивость к многократным динамическим воздействиям иобеспечивает долговечность покрытия при низких отрицательных температурах до образования усталостных и температурных трещин на покрытии. Чем выше эластичность, тем дольше прослужит асфальтобетон в условиях резко континентального климата. Максимальное увеличение эластичности имеет образец №4.

Таким образом, на основании полученных результатов, оптимальными показателями обладает образец №4 с максимальным (3%) содержанием полимера и минимальным (0,002%) содержанием УНТ. Увеличение концентрации нанотрубок снижает растяжимость и эластичность дорожного покрытия за счет сиккативных свойств, но увеличивает пластичность, температуру размягчения и температуру хрупкости, увеличивая рабочий интервал покрытия.

## **Вывод по разделу2**

Правомерность предположения модифицирования полимерно-битумного вяжущего нанотрубками была доказана в лабораторных условиях при постановке эксперимента по приготовлениюи исследованию ПБВ .

Подготовлен катализатор термолитом хлорида никеля для дальнейшего синтеза и функционализации углеродных нанотрубок. Определены методы исследования морфологии УНТ с помощью растровой электронной микроскопии, разработаны рецептуры приготовления образцов ПБВ в соответствии с их эксплуатационными характеристиками.

Разработана методика приготовления наномодифицированного полимерно-битумного вяжущего, состоящая из последовательной подготовки наносuspензии на основе пластификатора, используемого в качестве среды-носителя с последующим введением в ПБВ и совместным перемешиванием с битумом и полимером в течение 90 минут при температуре 160-170 °С, а также дальнейшим дозреванием в течение 60-120 минут при температуре 160°С.

При помощи нормированных методов анализа выполнено исследование полученных образцов по таким показателям как: глубина проникания иглы, температура размягчения, температура хрупкости, растяжимость и эластичность. Установлено, что все образцы проявили тенденцию к увеличению эксплуатационных показателей.

Увеличилась глубина проникания иглы по сравнению с нормативными показателями ГОСТ 52056-2003 для ПБВ60 для каждого образца, максимальный показатель получился у образца №4 (3%масс. СБС, 0,002% масс.УНТ); температура размягчения, максимальные показатели имеют образцы с повышенным содержанием полимера (образец №2 (3%масс. СБС, 0,03% масс.УНТ) и образец №4 (3%масс. СБС, 0,002% масс.УНТ). Увеличение концентрации УНТ снизило значения таких показателей, как растяжимость и эластичность по сравнению с образцами без УНТ (образцы №1(2%масс. СБС, 0,03% масс.УНТ) и №2; (3%масс. СБС, 0,03% масс. УНТ). Однако относительно нормированных показателей наблюдался положительный прирост значения этих коэффициентов.

Выявлено, что оптимальными положительными эксплуатационными характеристиками при модифицировании ПБВ углеродными нанотрубками обладает состав №4, содержащий 3%масс. СБС, 0,002% масс.УНТ.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы успешно решены поставленные задачи:

1) составлен обзор литературных источников по выбранной теме и доказана актуальность проведения исследования в области наномодифицирования полимерно-битумных вяжущих материалов углеродными нанотрубками;

2) приготовлен катализатор термолизом хлорида никеля и проведен синтез углеродных нанотрубок;

3) методом многократного введения порций пластифицирующего компонента в дисперсию унт с гудроном разработана методика приготовления однородной дисперсии унт в пластификаторе. Получен пластифицирующий компонент для полимерно-битумного вяжущего материала в виде дисперсии углеродных нанотрубок в гудроне;

4) изучены методики составления рецептур согласно нормативным документам и физико-химическим показателям компонентов образцов, составлено и синтезированы пять рецептур полимерно-битумного вяжущего, в которых варьировался процентный состав добавок стирол-бутадиен-стирольного полимер а ( 2% и 3%) и углеродных нанотрубок (0,002% и 0,03%).

5) исследованы физико-механические свойства полученных образцов, такие как глубина проникновения иглы, температура размягчения, температура хрупкости по Фраасу, растяжимость, эластичность, сцепление с минеральным материалом.

