



Исследование свойств наноматериалов

И.К. Киямов¹ , Р.И. Вахитова² , Д.А. Сарачева² , Д.В. Сидина^{2*} , Л.С. Сабитов¹

¹ Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия;

² Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

*Контакты: daria-mazankina@yandex.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Для улучшения физико-механических свойств дорожных покрытий активно разрабатываются новые материалы с добавлением наномодифицированных добавок. Авторы исследуют свойства дорожного нефтяного битума с добавлением наноматериала Таунит.

На начальной стадии нефтяной битум нагревали до 100°C. Далее добавляли углеродный наноматериал «Таунит». После этого смесь перемешивали в ультразвуковом гомогенизаторе до тех пор, пока углеродный наноматериал не был равномерно распределен по всему объему. Процесс охлаждения полученной структуры проводился до конца процесса кристаллизации. Затем испытывают образцы на растяжение и прочность с постоянной скоростью деформации или нагрузки до момента разрыва на испытательных машинах. Смешивание с другими компонентами асфальтобетона в стандартном режиме происходит после наномодификации битумной смеси.

При повышенных температурах битумная смесь сохраняет свойства эффективного связующего. Выявлено, что модифицированный углеродный битум обладает хорошими термическими свойствами, а именно имеет более высокую температуру размягчения (Δt находится в диапазоне от 6 до 10°C). Показатель, который косвенно характеризует степень твердости битумных растворов, находится в пределах ГОСТов, снижается на 15–20%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дорожное покрытие, нефтяной битум, наноматериал «Таунит», адгезия.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Киямов И.К., Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Сидина Д.В., Сабитов Л.С. Исследование свойств наноматериалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 65–70. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе проводимые в стране исследования по изучению нанотехнологий востребованы и активно поддерживаются правительством РФ, находятся в списке приоритетных задач по развитию техники и науки. В Татарстане уделяется значительное внимание созданию новых видов продукции, модифицированных нанотрубками. Научный интерес на практическом уровне представляет собой улучшение эксплуатационных свойств дорожных покрытий на основе модификации битумов с добавлением углеродных нанотрубок для производства требуемых экспортоориентированной и импортозамещающей продукции [1–3].

Постоянно увеличивающийся парк транспортных средств требует автомобильные дороги хорошего качества. Однако в настоящее время часто сталкиваемся с проблемой некачественного ремонта дорожного

полотна, который ведется повсеместно из-за низкого качества сырья для изготовления дорожных покрытий. Верхний изнашивающийся слой периодически возобновляется по мере его истирания и определяет эксплуатационные свойства дорожного покрытия [4–5].

Дорожное полотно автомобильных дорог включает в себя следующие компоненты:

- нефтяные дорожные битумы, являющиеся вяжущим материалом и основой для разработки наномодифицированных битумов;
- щебень шлаковый;
- песок требуемого модуля крупности;
- тонкодисперсный минеральный порошок, придающий дорожному полотну прочностные свойства.

Для строительства автомобильных дорог высокого качества важное значение имеет качество сырья, а именно качество битума [6]. Битумы – это смолоподобные или твердые вещества, представляющие

собой смесь углеводородных фракций и их металло-содержащих, азотистых, кислородистых и сернистых производных.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Развитие строительных комплексов определяет высокий уровень спроса на битумы, вынуждая производителей при этом к производству битумов из нефтей различного качества, иногда не пригодных для этого. Такие дорожные битумы характеризуются низкими адгезионными, физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Приоритетными являются вопросы качества дорожного полотна, обеспечиваемые повышением прочностной характеристики адгезионной связи между минеральным наполнителем и нефтяным битумом, так как этот показатель играет решающую роль в сохранении целостности дорожного покрытия [7–10].

Определяющей характеристикой нефтяного битума можно выделить адгезию, характеризующую способность дорожного битума сцепляться с остальными компонентными частицами асфальтобетонной смеси. В случае низкого качества адгезионной способности песок и щебень отцепляются от нефтяного битума, и дорожное полотно начинает крошиться.

Важными также являются и теплотехнические характеристики дорожных битумов. Теплотехнические характеристики материалов включают в себя следующие свойства: температура размягчения, температура вспышки, огнестойкость, теплоемкость, температура хрупкости, теплопроводность и т.д.

