

## Модификация битумов и асфальтобетонов углеродными наноматериалами: краткий обзор

А.Р. Кенжегалиева<sup>1</sup>, А.Б. Жамболова<sup>2</sup>, Е.К. Онгарбаев<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

### АННОТАЦИЯ

В краткой обзорной статье рассмотрена модификация нефтяных битумов и асфальтобетонных смесей углеродными наноматериалами. В качестве углеродных наноматериалов выбраны углеродные нанотрубки, фуллерены и графен. Показано влияние добавок углеродных наноматериалов на физико-механические характеристики битумов, полимер-битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей. Содержание углеродных наноматериалов при модификации битумов, полимер-битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей не превышает 5 мас. %, в среднем оставляет около 1 мас. %. Модификация битумов и асфальтобетонных смесей углеродными наноматериалами приводит к повышению температуры размягчения, вязкости, предела прочности на сжатие и снижению глубины проникания иглы и растяжимости. При этом улучшаются степень эффективности битумов и параметр устойчивости к колееобразованию. В обзоре также приводятся сведения о механизме действия углеродных наноматериалов на состав и свойства битумов и асфальтобетонов. Показаны преимущества и недостатки модификации битумов, полимер-битумных вяжущих и асфальтобетонных смесей углеродными наноматериалами. Применение модифицированных наноматериалами битумных вяжущих для дорожных покрытий экономически выгодно из-за многократного увеличения срока их службы. Необходимы дальнейшие исследования для лучшего понимания использования наноматериалов в качестве модификатора битумов на фундаментальном уровне, а также их эксплуатационных характеристик.

*Ключевые слова:* битумы, полимер-битумные вяжущие, асфальтобетонные смеси, углеродные нанотрубки, модификация

### 1. Введение

В условиях современного Казахстана производство дорожно-строительных материалов, соответствующих современным нормативным требованиям, имеет стратегическое значение. Рост интенсивности движения транспортных средств, глобальные изменения климата ужесточают нормативные показатели дорожно-строительных материалов.

Нефтяные битумы, которые производятся отечественными компаниями, имеют определенные эксплуатационные недостатки: характеризуются ограниченным интервалом пластичности и показателями, необходимыми для эксплуатации дорожных покрытий высокого качества, в частности при отрицательных температурах. Следовательно,

необходимо повышение физико-механических характеристик битумов модифицированием различными добавками.

Одним из подходов решения данного вопроса является применение нанотехнологий в модифицировании битумов и асфальтобетонов. Использование нанотехнологий в модификации битумов и асфальтобетонных смесей – это новый подход к подбору модифицирующих добавок, разработке технологий и образованию состава композиционных материалов. Благодаря небольшому размеру и большой площади поверхности наномодификаторы приводят к улучшению характеристик битумных вяжущих по сравнению с их макро- и микроразмерными аналогами.

В обзоре [1] представлены различные наноматериалы и методы, используемые при моди-

\**Ответственный автор*  
E-mail: erdos.ongarbaev@kaznu.edu.kz

фикации битумов, влияние наноматериалов на характеристики битумов и обсуждены механизмы модификации. Описано влияние параметров процесса подготовки на совместимость каждой фазы и стабильность системы модифицированного битума.

Наноматериалы могут улучшить характеристики битумов и асфальтобетонных смесей против растрескивания и колееобразования благодаря своим структурным свойствам. Наночастицы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  улучшили реологические свойства, устойчивость к старению, увеличили прочность и адгезию между битумом и минеральными наполнителями, а также устойчивость дорожного покрытия к колееобразованию и усталостным повреждениям, снизили чувствительность смеси к влаге и увеличили ее срок службы [2, 3].

Авторами статьи [4] представлен критический анализ современных технологий, используемых для улучшения характеристик битумов с помощью наночастиц, с учетом возможных дополнительных преимуществ, таких как антиоксидантный эффект, свойства, препятствующие снятию пленки или УФ-излучения, позволяющих избежать радиационно-индуцированного старения.

Для модифицирования битумов и асфальтобетонов среди наноматериалов также предлагаются углеродные нанотрубки, фуллерены и графен, которые показывают особенные физико-химические свойства для целенаправленного формирования состава и структуры дорожно-строительных композиционных материалов.

В кратком обзоре рассмотрены возможности модификации битумов и асфальтобетонных смесей углеродными наноматериалами, показаны недостатки и преимущества использования модифицирующих нанодобавок.

## 2. Углеродные наноматериалы как модификаторы битумов

Углеродные нанотрубки имеют уникальные свойства, которые обеспечивают перспективу их применения в дорожно-строительной промышленности: высокие значения прочностных характеристик, удельной площади и энергии поверхности, низкая реакционная способность с кислотами и щелочами [5]. Добавление углеродных нанотрубок в битум значительно увеличивает прочность и упругость изготавливаемой асфальтобетонной смеси [6-9]. Нанотрубки благодаря хорошим адгезионным показателям обеспечивают сильное сцепление битума с минеральным наполнителем.

В настоящее время получены различные виды углеродных нанотрубок, однако имеются определенные вопросы, ограничивающие их применение: небольшое количество информации о воздействии наноструктурированных материалов на окружающую среду и здоровье человека, недостатки оборудования технологического и лабораторного масштаба, неоднозначное отношение общества к нанотехнологиям, описывающееся недопониманием и недоверием, высокая способность углеродных нанотрубок к агрегированию, что усложняет их полноценное распространение по объему композиционного материала.

Приведенные сведения не дают возможности полностью использовать имеющиеся уникальные свойства углеродных нанотрубок в композиционном материале, к примеру, их значительный модуль упругости и прочность при низкой плотности [10].

Авторы работ [11, 12] битум марки БНД 90/130 нагревали до температуры  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , затем в него добавляли 0,005-0,01 мас. % углеродный наноматериал «Таунит» и перемешивали в мешалке с ультразвуком в течение 6 ч для формирования механически однородной смеси с полноценным распространением наноматериала. Далее битум в течение 10 ч охлаждали до завершения процесса кристаллизации. Модификация битума углеродным наноматериалом привела к увеличению предела прочности при сжатии в 1,5-2 раза по сравнению с исходным дорожным битумом.

Установлено, что введение в нефтяной битум марки БН 70/30 углеродного наноматериала «Таунит» в количестве 0,01 мас. % не повлияло на среднюю плотность битума, водопоглощение и коэффициент линейного термического расширения уменьшились на небольшие значения [13]. Вязкость битумных мастик горячего назначения снизилась, в то время как вязкость битумных мастик холодного назначения – повысилась. Температура размягчения битумных мастик горячего типа увеличилась незначительно – на  $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ , данный показатель битумных мастик холодного типа повысился на  $1,5\text{-}2\text{ }^\circ\text{C}$ . При добавлении углеродных нанотрубок дуктильность битумной мастики холодных марок практически не поменялась, для битумной мастики горячих марок – установлено ее увеличение. Модифицирование углеродным наноматериалом «Таунит» привело к повышению долговечности битумных композиционных материалов в широком интервале температур и напряжений. Такое воздействие объясняется изменением кинетики процесса термической деструкции и повышением энергии активации процесса разру-

нения. Все это подтверждает химический механизм реакции взаимодействия углеродного наноматериала «Таунит» с продуктами термического разложения битума и формирование больших кинетических частиц.