б) установлено, что изменение эксплуатационных показателей относительно стандартных значений имеет положительный характер для каждого состава. Изменение характеристик по вышеперечисленным методам исследования составляет:

- увеличения глубины проникания на 7%-25%;
- увеличения температуры размягчения на 2%-17%;
- уменьшения температуры хрупкости от 5%-65%;
- увеличения растяжимости на 8%-208%;
- увеличения эластичности 5-16%

7) проанализировав результаты исследований, можно сделать вывод о наиболее оптимальной рецептуре, которой является образец №4% ( 3% масс. сбс, 0,002% масс. унт). состав этого образца обеспечивает высокую степень

пластичности, увеличивая показатель пенетрации на четверть для 25°С и на  $\frac{3}{4}$  для 0°С, в отличии от нормированного показателя для пбв60, рекомендованного в уральском климатическом регионе. увеличениетемпературы размягчения и хрупкости на 17% и 65% соответственно, расширили интервал работоспособности на четверть от стандартного показателя.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Ярцев, В. П. Битумные композиты : учебное пособие для студентов/ В. П. Ярцев, А. В. Ерофеев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 80 с.
- 2 Гурова, Е. В. Повышение долговечности и теплостойкости строительных битумных мастик введением асбофрикционных отходов : дисс... канд. техн. наук / Е. В. Гурова – Тамбов, 2004. - 204 с.
- 3 Высоцкая М.А., Кузнецов Д.А., Русина С.Ю. Наноструктурированное полимерно-битумное вяжущее для дорожно-строительной индустрии // Инновации в науке: сб. Ст. По матер. XIII междунар. Науч.-практ. Конф. – Новосибирск: Сибак, 2012
- 4 Самсонов, В. В. Разработка технологии производства асфальтсодержащих дорожных битумных материалов : дисс ... канд. техн. наук / В. В. Самсонов – Москва, 2008. – 184 с.
- 5 Абдуллин, А. И. Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных вяжущих / А. И. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, Т. К. Усманов, В. Ю. Марков. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 2. – С. 117–121
- 6 Белова, Н. А. Возможность пластификации нефтяных битумов отработанными синтетическими и минеральными маслами / Н. А. Белова, Н. А. Страхова // Вестник Астраханского инженерно-строительного института. – 2014. – № 1. – С. 93–97.
- 7 Ляпин, А. Ю. Битумно-полимерные материалы для дорожного и гражданского строительства : дисс ... канд. техн. наук / А. Ю. Ляпин – Казань, 2006. – 176 с
- 8 Битумные вяжущие: учебное пособие / И. А. Абдуллин, Е. А. Емельянычева, Т. Ф. Ганиева, М. Р. Идрисов. – Казань: КНИТУ, 2012. – 100 с.
- 9 Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 430 с.
- 10 Дуваров, В. Б. Технология конструкционных материалов: учебное пособие / В. Б. Дуваров, Т. В. Хмеленко. – Кемерово.: КузГТУ, 2012. – 116 с.
- 11 Основин, В. Н. Строительные материалы и изделия. Лабораторный практикум: пособие / В. Н. Основин, Л. В. Шуляков. – Минск.: Выш. шк., 2008 – 192 с.

12Грудников, И.Б. Производство нефтяных битумов / И.Б. Грудников – М.: Химия, 1983. – 192 с.

13Ковалев, Я.Н. Дорожные строительные материалы изделия: учебное пособие / Я.Н. Ковалев, С.Е. Кравченко, В.К. Шумчик. – Минск: Новое звание, 2015. – 630 с.

14Белова, Н.А. Возможность пластификации нефтяных битумов отработанными синтетическими и минеральными маслами / Н. А. Белова, Н. А. Страхова // Вестник Астраханского инженерно-строительного института. – 2014. – № 1. – С. 93–97.

15Юсупов, А.И. Дорожный битумный композиционный материал с улучшенными характеристиками / А. И. Юсупов, А. И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 12. – С. 205–207.

16Lu, C. Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon / C. Lu, C. Liu, G.P. Rao // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V.151 – P. 239 – 246.

17Suri, A., Coleman, K. S. The Superiority of air Oxidation Over Liquid-phase Oxidative Treatment in the Purification of Carbon Nanotubes / A. Suri, K.S. Coleman // Carbon. 2011. V. 49. P. 3031 – 3038.