Маркировочным признаком дорожных вязких битумов, косвенным образом определяющим вязкость, является значение пенетрации, определяемое глубиной проникания иглы в битумную смесь при температурах 25 и 0°C. Глубина проникновения иглы зависит от содержания асфальтенов в нефтяном битуме и характеризует эксплуатационные свойства битума, а именно прочность, теплостойкость и твердость.

Температура размягчения нефтяного битума характеризует процесс изменения вязкостной составляющей битума с изменением температуры. Этот показатель определяется методом «Кольца и шара», то есть определяется температура, при которой нефтяной битум, расположенный в кольце с заданными размерами, при испытании размягчается и, под действием металлического шарика перемещаясь, касается нижней части пластинки, в это время фиксируется значение температуры размягчения. Битум в расплавленном состоянии заливается в медное кольцо, которое укладывается на стеклянную пластину, пропитанную тальком. На медное кольцо

с битумной смесью накладывается шарик и совместно с термометрическим прибором помещается в емкость с водой. Для шарика и кольца в каждом случае определяют температурное значение, при котором битум, выдавливаемый стальным шариком, касается нижней пластинки. Когда шарик продавливает битум, испытание повторяют. В случае повторного испытания продавливание повторяется. Экспериментальные замеры проводятся в соответствии с ГОСТ 11506-73.

Температура хрупкости характеризуется температурой разрушения нефтяного битума под действием приложенной кратковременной силы.

Температура вспышки характеризуется наименьшей температурой, когда пары нефтяного битума могут вспыхнуть при поднесении к нему источника огня над его поверхностью. Этот показатель характеризует уровень огнеопасности битума в случае его разогрева.

Все эти характеристики должны соответствовать требованиям государственных отраслевых стандартов [11]. При отклонении этих показателей от нормативных требований автомобильные дороги быстро приходят в негодное состояние, что требует большие финансовые затраты на восстановление и ремонт дорожных покрытий.

Для решения обозначенной проблемы активно проводят фундаментальные исследования с применением наномодифицированных материалов. Такие материалы получают методом добавления в традиционные материалы частиц с очень малыми размерами около нескольких нано- и микрометров с целью улучшения требуемых характеристик и свойств материалов [12–13]. Существует много различных видов нанодобавок. Предлагается применять битумные композиционные наномодифицированные материалы, а именно углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки можно представить как протяженную цилиндрическую структуру, имеющую диаметр в несколько десятков нанометров и длину в несколько сантиметров. Существуют технологии, которые позволяют сплести нанотрубки в виде нитей неограниченной длины. Они могут выглядеть как одна или несколько трубчатых свернутых графеновых плоскостей, имеющих полусферическую головку в конце, и рассматривающуюся как часть молекулы фуллерена [14–15]. В настоящий период механизм образования фуллеренов не установлен. Есть предположение, что фуллерены появляются из атомов углерода, которые соединяются между собой в слой, состоящий из бензольных шестичленных сочлененных колец, затем в определенный момент сворачивают слой в какой-либо многогранник. Изображение нанотрубок показано на рис. 1.

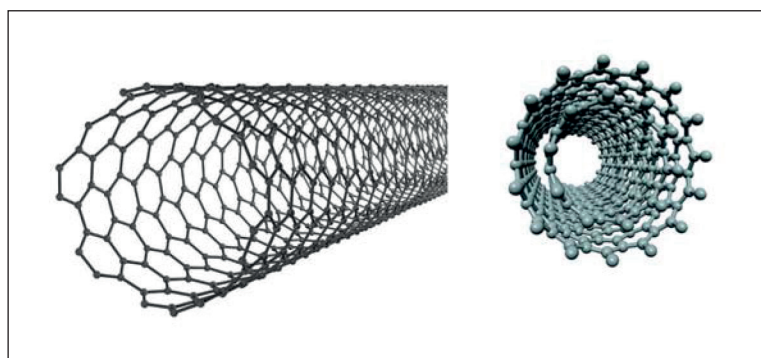


Рис. 1. Изображение нанотрубок

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изготовления асфальтобетонной смеси применяют битум разновидности БНД 90/130 (глубина проникания иглы толщины 0,1 мм при температуре 25°C находится в диапазоне от 91 до 130 мм). В качестве углеродной нанодобавки был выбран компонент «Таунит». Этот компонент представляет собой многослойные пакетированные нанотрубки, в основном, конической формы графеновых слоев. Общий объем примесей в продукте «Таунит» находится в пределах 1%, а его термостабильность — до 6000°C. В табл. 1 представлены параметры углеродного наноматериала «Таунит».