Недостатками проведенного исследования являются длительная обработка ультразвуком в течение 6 ч для полного распространения и модифицирования битума, длительный и технологически трудный синтез получения модифицирующего углеродного наноматериала «Таунит». Синтез углеродного наноматериала осуществляется методом газофазного химического осаждения – процессом каталитического пиролиза углеводородов на никель-магниевом катализаторе при атмосферном давлении и диапазоне температур от 580 до 650 °С.

В работе [14] были приготовлены составы модифицированных битумов БНД 90/130 с содержанием нанодобавок от 0,1 до 0,5 мас. %. Введение углеродного наномодификатора и фуллеренсодержащей сажи в нефтяной дорожный битум привело к увеличению температуры размягчения, уменьшению температуры хрупкости, глубины проникания иглы и растяжимости, что обусловлено структурированием системы. Механизм действия модификатора объясняется образованием новых элементов дисперсной фазы, которые полностью распространены в межмолекулярном пространстве, и обеспечением уплотнения битумного слоя. Предполагается, что в битумно-наномодификаторной системе не формируются химические связи, а равновесие обеспечивается обратной физической адсорбцией. Это подтверждает гипотезу о том, что углеродный наноматериал не влияет на групповые компоненты битума, а распределяется в межмолекулярном пространстве и диспергируется на молекулярном уровне.

Уменьшение потери массы битума после прогрева при введении в состав 0,1-0,25 мас. % наномодификатора происходит из-за  $\pi$ -сопряженных двойных связей молекул фуллерена  $C_{60}$ , которые присоединяют свободные радикалы и показывают антиоксидантные свойства [15]. Это приводит к снижению доли процесса испарения на поверхности компонентов битума, которые имеют низкую температуру кипения.

По данным источника [16], с введением и увеличением содержания углеродных нанотрубок от 0,1 до 0,5 % температура размягчения битума марки БНД 90/130 уменьшается. Уменьшение вязкости битума при значениях температур технологического процесса благоприятствует улучшению адгезии поверхности минерального мате-

риала – наполнителя битума. Добавка наночастиц увеличивает эластичность битума при низкой температуре и сопротивляемость деформации. При добавлении 0,1 % углеродных нанотрубок температура хрупкости битума также снижается. Установлено, что фуллеренсодержащий модификатор усиливает адгезию благодаря его большому количеству в составе нанокompозита. Использование углеродного наноматериала обеспечило повышение адгезии битума с минеральным материалом на 30-40 % в зависимости от содержания модификатора и температуры приготовления асфальтобетонной смеси.

Авторы работы [16] предполагают, что смолы при взаимодействии с битумом показывают больше активности по сравнению с другими компонентами и обеспечивают пластичность битума. При этом пенетрация битума уменьшается и он приобретает больше твердости, что подтверждает взаимодействие асфальтенов с фуллеренами, так как асфальтены определяют степень твердости битумов [17].

Добавление 1 % углеродных нанотрубок снизило пенетрацию на 16 %, увеличило температуру размягчения на 6,8 % и кинематическую вязкость битума марки 60/70 на 17 % [18]. С увеличением количества нанотрубок параметр устойчивости к колееобразованию также увеличен как для исходных, так и состаренных образцов битума. Глубина колеи уменьшилась на 45 % при добавлении 0,5 % углеродных нанотрубок, данное количество нанотрубок также обеспечило улучшение сопротивления к низкотемпературному растрескиванию: температура разрушения снизилась с -24,8 °С до -26,4 °С и прочность на излом увеличилась с 4,3 МПа до 4,55 МПа.

Добавление 3 % и 5 % многостенных углеродных нанотрубок привело к повышению степени эффективности PG битума на 2° и 4°, соответственно, при этом параметр колееобразования  $G^*/\sin$  увеличился на 18 % и 130 %, соответственно [19].

Результаты модифицирования битума 3 % многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) показали значительное улучшение комплексного модуля сдвига, температуры разрушения и устойчивости к колееобразованию [20]. Использование МУНТ в качестве модификатора битума увеличило его температуру размягчения и вязкость, улучшило температурную чувствительность, следовательно, привело к получению более жесткого и устойчивого к течению асфальта, особенно в жарком климате.

Введение углеродных нанотрубок в битум привело к снижению пенетрации и пластичности, одновременно увеличивая температуру размягчения и жесткость битума [21]. С их добавлением индекс пенетрации битума увеличился, что снижает температурную чувствительность и термическую восприимчивость. С увеличением содержания нанотрубок комплексный модуль сдвига  $G^*$  увеличился, а фазовый угол битума уменьшился, что привело к улучшению жесткости и эластичному поведению битума. Добавление 1 % и 3 % углеродных нанотрубок в битум снижает глубину колеи на 25 % и 37 %, соответственно. Показатель степени эффективности PG 76 был достигнут при добавлении оптимального количества – 3 % углеродных нанотрубок в битум. Для улучшения стабильности нанотрубок в растворителе рекомендуются обработка ультразвуком и магнитное перемешивание.

Обнаружены снижение температурной чувствительности и улучшение высокотемпературных свойств битума при добавлении графена или углеродных нанотрубок [22]. 5 % графена способствовали увеличению теплопроводности и температуропроводности на 300 %, 5 % углеродных нанотрубок увеличивали эти параметры на 72 % при 20 °С. 3 % графена обеспечивали превосходный потенциал применения для улавливания солнечной энергии и покрытий с таянием снега по сравнению с углеродными нанотрубками благодаря его всестороннему вкладу в тепловые свойства, осуществимость строительства, высокотемпературные характеристики и низкотемпературные характеристики асфальтобетонных вяжущих.

Для изучения влияния углеродных наноматериалов на способность битума к самовосстановлению авторы статьи [23] использовали метод моделирования молекулярной динамики. При добавлении 0,5 % углеродных нанотрубок среднеквадратичное смещение битума было увеличено примерно на 652 % и 230 % при оптимальных температурах. Оптимальный диапазон температуры затвердевания битумных вяжущих, модифицированных нанотрубками, – 45-55 °С, а оптимальное содержание нанотрубок – 0,5 %.

Углеродные нанотрубки значительно повышают температурную чувствительность, вязкость и высокотемпературные свойства модифицированного ими биоасфальта, однако при этом они снижают его пластичность и низкотемпературные свойства [24]. При содержании 1,5-2 % УНТ и 5-7,5 % биоасфальта сохраняются превосходные реологические свойства биоасфальта.

В работах [25, 26] авторами проводилось модифицирование дорожного нефтяного битума образцами шунгита месторождения Коксу (Казахстан). Образцы шунгита предварительно были измельчены путем механохимической активации для улучшения их поверхностных и адгезионных свойств. В результате модифицирования шунгитом температура размягчения битума увеличилась, а дуктильность и глубина проникания иглы уменьшились. Оптимальное содержание механохимически активированного шунгита составляло 1 мас. %. Сравнение образцов шунгита карбонатного и сланцевого происхождения показало, что карбонатные более благоприятны в качестве модификатора.

В табл. 1 показано сравнение влияния различных видов углеродных наноматериалов на физико-механические характеристики битумов.