18 Li, M., Boggs, M. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound / M. Li, M. Boggs, T.P. Beebe, C.P. Huang // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 466 – 475.

19 Manchester, S. High capacity mercury adsorption on freshly ozone-treated carbon surfaces / S. Manchester, X. Wang, I. Kulaots et al. // Carbon. – 2008. – V. 46. – No. 3. – P. 518 – 524.

20Алексашина, Е.В. Кислотная активация углеродных нанотрубок / Е.В. Алексашина, С.В. Мищенко, Н.В. Соцкая и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, №2. – С. 101 – 105.

21Esawi, A.M., Farag M.M. // Materials and Design. – 2007. – V.28. – P. 2394 – 2401.

22Баженов, С.Л., Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология // С.Л. Баженов, А.А. Берлин. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 352 с.

23Батаев, А.А. Батаев, В.А. Композиционные материалы. Строение, получение, применение. // А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск, 2002. – 377 с.

24 Урванов, С.А. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами: дис. ...к.х.н. / С.А. Урванов. – Москва, 2016. – 155 с.

25 Курочкин, Б.М. Анализ возможности совершенствования технологий добычи сверхвязких нефтей и битумов в залежах со скелетом пласта из твердых пород путем применения комплекса электробур–насос и растворителей битума / Б.М. Курочкин. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 2. – С. 18–23.

26 Зайцева, С.А. Производство нефтяного битума за рубежом / С.А. Зайцева, М.Ш. Ямаева // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – 1987. – № 6. – С.40–44.

27 Molenaar, J.M.M. An investigation into the specification of rheological properties of polymer modified bitumen / J. M. M. Molenaar, E. T. Hagos, M.F.C. Van Der Ven. // Proceedings 3rd Eurasphalt – Eurobitume Congress. – Papers Technical Sessions 5–8. – 2004. – P. 2080–2091

28 Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. – М.: Химия, 1990. – 257 с.

29 Дьячкова, Т.П. Физико – химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: дис. ...д.х.н. / Т.П. Дьячкова. – Тамбов, 2016. – 412 с.

30 Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.

31 Захарычев, Е.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, Ю.Д. Семчиков и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – №1. – С. 100 – 104.

32 Гохман, Л.М. Все начинается с битума / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий // Автомобильные дороги. – 2005. – № 5. – С. 34–37.

33. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. - М.: Транспорт, 1973.

34 Мэттьюз Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. М.: Техносфера, 2004. – 408 с.

35 Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ.ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990 – 512 с.

36 Связующее для полимерных композиционных материалов: учебное пособие / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – Москва: Изд-во МГУ, 2010. – 69 с.

- 37 Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. // М.: «Химия», 2004. – 600 с.
- 38 Полимерные композиционные материалы: учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 118с.
- 39 Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учебное пособие / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2016. – 264 с.
- 40Щурик, А.Г. Искусственные углеродные материалы / А.Г. Щурик. – Пермь, 2009. – 127 – 231 с.
- 41Соколкин, Ю.В. Технология и проектирование углерод – углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов, А.М. Вотинков. – М.: Наука, 1996. – 237 с.
- 42Бушуев, Ю.Г. Углерод – углеродные композиционные материалы / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.Д. Соколов. – М.: Metallurgia, 1999. – 128 с.
- 43 Бочагов Ю.Н. Опыт разработки и промышленного освоения углерод – углеродных композиционных материалов / Ю.Н. Бочагов, Г.Ф. Костин и др. // Ракетнокосмическая техника. – 2007. – Т. 50, вып. 1. – С. 290 – 304.
- 44Дегтярь В.Г. Углерод – углеродные композиционные материалы для изделий ракетно – космической техники / В.Г. Дегтярь, С.Т. Калашников и др. //
- 45Конструкции из композиционных материалов. – 2013. – №2. – С. 12 – 16.
- 46 ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 5 с.
- 47ГОСТ 11506-78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.
- 48ГОСТ 11507-78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.
- 49ГОСТ 11505-75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 4 с.
- 50ГОСТ Р 52056-03. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 8 с.
- 51 ГОСТ 18180-72. Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 4 с.
- 52ГОСТ 11508-74. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 7 с.