Для изучения физической структуры и свойств наноматериалов использовали оборудование ООО «Центр нанотехнологий РТ» (г. Казань). Микрометрических размеров гранулы углеродного наноматериала представляют собой структуру в виде спутанных пучков углеродных многостенных нанотрубок. Исследовались микроструктуры материала «Таунит». С этой целью применили электронный автоэмиссионный сканирующий высокоразрешающий микроскоп Merlin производства компании CARL ZEISS. Этот микроскоп применяется для измерений микро-

рельефных линейных размеров у различных структур. Изображение под микроскопом наноматериала «Таунит» показано на рис. 2.

Исследования проводились в определенной последовательности. На первоначальном этапе осуществили нагрев нефтяного битума до 100°C. Далее в разогретую смесь добавили углеродный наноматериал «Таунит». Объем углеродного наноматериала, который вводится в смесь, находится в пределах 0,01–0,005 % от массового количества битума. После этого в ультразвуковом гомогенизаторе перемешивали данную смесь до равномерного распределения углеродного наноматериала в общем объеме. Процесс ультразвуковой гомогенизации особенно эффективен для размельчения твердых и мягких частиц. Этот процесс основан на применении действия кавитации, когда исследуемые жидкости подвергаются достаточно интенсивному действию звуковых волн, процесс характеризуется возникновением чередующихся между собой циклов низкого и высокого давлений (около 20 000 циклов в секунду). При низком давлении образуются вакуумные пузырьки малых размеров. При достижении пузырьками определенного размера в период действия высокого давления они мгновенно разрушаются. Высокая

Таблица 1

Параметры углеродного наноматериала «Таунит»

Углеродный наноматериал	Характеристики				
	Диаметр внутренний, нм	Диаметр наружный, нм	Длина, мкм	Поверхность удельная геометрическая, м ² /г	Плотность насыпная г/см ³
Таунит	5–10	20–70	2 и более	120 и более	0,4–0,6
Таунит – МД	4–8	8–15	2 и более	300 и более	0,03–0,05
Таунит – М	10–20	30–80	20 и более	180–200	0,03–0,05

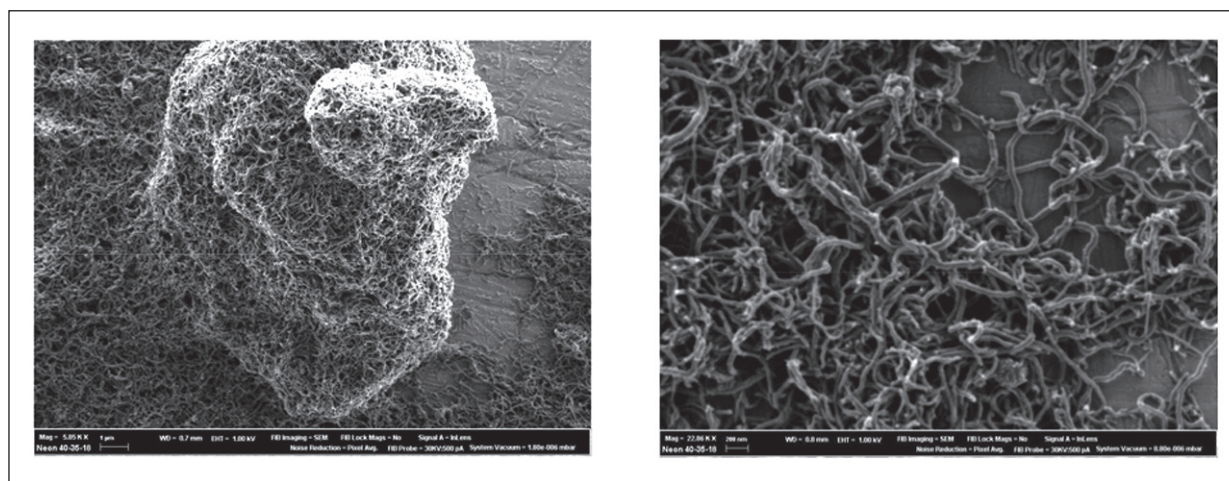


Рис. 2. Наноматериал «Таунит» под микроскопом

скорость и высокое давление жидкостной струи генерируются локально во время внутреннего взрыва, а турбулентность и полученные потоки разрывают агломератные частицы и способствуют сильным столкновениям между отдельными частицами. Процесс охлаждения полученной структуры осуществлялся до окончания процесса кристаллизации. Затем произвели проверку контрольных образцов на растяжение и прочность с постоянной скоростью деформирования или нагружения до момента разрыва на испытательных машинах. Смешение с другими компонентами асфальтобетона при стандартном режиме происходит после наномодифицирования битумной смеси.