Как видно из таблицы 1, содержание углеродных наноматериалов при модификации не превышает 5 %. Добавление углеродных нанотрубок повышает температуру размягчения, вязкость и улучшает жесткость битума, тем самым повышая его степень эффективности и устойчивость к колееобразованию. Тип вяжущего, метод смешивания, тип смесителя, свойства углеродных наноматериалов и время смешивания также играют ключевую роль в модификации битума, существенно влияя на характеристики полученного асфальтового вяжущего [27].

### 3. Углеродные наноматериалы как модификатор полимербитумных вяжущих

В настоящее время в дорожном строительстве активно используются полимер-битумные вяжущие – битумы, модифицированные полимерами. В развитых странах доля битумных материалов, модифицированных полимерами, составляет более 10 %. Полимер-битумные композиционные материалы обладают высокими значениями стойкости к трещинообразованию, теплопроводности, сдвигообразованию, низкотемпературному растрескиванию и прочности. Однако они имеют некоторые недостатки, такие как расслаиваемость из-за того, что они являются многокомпонентной системой, склонны к старению и имеют малую адгезию. Кроме того, модифицирование битума с небольшим содержанием полимера, например, 1 % стирол-бутадиен-стиролового (СБС) блок-сополимера повышает стоимость композиционного материала более чем в 2 раза.

**Таблица 1.** Сравнение влияния углеродных наноматериалов на характеристики битумов

Углеродный наноматериал	Содержание, мас. %	Повышение характеристики битума	Снижение характеристики битума	Ссылка на литературу
«Таунит»	0,005-0,01	Предел прочности при сжатии в 1,5-2 раза	-	[11-13]
Фуллерен-содержащая сажа	0,1-0,5	Температура размягчения	Температура хрупкости, пенетрация, растяжимость, потеря массы битума после прогрева	[14-15]
Углеродные нанотрубки	0,1-0,5	Эластичность при низкой температуре, сопротивляемость деформации, адгезия с минеральным материалом	Температура хрупкости, пенетрация	[16-17]
Углеродные нанотрубки	0,5-1,0	Температура размягчения на 6,8 %, кинематическая вязкость на 17 %, прочность на излом на 0,25 МПа	Пенетрация на 16 %, глубина колеи на 45 %, температура разрушения на 1,6 °С	[18]
Многостенные углеродные нанотрубки	3,0 и 5,0	Степень эффективности (PG) на 2° и 4°, параметр колееобразования G*/sin на 18 % и 130 %	-	[19]
Многостенные углеродные нанотрубки	3,0	Комплексный модуль сдвига, температура разрушения, устойчивость к колееобразованию, температура размягчения, вязкость	-	[20]
Углеродные нанотрубки	1,0 и 3,0	Температура размягчения, жесткость, индекс пенетрации, комплексный модуль сдвига G*, степень эффективности PG до 76	Пенетрация, пластичность, фазовый угол, глубина колеи на 25 % и 37 %	[21]
Графен или углеродные нанотрубки	5,0	Теплопроводность и температуропроводность на 300 % (графен) и 72 % (УНТ)	-	[22]

В связи с этим, в последние годы рекомендуется модификация полимеров наноразмерными добавками [28, 29]. При этом актуальными вопросами при формировании полимерных нанокпозиционных материалов становятся полное распространение модификатора в полимерной матрице и организация передачи нагрузки от полимерной матрицы к наномодификатору. Первый вопрос решается деструкцией агрегатов наноразмерного модификатора с последующим его полноценным распространением в матрице, что, обычно, затруднено большими значениями вязкости полимера. Для решения второго вопроса необходима организация поверхностного взаимодействия на границе «матрица-наполнитель», иначе физико-механические характеристики не достигают целевых индикаторов.

В работе [30] в качестве наномодификатора использованы одностенные углеродные нанотрубки, которые синтезированы способом термического испарения графита в присутствии никель-хромового катализатора в электрической дуге. Получен-

ные нанотрубки состояли из графитовых наночастиц длиной 20-100 нм и наночастиц металлов диаметром 5 нм. Определено оптимальное содержание нанотрубок (0,0001 %) в составе вяжущего на основе битума БНД 60/90, обеспечивающее улучшение свойств композита с одновременным сокращением содержания полимера (2,5 % бутадиен-стирольный термоэластопласт) на 38 %. Установлено, что добавление нанотрубок во время приготовления матрицы полимера приводит к протеканию процессов структурирования межфазных слоев, благодаря которым образуется так называемая «гофрированная» структура. Результаты флуоресцентного микроскопического анализа полимербитумных вяжущих показали уменьшение диаметра макромолекул полимера при добавлении наномодификатора и их полноценное распространение в объеме битума, что способствует повышению его стабильности.

Авторами статьи [31] показано, что полимербитумные вяжущие, модифицированные наноматериалами, мало подвергаются процессам ста-

рения, что объясняется протеканием процессов пептизации смол и асфальтенов в их составе и их сшивки с матрицей полимера. Установлено, что нанотрубки в количестве 0,00001 % показывают себя в качестве сшивающего агента и ингибитора процесса старения в полимербитумных композициях. Одностенные углеродные нанотрубки оказывают сильное воздействие на теплостойкость битума, многостенные нанотрубки – на низкотемпературные показатели. Асфальтобетонные смеси, приготовленные на основе полимербитумных вяжущих, модифицированные нанотрубками, показали повышенные значения водостойкости, теплостойкости и сдвигустойчивости.

Установлено, что наномодифицированное полимер-битумное вяжущее менее чувствительно к процессам старения, что является результатом пептизации асфальтено-смолистых комплексов в структуре модифицированных вяжущих и их построения с полимерной матрицей [32]. Нанотрубки действуют как адаптирующий агент и ингибитор процессов старения полимер-битумных вяжущих. Процесс диффузии углеродных нанотрубок в битум осуществлялся при температуре 100 °С в присутствии пластификатора. В результате удалось добиться равномерного диспергирования и распределения наночастиц в объеме пластификатора, что позволило интенсифицировать процессы внедрения углеродных нанотрубок в матрицу композита. Использование наномодифицированных полимер-битумных вяжущих повышены водостойкость, термостойкость и сопротивление к сдвигу асфальтобетонных смесей.

Выявлено оптимальное содержание одностенных углеродных нанотрубок (0,001 %), полимера СБС (стирол-бутадиен-стирол) (3,5 %) и отработанного технического масла (4 %), что синергетически улучшило эксплуатационные характеристики и класс эффективности (PG) битума с 52-22 на 64-34 [33]. Установлено, что одностенные углеродные нанотрубки обеспечивают улучшение параметра прочности связующего на 150 %, улучшение релаксационных свойств при низких температурах и устойчивости к усталостным повреждениям.

Углеродные наноматериалы стали мостом между стирол-бутадиен-стироловым сополимером и битумом благодаря своей микроскопической циклической структуре и сопряженным связям [34]. Оптимальное содержание углеродных наноматериалов составило 1 %, а высоко- и низкотемпературные свойства и стабильность при хранении модифицированного битума улучшились при оптимальной дозировке.

Модифицирование битума оксидом графена (ГО) и стирол-бутадиен-стироловым блок-сополимером (СБС) обеспечивало синергетический эффект модификации, улучшая температуру размягчения, низкотемпературную пластичность, вязкость, устойчивость к старению и стабильность при хранении модифицированного битума [35]. Оптимальное содержание ГО и СБС составляло 0,2 % и 5 %, соответственно. Введение ГО эффективно повышает прочность связи между СБС и битумом за счет одновременного связывания ГО с битумом и СБС, способствуя более равномерному распределению СБС в асфальте, что приводит к синергетическому эффекту модификации ГО/СБС. Линейные алканы битума входят в слой ГО, образуя интеркалированную структуру, а некоторые слои листа ГО входят в битум, образуя вспученную структуру, эти две структуры предотвращают старение асфальта. Границы раздела ГО/битум и ГО/СБС связываются преимущественно водородными связями, тогда как граница раздела СБС/асфальт связывается преимущественно ван-дер-ваальсовыми связями. Поэтому прочность межфазного сцепления между СБС и битумом самая слабая.

В таблице 2 представлено сравнение влияния различных видов углеродных наноматериалов на физико-механические характеристики полимер-битумных вяжущих. Как видно из таблицы 2, при модификации полимер-битумных вяжущих содержание углеродных наноматериалов не превышает 0,2 %, при этом содержание полимера составляет 2,5-5,0 %. Модифицирование битума углеродными наноматериалами совместно с полимером приводит к улучшению стабильности, прочности, повышению степени эффективности и устойчивости к старению.

#### **4. Углеродные наноматериалы как модификаторы асфальтобетонных смесей**

Разработана технология приготовления суспензии путем ультразвукового диспергирования углеродных трубок в среде органических растворителей в массе нефтяного битума [36]. За счет введения углеродных нанотрубок в количестве 2 % в разогретый битум значительно повышаются прочность и эластичность получаемого асфальтобетона. Результаты испытаний показали улучшение всех качественных показателей асфальтобетона на 7-9 %, что позволяет говорить о повышенных прочностных характеристиках полученного композита.

**Таблица 2.** Сравнение влияния углеродных наноматериалов на характеристики полимер-битумных вяжущих (ПБВ)

Углеродный наноматериал	Содержание, мас. %	Полимер	Повышение характеристики ПБВ	Снижение характеристики ПБВ	Ссылка на литературу
Одностенные углеродные нанотрубки (20-100 нм)	0,0001	2,5 % СБС	Стабильность	-	[30]
Углеродные нанотрубки	0,00001	-	Водостойкость, теплостойкость, сдвигоустойчивость	Старение	[31]
Углеродные нанотрубки	-	-	Водостойкость, термостойкость, сопротивление сдвигу	Старение	[32]
Одностенные углеродные нанотрубки	0,001	3,5 % СБС	Класс эффективности (PG) на 12 °, прочность на 150 %, релаксационные свойства при низких температурах, устойчивость к усталостным повреждениям	-	[33]
Оксид графена	0,2	5 % СБС	Температура размягчения, низкотемпературная пластичность, вязкость, устойчивость к старению, стабильность	-	[34]

После добавления 1,5 мас.% углеродных нанотрубок устойчивость асфальтобетонной смеси к высокотемпературному колееобразованию увеличилась на 24,3 %, а модуль жесткости при изгибе и трещиностойкость при низкой температуре увеличились значительно [37].

Наноструктурирующий модификатор для асфальтобетона [38] состоит из битума, равномерно диспергированных в нем 0,2-10 мас. % углеродных нанотрубок, 10-20 мас. % технического углерода и 1-20 мас. % органоглины. Диспергирование осуществлялось в ванне при воздействии ультразвуком в течение 10 мин при 180 °С. В результате испытаний показано увеличение прочности на сжатие асфальтобетона с 5,6 до 8,6 МПа, что объясняется стремлением наноструктурированной системы к уменьшению свободной энергии за счет синергетического усиливающего эффекта.

Недостатками наномодификатора являются его большое содержание в составе асфальтобетонной смеси в количестве до 10 % от массы смеси и дополнительное воздействие ультразвуком для полного распределения модификатора в битуме.

Для приготовления наномодифицирующей добавки ArmBit для битумов и асфальтобетонов предложен состав ArmCar, содержащий многостенные углеродные нанотрубки и наноалмазы. Модификация отличается тем, что битум напрямую поглощает наночастицы сразу после

образования, это предотвращает от агрегации до полугода. При введении наномодификатора в концентрации 0,005 мас. % асфальтобетон показал более повышенные физико-механические характеристики в сравнении с требованиями нормативного документа [39]. Механизм действия наномодификатора объясняется взаимодействием длинномерных молекул битума с образованием прочной пространственной сетки. Добавление модификатора в матрицу асфальтобетона инициирует специфический физико-химический процесс превращения поверхностной энергии наноразмерных частиц, что приводит к упорядочению и упрочнению матрицы.

Разработанные авторами патентов на изобретения [40, 41] составы асфальтобетонных смесей состояли из щебня, песка, битума и углеродного модификатора. В составе смесей применяли щебень фракции 5-15 мм, битум марки БНД 90/130, кварц-полево-шпатовый песок с модулем крупности 3. В качестве углеродного модификатора предложены углеродные наноматериалы или фуллереновые смеси. Синтез указанных модификаторов проводили плазменной обработкой угля в плазменном реакторе. Они имели луковичную и нитевидную углеродные структуры. Наномодификатор добавляли в количестве 0,03-0,06 мас. % в битум, подогретый до 130-140 °С. В состав асфальтобетона также добавляли минеральный порошок МП-1. Содержание компонентов асфальтобетонной смеси выглядит следующим образом, мас.

‰: щебень – 42-44, песок – 48-50, минеральный порошок МП-1 – 8-9, битум – 5,4-5,6. В результате модификации прочность на сжатие асфальтобетона при 20 °С и 50 °С увеличилась до 3,9-4,3 МПа и 1,6-1,75 МПа, соответственно. Прочность асфальтобетонной смеси повышается благодаря улучшению структуры модифицированного битума углеродными наноматериалами, что приводит к эффективному переводу битума из объемного в пленочное состояние.

Тонкое измельчение и закрепление на поверхности минерального материала – достаточно сложная задача: полимерные материалы слишком пластичны, плохо поддаются измельчению и, кроме того, полимеры, растворимые в битуме, обладают низкой адгезией к минеральным материалам. Поэтому в статье [42] предложено модифицировать полимербитумные вяжущие углеродными наночастицами, которые хорошо связываются не только с полимерами, но и с поверхностью минеральных компонентов. Модифицирование доломитовой муки как минерального порошка 10 % наночастиц углерода, 3 % полимера ДСТ-30 и 4-10 % пластификатора позволило получать асфальтобетонное вяжущее по свойствам, аналогичное полимербитумным вяжущим.

В работе [43] показано, что совместное введение полимера ДСТ и суспензии на основе дизельного топлива и углеродной нанотрубки позволило получить модифицированное дорожное вяжущее, обладающее повышенными показателями пенетрации и эластичности. Увеличение содержания нанотрубок привело к снижению дуктильности и падению эластичности, оптимальная концентрация нанотрубок составила 0,016 %. Улучшение эксплуатационных характеристик объясняется участием активных углеродных центров в создании пространственной сшитой структуры. Для предотвращения агломерации нанотрубок суспензия приготовлена при помощи ультразвука, при этом дизельное топливо использовано как пластификатор.