В результате проведения экспериментов выявили, что добавление наномодификатора в битумный раствор значительно увеличивает упругость и прочность получаемого асфальтового полотна. Установили следующее: даже незначительные по массе добавки (до 0,005%) углеродных наноматериалов повышают прочностные характеристики битумной смеси при сжатии. Эти характеристики определили по глубине вдавливания штампового элемента в исследуемые образцы.

Также изучили физико-механические свойства образцов битума с модифицированными углеродными наноматериалами, а именно температуру размягчения методом «Кольца и шара» и глубину проникания иглы методом пенетрации. Данные свойства дают возможность использования наномодифицированного битума в составе асфальтобетонной смеси в регионах с жаркими климатическими

условиями. В результате проведения исследований было установлено, что модифицированная углеродная битумная смесь имела улучшенные тепло-технические свойства, так как обладала достаточно высокой температурой размягчения. Показатель, косвенно характеризующий уровень твердости битумных смесей, а именно показатель пенетрации, находился в допустимых пределах в соответствии с нормами ГОСТа [1].

Исследования показывают, что даже малое количество углеродного наноматериала позволяет повысить прочностные характеристики битумной смеси, такие как пластичность, адгезионные свойства и долговечность. Существует необходимость в проведении исследований влияния наноструктурных и полимерных модификаторов в комплексе на прочностные характеристики нефтяных битумов [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышенных температурах битумная смесь сохраняет свойства эффективного вяжущего материала, и, как следствие, сохраняются качественные эксплуатационные параметры. Выявили, что модифицированный углеродный битум имеет хорошие тепло-технические свойства, а именно обладает более высокой температурой размягчения (Δt находится в интервале от 6 до 10°C). Показатель, который косвенно характеризует степень твердости битумных растворов (показатель пенетрации), находится в пределах норм ГОСТа, а иногда на 15–20% уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guz A.N., Rushchitskii Y.Y. Nanomaterials: on the mechanics of nanomaterials // International applied mechanics, 2003. V. 39. P. 1271–1293. DOI: 10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26.
2. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Костромин Р.Н., Муллахметов Н.Р. Разработка модификаторов к дорожным битумам // Вестник Казанского технологического университета. — 2010. — № 7. — С. 469–470.
3. Колесников Г.Н., Гаврилов Т.А. Моделирование условий появления низкотемпературных трещин в асфальтобетонном слое автомобильной дороги // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. — 2018. — № 56. — С. 57–66. DOI 10.17223/19988621/56/5.
4. Гуреев А.А., Быстров Н.В. Дорожные битумы — вчера, сегодня, завтра // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2013. — № 5. — С. 3–6.
5. Вапаев М.Д., Бобаражабов Б., Тешабаева Э.У., Ибадуллаев А. Дорожные композиции на основе модифицированных битумов // Химия и химическая технология. — 2018. — № 4. — С. 46–48.
6. Nguyen thu Huong, Nguyen the Long, Sidorov D.N. A robust approach for road pavement defects detection and classification. Journal of computational and engineering mathematics. 2016. Vol. 3. No. 3. Pp. 40–52. DOI: 10.14529/jcem160305.
7. Zhao Q., Cherg P., Wang J., Wei YU. Damage prediction model for concrete pavements in seasonally frozen regions. Magazine of Civil Engineering. 2018. No. 8. Pp. 57–66. DOI: 10.18720/MCE.84.6.
8. Zavyalov M.A., Kirillov A. M. Evaluation methods of asphalt pavement service life. Magazine of Civil Engineering. 2017. No. 2. Pp. 42–56. DOI: 10.18720/MCE.70.5.
9. Shekhovtsova S.Yu., Korolev E.V., Inozemtcev S.S., Yu J., Yu.H. Methods of forecasting the strength and thermal sensitive asphalt concrete. Magazine of Civil Engineering. 2019. No. 5. Pp. 129–140. DOI: 10.18720/MCE.89.11.
10. Худякова Т.С. О нормативных требованиях к дорожному битуму как материалу целевого назначения // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. — 2008. — № 40. — С. 21–24.
11. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Современные инновационные технологии в производстве битумов и битумных материалов // Нефть. Газ. Новации. — 2011. — № 10. — С. 68–79.