Авторы статьи [44] рациональным количеством добавки технического углерода марки № 375 считают 0,15-0,3 %. В этом случае при относительно небольшом количестве модификатора пенетрация битума снижается с 92 до 82 ед., по значениям дуктильности и температуры размягчения по КиШ битум соответствуют марке БНД 70/100. Определено, что модификация техническим углеродом низкой дисперсности в сухом виде практически не влияет на характеристики битума по сравнению с углеродом без предварительной активации. При модификации битума техническим углеродом

№ 375 нет необходимости проведения предварительной активации, несмотря на это вязкость и температурная устойчивость битума повышаются.

Авторами статьи [45] рассмотрены различные наномодификаторы для битумов, которые получены обработкой минеральных компонентов (минеральный порошок МП-1, диатомит, кварцевый песок после активации) нанометровым слоем госсиполовой смолы, каучука или бикомпонентного золя. Эффективным оптимальным наномодификатором определен диатомит, модифицированный золем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  с размером мицелл не более 20 нм. Диатомитами называют осадочные породы на основе кремнезема аморфной структуры и высокой пористости. Процесс взаимодействия диатомита с битумом на границе раздела фаз описывается физической адсорбцией с формированием стабильной битумной оболочки на поверхности. Вместе с этим возможно образование с битумом хемосорбционных связей благодаря малому количеству катионных групп. Структура диатомита из-за разветвленной пористости обеспечивает проникание внутрь зерен легких фракций битума. Таким образом, компоненты битума диффундируют избирательно: масла и смолы внедряются внутрь диатомита по капиллярам и образуют слой, богатый асфальтенами, на поверхности зерен минерала [46]. Модификация диатомита наномодификатором на основе золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  повышает удельную площадь поверхности и количество активных центров, что в конечном итоге приводит к улучшению физико-механической активности.

В описании патента на изобретение [47] предложена асфальтобетонная смесь, модифицированная наноматериалом, минеральная часть которой состоит из щебня, отсева щебня и песка. Органическое вяжущее представлено нефтяным битумом марки БНД 90/130. Наномодификатор представляет собой резиновую крошку с размером частиц 0,75 мм, механохимически активированную nanoшпинелью магния. Содержание компонентов наномодификатора, ‰: резиновая крошка – 7 и nanoшпинель магния – 0,5 от массы битума. В результате модифицирования наномодификатором битума с последующим приготовлением асфальтобетонной смеси предел прочности образцов при сжатии при 20 °С увеличен в 1,4 раза, при 50 °С – в 2,6 раза, для образцов, насыщенных водой, – в 1,35 раза по сравнению со смесью без модификатора.

Несмотря на то, что предложенный способ обеспечивает повышение технических показателей дорожных покрытий, недостатками его явля-

**Таблица 3.** Сравнение влияния углеродных наноматериалов на характеристики асфальтобетонных смесей

Углеродный наноматериал	Содержание, мас. %	Компоненты	Повышение характеристик асфальтобетона	Снижение характеристик асфальтобетона	Ссылка на литературу
Углеродные нанотрубки	2,0	-	Прочность, эластичность	-	[36]
Углеродные нанотрубки	1,5	-	Устойчивость к высокотемпературному колебанию на 24,3 %, модуль жесткости при изгибе, трещиностойкость при низкой температуре	-	[37]
Углеродные нанотрубки	0,2-10,0	10-20 % технического углерода, 1-20 % органоглины	Прочность на сжатие на 3 МПа	-	[38]
Углеродные нанотрубки	0,03-0,06	8-9 % минерального порошка МП-1	Прочность на сжатие при 20 °С и 50 °С до 3,9-4,3 МПа и 1,6-1,75 МПа	-	[40-41]
Углеродные нанотрубки	0,016	Полимер, ДСТ, дизельное топливо	-	Пенетрация, дуктильность, эластичность	[43]
Технический углерод № 375	0,15-0,3	-	-	Пенетрация на 10 ед.	[44]
Наношпинель магния	0,5	7 % резиновой крошки	Предел прочности при сжатии при 20 °С в 1,4 раза, при 50 °С – в 2,6 раза	-	[47]

ются отсутствие массового тиража производства наношпинели магния и трудности, связанные с воспроизведением технологии в производственном масштабе. Это в дальнейшем затрудняет широкое распространение предложенного способа модифицирования дорожных покрытий и ухудшает качество получаемых продуктов.

В табл. 3 показано сравнение влияния различных видов углеродных наноматериалов на физико-механические характеристики асфальтобетонных смесей. При прямом модифицировании асфальтобетонных смесей содержание углеродных наноматериалов в основном не превышает 2,0 %. При этом для улучшения физико-механических характеристик в состав асфальтобетонных смесей добавлены другие виды модификаторов и минеральных наполнителей, как технический углерод, органоглины, резиновая крошка, полимеры и минеральные порошки. Асфальтобетоны, модифицированные углеродными наноматериалами, характеризуются улучшенными показателями прочности на сжатие и устойчивости к колебанию, при этом снижаются их пенетрация и дуктильность.

В статье [48] предложены критерии для оценки

эффективности использования наноразмерного модификатора минерального компонента асфальтобетонной смеси с учетом эксплуатационных свойств и экономических затрат, необходимых для повышения технических характеристик. В составе бетона марки ЦМА-20 в качестве минерального компонента использовали порошок диатомита, модифицированного золев  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , который показал улучшение технико-экономической эффективности на 28 % по сравнению с обычным щебеночно-мастичным асфальтобетоном. Показатель эффективности асфальтобетонной смеси увеличен на 35 % при включении в состав асфальтобетонной смеси порошка диатомита, модифицированного золев  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , в качестве минерального наполнителя.

## 5. Заключение

Таким образом, использование модифицированных углеродными наноматериалами битумов и асфальтобетонных смесей в дорожном строительстве повышает их основные физико-механические характеристики, при этом технология получения дорожно-строительных материалов

не претерпевает изменений. Углеродные наноматериалы в виде модификаторов добавляются в среднем в малом количестве до 1 мас. %. Модификация битумов и асфальтобетонных смесей углеродными наноматериалами показала свою экономичность, эффективность и привела к образованию очень прочного композиционного материала, который имеет улучшенные физико-механические характеристики и эксплуатационные свойства. В результате модификации наблюдается улучшение прочности, упругости, водо-, тепло- и морозостойкости асфальтобетона, расширяется диапазон отрицательных температур его укладки.

Наночастицы рассматриваются как очень эффективные добавки для повышения общих характеристик, увеличения вязкости, параметра колееобразования и восстановления после деформации. Однако они дороги, поэтому для крупномасштабного использования необходимо найти хрупкое равновесие между затратами и выгодами.

Стоит отметить, что одним из барьеров для более широкого применения наноматериалов в составе дорожно-строительных материалов является отсутствие международных стандартов, в том числе отсутствие регулирования, связанного с микро- и нанодисперсными добавками [49]. Другие существующие проблемы включают безопасное использование наноматериалов, долгосрочные свойства, долговечность материалов и правильное распыление нанодобавок для асфальта и битума.

Несмотря на увеличение стоимости асфальтобетонной смеси при модификации углеродными нанотрубками сокращается объем работ по техническому обслуживанию и продлевается срок службы дорожного покрытия. Применение модифицированных наноматериалами битумных вяжущих для дорожных покрытий экономически выгодно из-за многократного увеличения срока их службы. Для модификации нет необходимости закупки нового оборудования, так как углеродный наноматериал добавляется в производственный цикл асфальтобетонной смеси на стадии перемешивания составляющих. Асфальтобетонные составы на основе битумов, модифицированных углеродным наноматериалом, могут быть рекомендованы для применения при устройстве покрытий и оснований на автомобильных дорогах всех категорий во всех дорожно-климатических зонах.

Применение наноматериалов в качестве модификатора для улучшения физических и химических свойств асфальтобетонов является недо-

статочным, особенно в контексте долговечности [50]. Существующие исследования свойств наночастиц против старения битумов в качестве модифицированного связующего неадекватны, поэтому необходимы исследования фундаментального эффекта наночастиц с другими модификаторами для улучшения характеристик асфальта. Также необходимы дальнейшие исследования для лучшего понимания использования наночастиц в качестве модификатора битума на фундаментальном уровне, а также его эксплуатационных характеристик.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО РК по проекту программно-целевого финансирования BR21882255 «Разработка новых способов переработки тяжелых нефтей, нефтяных остатков, нефтебитуминозных пород, окисления гудрона с добавкой модификаторов для расширения производства битумов».

### Список литературы

- [1]. Fang C., Yu R., Liu S., Li Y. Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2013. – Vol. 29. – No. 7. – P.589-594.
- [2]. Shafabakhsh G.A., Sadeghnejad M., Alizadeh S. Engineering the effect of nanomaterials on bitumen and asphalt mixture properties. A review // *The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*. – 2023. – Vol. 18. – Iss. 2. – P.1-31.
- [3]. Oda A.W., El-Desouky A., Mahdy H., Moussa O.M. Effects of Asphalt Modification with Nanomaterials on Fresh and Stored Bitumen // *International Journal of Architectural and Environmental Engineering*. – 2022. – Vol. 16. – No. 3. – P.85-90.
- [4]. Calandra P., Loise V., Porto M., Rossi C.O., Lombardo D., Caputo P. Exploiting Nanoparticles to Improve the Properties of Bitumens and Asphalts: At What Extent Is It Really Worth It? // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – P. 5230.
- [5]. Kim S.W., Kim T., Kim Y.S., Choi H.S., Lim H.J., Yang S.G., Park C.R. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – Iss. 1. – P.3-33.
- [6]. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. – М.: Бином, 2011. – 488 с.
- [7]. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С.1191-1231.
- [8]. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные

- наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. – 469 с.
- [9]. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 364 с.
- [10]. Иноземцев С.С., Королев Е.В. Разработка наномодификаторов и исследование их влияния на свойства битумных вяжущих веществ // Вестник МГСУ. – 2013. – № 10. – С.131-139.
- [11]. Запороцкова И.В., Архарова И.В. Углеродные наноматериалы для дорожного строительства // Вестник ВолГУ. Сер. 3. – 2015. – № 1. – С.103-109.
- [12]. Патент РФ № 2515007. Способ упрочнения асфальтового дорожного покрытия углеродным наноматериалом / Запороцкова И.В., Сиплиевый Б.Н. – Оpubл. 10.05.2014. Бюл. № 13.
- [13]. Ярцев В.П., Долженкова М.В., Петрова Н.В. Влияние наполнителей и нанодобавок на эксплуатационные свойства композитов на основе битума // Вестник ТГТУ. – 2014. – Т. 20. – № 4. – С.801-809.
- [14]. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Буянтуев С.Л. и др. Асфальтобетон с использованием углеродных наномодификаторов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 6. – С.21-24.
- [15]. Гринюк И.И., Прилуцкая С.В., Слободяник Н.С. и др. Агрегатное состояние C<sub>60</sub>-фуллерепа в различных средах // Biotechnol. acta. – 2013. – № 6.
- [16]. Белова Н.А., Исраилова З.С., Страхова Н.А. Проблемы и перспективы производства нефтяных битумов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. – 2016. – № 2. – С.139-150.
- [17]. Шестаков Н.И. Модификация асфальтобетона с углеродными нанодобавками: дисс. канд. техн. наук. – Улан-Удэ, 2015. – 132 с.
- [18]. Eisa M.S., Mohamady A., Basiouny M.E., Abdulhamid A., Kim J.R. Mechanical properties of asphalt concrete modified with carbon nanotubes (CNTs) // Case Studies in Construction Materials. – 2022. – Т. 16. – e00930.
- [19]. Ezzat E.N., Al-Saadi I.F., Jasim A.F. Effect of Multiple-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on Asphalt Binder Rheological Properties and Performance // Advances in Civil Engineering. – 2023. – P.3248035.
- [20]. Amin I., El-Badawy S.M., Breakah T., Ibrahim M.H.Z. Effect of Functionalization and Mixing Process on the Rheological Properties of Asphalt Modified with Carbon Nanotubes // American Journal of Civil Engineering and Architecture. – 2016. – Vol. 4. – No. 3. – P.90-97.
- [21]. ul Haq M.F., Ahmad N., Nasir M.A., Jamal, Hafeez M., Rafi J., Zaidi S.B.A., Haroon W. Carbon Nanotubes (CNTs) in Asphalt Binder: Homogeneous Dispersion and Performance Enhancement // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – P.2651.
- [22]. Li Z., Yu X., Liang Y., Wu S. Carbon Nanomaterials for Enhancing the Thermal, Physical and Rheological Properties of Asphalt Binders // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 2585.
- [23]. Gong Y., Xu J., Yan E., Cai J. The Self-Healing Performance of Carbon-Based Nanomaterials Modified Asphalt Binders Based on Molecular Dynamics Simulations // Frontiers in Materials. – 2021. – Vol. 7. – P.599551.
- [24]. Zhu D., Kong L. Laboratory evaluation of carbon nanotubes modified bio-asphalt // Case Studies in Construction Materials. – 2023. – Т. 18. – e01944.
- [25]. Кенжегалиева А.Р., Абдикхан Д.Б., Онгарбаев Е.К. Модификация нефтяного битума механохимически активированным шунгитом месторождения Коксу // Горение и плазмохимия. – 2022. – Т. 20(2). – С.133-141.
- [26]. Zhambolova A., Ongarbayev Y., Kenzhagaliyeva A., Abdikhan D. Mechanochemically Activated Shungite as an Additive to Improve Bitumen Characteristics // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – Vol. 24 (11). – P.218-226.
- [27]. ul Haq M.F., Ahmad N., Jamal M., Anwar W., Khitab A., Hussan S. Carbon nanotubes and their use for asphalt binder modification: a review // Emerging Materials Research. – 2020. – P.1800115.
- [28]. Loos M. Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNT Polymer Science and Technology. – William Andrew, 2014. – P.304.
- [29]. Zhang P., Zhou T., He L., Zhang S., Sun J., Wang J., Qin C., Dai L. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes modified by rosemary acid into poly (vinyl alcohol) and preparation of their composite fibers // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 68. – P.55492-55498.
- [30]. Шеховцова С.Ю., Высоцкая М.А. Влияние одностенных углеродных нанотрубок на температурный интервал работоспособности полимерно-битумных вяжущих и асфальтобетонов на их основе // Известия КГАСУ. – 2017. – № 4. – С.335-342.
- [31]. Шеховцова С.Ю., Высоцкая М.А. Влияние углеродных нанотрубок на свойства ПБВ и асфальтобетона // Вестник МГСУ. – 2015. – № 11. – С.110-119.
- [32]. Guvalov A., Mammadov A. The effect of carbon nanotubes on the properties of asphalt concrete // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 431. – P.06001.
- [33]. Obukhova S., Korolev E., Gladkikh V. The Influence of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Aging Performance of Polymer-Modified Binders // Materials. – 2023. – Vol. 16. – P.7534.
- [34]. Naz F., Hu D., Ahmad B., Hayat Z. Experimental Study on Effect of Road Performance, Using Carbon Nano Materials/SBS as Modified Asphalt // American Academic Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences. –