12. Муллахметов Н.Р., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Костромин Р.Н. Модификация дорожных битумов каучуком // Вестник КНИТУ. — 2010. — № 7. — С. 467–468.
13. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Гайнуллин И.Р. Реакционноспособные полимерные модификаторы битума // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова» (ФГБОУ ВПО «ГГНТУ»). — 2015. — С. 295–301.
14. Ширяев А.О., Обухов А.Г., Высоцкая М.А., Шеховцева С.Ю. Полимерные модификаторы битумных вяжущих // Вестник Белгородского государственного университета им. В.Г. Шухова. — 2017. — № 11. — С. 48–54.
15. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. — Введ. 1991-01-01. — М.: Изд-во стандартов. 1996. — 9 с.
16. Хуссейн С.М.Р.Х., Ханфар А. Углеродные нанотрубки: проблемы и перспективы их использования // Успехи современной науки. — 2017. — Т. 4, № 4. — С. 166–169.
17. László I., Gyimesi B., Koltai J., Kürti J. Molecular dynamics simulation of carbon structures inside small diameter carbon nanotubes // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. 2017. V. 254. P. 170–206.
18. Detlef B., Klaus S. Chemomechanical processing – the innovative way of integrating nanoparticles into industrial products // PETROTECH. India: New Delhi. 2009. P. 286.
19. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkosova I.A. Piezoconductivity of chiral carbon nanotubes in the framework of the tight-binding method. Mathematical physics and computer simulation. 2018. Vol. 21. No. 1. Pp. 53–63. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.1.6.
20. Bryantsev Ya.A., Arhipov V.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Okotrub A.V. Control conductance of single walled carbon nanotubes films during synthesis. Magazine of the Siberian Federal University. Series: Mathematics and Physics. 2018. Vol. 11. No. 2. Pp. 222–226. DOI: 10.17516/1997-1397-2018-11-2-222-226.
21. Shah K.A., Najar F.A., Andrabi S.M.A., Islam S.S. Synthesis of carbon nanotubes for device applications // Asian Journal of Chemistry. 2017. V. 29. P. 879–881.
22. Danoglidis P., Falara M.G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M.S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). Nanotechnologies in construction: scientific internet magazine. 2019. Vol. 11. No. 1. Pp. 20–27. DOI:10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27.
23. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization. Advanced materials and technologies. — 2018. — No. 2. — Pp. 18–41. DOI: 10.17277/amt.2018.02.pp.018-041.
24. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Usol'tseva N.V., Khan Yu.A., Chapakov N.A. Studying of structural changes of grapheme layers of carbon nanotubes functionalized by raman spectroscopy. Liquid crystals and their practical use. 2017. Vol. 17. No. 4. Pp. 83–89. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.83.

25. Kulnitskiy B.A., Blank V.D. Iron carbide formation inside carbon nanotubes. Advanced materials sand technologies. 2017. No. 3. Pp. 34–39. DOI: 10.17277/amt.2017.03.pp.034-039.

26. Simagin D.N., Gravin A.A., Kulakov V.Yu., Litovka Yu.V., Dyakov E.A. The effect of taunit carbon nanotubes on the properties of electroplating and anodic oxide coatings. Advanced materials sand technologies. 2016. No. 2. Pp. 35–42. DOI: 10.17277/amt.2016.02.pp.035-042.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Киямов Ильгам Киямович, доктор экономических наук, профессор кафедры «Биомедицинская инженерия и управление инновациями», Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет; ул. Кремлевская, д.18, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420008, kiyamov.ilgam@mail.ru

Вахитова Роза Ильгизовна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, roza-w@mail.ru

Сарачева Диана Азатовна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

Сидина Дарья Владимировна, старший преподаватель кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, daria-mazankina@yandex.ru

Сабитов Линар Салихзанович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Биомедицинская инженерия и управление инновациями», Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет; ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420008

Статья поступила в редакцию: 05.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 27.03.2020.

Статья принята к публикации: 02.04.2020.