2021. – Vol. 84. – No. 1. – P.130-145.
- [35]. Zeng Q., Liu Y., Liu Q., Xu Z. Research on the synergistic modification effect and the interface mechanism of GO/SBS compound-modified asphalt based on experiments and molecular simulations // *Scientific Reports*. – 2023. – Vol. 13. – P.3496.
- [36]. Provatorova G., Vikhrev A. Modification of bitumen for road construction // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 896. – 012088.
- [37]. Li W., Yao H., Yang D., Peng C., Wang H., Chen Z., Zhao Y. Study on Pavement Performance of Recycled Asphalt Mixture Modified by Carbon Nanotubes and Waste Engine Oil // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13. – P.10287.
- [38]. Патент РФ № 2412126. Наноструктурирующий модификатор для асфальтобетона / Кондратьев Д.Н., Гольдин В.В., Меркелене Н.Ф. – Опубл. 20.02.2011. Бюл. № 5.
- [39]. Готовцев В.М., Шатунов А.Г., Румянцев А.Н., Сухов В.Д. Нанотехнологии в производстве асфальтобетона // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 1. – С.191-195.
- [40]. Патент РФ № 2561435. Состав смеси для асфальтобетона / Урханова Л.А., Шестаков Н.И., Буянтуев С.Л. – Опубл. 2.08.2015. Бюл. № 24.
- [41]. Патент РФ № 2592509. Состав асфальтобетона / Урханова Л.А., Шестаков Н.И., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. – Опубл. 20.07.2016. Бюл. № 20.
- [42]. Алексеенко В.В., Салтанова Ю.В. Асфальтовяжущие, модифицированные полимерами и наночастицами углерода // *Вестник ИрГТУ*. – 2012. – № 12. – С.131-133.
- [43]. Козлов П.В., Меркулов С.А., Абрамов И.Ю., Клишин И.М. Исследование процессов модификации дорожных битумов углеродными наноматериалами // *Материалы 9-ой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития»*. – 2014. – С.205-207.
- [44]. Беляев К.В., Чулкова И.Л. Модификация битума техническим углеродом // *Вестник СибАДИ*. – 2019. – Т. 16. – № 4. – С.472-485.
- [45]. Иноземцев С.С., Королев Е.В. Разработка наномодификаторов и исследование их влияния на свойства битумных вяжущих веществ // *Вестник МГСУ*. – 2013. – № 10. – С.131-139.
- [46]. Босхолов К.А., Битуев А.В. Кремнеземсодержащие минеральные порошки для асфальтобетонов // *Вестник ТГАСУ*. – 2007. – № 3. – С. 210-212.
- [47]. Патент РФ № 2466161. Наномодифицированная асфальтобетонная смесь / Христофорова А.А., Соколова М.Д., Лебедев А.В. и др. – Опубл. 10.11.2012.
- [48]. Иноземцев С.С., Королев Е.В. Техничко-экономическая эффективность применения наномодифицированного наполнителя для асфальтобетона // *Вестник МГСУ*. – 2018. – Т. 13. – Вып. 4. – С.536-543.
- [49]. Korniejenko K., Nykiel M., Choinska M., Jexembayeva A., Konkanov M., Aruova L. An Overview of Micro- and Nano-Dispersion Additives for Asphalt and Bitumen for Road Construction // *Buildings*. – 2023. – Vol. 13. – P. 2948.
- [50]. Ramadhansyah P.J., Masri K.A., Norhidayah A.H., Hainin M.R., Muhammad Naquiddin M.W., Haryati Y., Sata M.K.I.M., Juraidah A. Nanoparticle in Asphalt Binder: A State-of-The-Art Review // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 712. – 012023.

## References

- [1]. Fang C, Yu R, Liu S, Li Y (2013) *J. Mater. Sci. Technol.* 29(7):589-594. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.008>
- [2]. Shafabakhsh GA, Sadeghnejad M, Alizadeh S (2023) *Balt. J. Road Bridge Eng.* 18 (2):1-31. <https://doi.org/10.7250/bjrbe.2023-18.596>
- [3]. Oda AW, El-Desouky A, Mahdy H, Moussa OM (2022) *Int. J. Arch. Environ. Eng.* 16 (3):85-90.
- [4]. Calandra P, Loise V, Porto M, Rossi CO, Lombardo D, Caputo P (2020) *Appl. Sci.* 10:5230. <https://doi.org/10.3390/app10155230>
- [5]. Kim SW, Kim T, Kim YS, Choi HS, Lim HJ, Yang SG, Park CR (2012) *Carbon* 50:3-33. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.011>
- [6]. Diachkov PN (2011). *Carbon nanotubes: structure, properties, application [Uglerodnyye nanotrubki: stroeniye, svoystva, primeneniye]*. Moscow: Binom. – 488 p. (In Russian).
- [7]. Eletsii AV (2004) *Advances in Physical Sciences* 174:1191-1231. (In Russian). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200411c.1191>
- [8]. Zaporotskova IV (2009) *Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures based on them: structure and electronic properties [Uglerodnyye i neuglerodnyye nanomaterialy i kompozitnyye struktury na ikh osnove: stroeniye i elektronnyye svoystva]* – Volgograd: VolSU Publishing House. – 469 p. (In Russian).
- [9]. Harris P (2003) *Carbon nanotubes and related structures. New materials of the XXI century. [Uglerodnyye nanotruby i rodstvennyye struktury. Novyye materialy XXI veka]*– M.: Tekhnosfera. – 364 p. (In Russian).
- [10]. Inozemtsev SS, Korolev YV (2013) *Bull. MGSU* 10:131-139. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2013.10.131-139>
- [11]. Zaporotskova IV, Arkharova IV (2015) *Bull. VolSU* 3:103-109. (In Russian). <https://doi.org/10.15688/jvolsu3.2015.1.10>
- [12]. Patent of Russia 2515007. Method of strengthening asphalt road surfaces with carbon nanomaterial / Zaporotskova IV, Siplivy BN (2014) *Bull.* No. 13.
- [13]. Yartsev VP, Dolzhenkova MV, Petrova NV (2014)

- Bull. TSTU 20:801-809. (In Russian).
- [14]. Shestakov NI, Urkhanova LA, Buyantuev SL (2015) Bull. BSTU 6:21-24. (In Russian).
- [15]. Grinyuk II, Prilutskaya SV, Slobodyanik NS (2013) Biotechnol. acta. 6. (In Russian).
- [16]. Belova NA, Israilova ZS, Strakhova NA (2016) Bull. DSTU 2:139-150. (In Russian). <https://doi.org/10.21822/2073-6185-2016-41-2-139-150>
- [17]. Shestakov NI (2015) Modification of asphalt concrete with carbon nanoadditives [Modifikatsiya asfal'tobetona s uglerodnymi nanodobavkami]: diss. cand. tech. sci. – Ulan-Ude, 2015. – 132 p. (In Russian).
- [18]. Eisa MS, Mohamady A, Basiouny ME, Abdulhamid A, Kim JR (2022) Case Stud. Constr. Mater. 16:e00930. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00930>
- [19]. Ezzat EN, Al-Saadi IF, Jasim AF (2023) Adv. Civ. Eng. 3248035. <https://doi.org/10.1155/2023/3248035>
- [20]. Amin I, El-Badawy SM, Breakah T, Ibrahim MHZ (2016) Am. J. Civ. Eng. Arch. 4(3):90-97.
- [21]. ul Haq MF, Ahmad N, Nasir MA, Jamal, Hafeez M, Rafi J, Zaidi SBA, Haroon W (2018) Appl. Sci. 8:2651. <https://doi.org/10.3390/app8122651>
- [22]. Li Z, Yu X, Liang Y, Wu S (2021) Materials 14:2585. <https://doi.org/10.3390/ma14102585>
- [23]. Gong Y, Xu J, Yan E, Cai J (2021) Front. Mater. 7:599551. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.599551>
- [24]. Zhu D, Kong L (2023) Case Stud. Constr. Mater. 18:e01944. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01944>.
- [25]. Kenzhegalieva AR, Abdikhan DB, Ongarbayev YK (2022) Combustion and plasma chemistry 20:133-141. <https://doi.org/10.18321/cpc537>. (In Russian).
- [26]. Zhambolova A, Ongarbayev Y, Kenzhegalieva A, Abdikhan D (2023) J. Ecol. Eng. 24:218-226. <https://doi.org/10.12911/22998993/171563>
- [27]. ul Haq MF, Ahmad N, Jamal M, Anwar W, Khitab A, Hussan S (2020) Emerg. Mater. Res. 1800115. <https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00115>
- [28]. Loos M (2014) Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNT Polymer Science and Technology. William Andrew: 304. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3195-4.00002-3>
- [29]. Zhang P, Zhou T, He L, Zhang S, Sun J, Wang J, Qin C, Dai L (2015) RSC Adv. 5:55492-55498. <https://doi.org/10.1039/C5RA06804E>
- [30]. Shekhovtsova SY, Vysotskaya M (2017) Bull. KGASU 4:335-342. (In Russian).
- [31]. Shekhovtsova SY, Vysotskaya MA (2015) Bull. MGSU 11:110-119. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2015.11.110-119>
- [32]. Guvalov A, Mammadov A (2023) E3S Web of Conf. 431:06001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343106001>
- [33]. Obukhova S, Korolev E, Gladkikh V (2023) Materials 16:7534. <https://doi.org/10.3390/ma16247534>
- [34]. Naz F, Hu D, Ahmad B, Hayat Z (2021) Am. Acad. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci. 84 (1):130-145.
- [35]. Zeng Q, Liu Y, Liu Q, Xu Z (2023) Sci. Rep. 13:3496. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30593-0>
- [36]. Provatorova G, Vikhrev A (2020) IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 896:012088. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/896/1/012088>
- [37]. Li W, Yao H, Yang D, Peng C, Wang H, Chen Z, Zhao Y (2023) Appl. Sci. 13:10287. <https://doi.org/10.3390/app131810287>
- [38]. Patent of Russia 2412126. Nanostructuring modifier for asphalt concrete / Kondratiev DN, Goldin VV, Merkelene NF (2011) Bull. No. 5.
- [39]. Gotovtsev VM, Shatunov AG, Rumyantsev AN, Sukhov VD (2013) Fundamental research 1:191-195. (In Russian).
- [40]. Patent of Russia 2561435. Mixture composition for asphalt concrete / Urkhanova LA, Shestakov NI, Buyantuev SL (2015) Bull. No. 24.
- [41]. Patent of Russia 2592509. Composition of asphalt concrete / Urkhanova LA, Shestakov NI, Semenov AP, Smirnyagina NN (2016) Bull. No. 20.
- [42]. Alekseenko VV, Saltanova YV (2012) Bull. ISTU 12:131-133. (In Russian).
- [43]. Kozlov PV, Merkulov SA, Abramov IY, Klishin IM (2014) Materials of the 9th scientific student conference “Problems of technogenic safety and sustainable development”. P. 205-207. (In Russian).
- [44]. Belyaev KV, Chulkova IL (2019) SibADI Bull. 16:472-485. (In Russian). <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2019-4-472-485>
- [45]. Inozemtsev SS, Korolev EV (2013) Bull. MGSU 10:131-139. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2013.10.131-139>.
- [46]. Bosholov KA, Bituev AV (2007) Bull. TGASU 3:210-212. (In Russian).
- [47]. Patent of Russia 2466161. Nanomodified asphalt concrete mixture / Khristoforova AA, Sokolova MD, Lebedev AV (2012).
- [48]. Inozemtsev SS, Korolev EV (2018) Bull. MGSU 13:536-543. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2018.4.536-543>.
- [49]. Korniejenko K, Nykiel M, Choinska M, Jexembayeva A, Konkanov M, Aruova L (2023) 13:2948. <https://doi.org/10.3390/buildings13122948>
- [50]. Ramadhansyah PJ, Masri KA, Norhidayah AH, Hainin MR, Muhammad Naquiddin MW, Haryati Y, Sata MKIM, Juraidah A (2020) IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 712:012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/712/1/012023>

## Modification of bitumen and asphalt concrete with carbon nanomaterials: brief review

A.R. Kenzhegaliyeva<sup>1</sup>, A.B. Zhambolova<sup>2</sup>,  
Y.K. Ongarbayev<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi ave., 71, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

### ABSTRACT

The brief review article examines the modification of petroleum bitumen and asphalt concrete mixtures with carbon nanomaterials. Carbon nanotubes, fullerenes and graphene were chosen as carbon nanomaterials. The influence of carbon nanomaterial additives on the physical and mechanical characteristics of bitumen, polymer bitumen binders and asphalt concrete mixtures is shown. The content of carbon nanomaterials when modifying bitumen, polymer-bitumen binders and asphalt concrete mixtures does not exceed 5 wt. %, on average leaves about 1 wt. %. Modification of bitumen and asphalt concrete mixtures with carbon nanomaterials leads to an increase in the softening temperature, viscosity, compressive strength and a decrease in penetration and ductility. At the same time, the degree of efficiency of bitumen and the parameter of resistance to rutting are improved. The review also provides information on the mechanism of action of carbon nanomaterials on the composition and properties of bitumen and asphalt concrete. The advantages and disadvantages of modifying bitumen, polymer bitumen binders and asphalt concrete mixtures with carbon nanomaterials are shown. The use of bitumen binders modified with nanomaterials for road surfaces is economically beneficial due to a manifold increase in their service life. Further research is needed to better understand the use of nanomaterials as a bitumen modifier at a fundamental level, as well as its performance characteristics.

*Keywords:* bitumen, polymer bitumen binder, asphalt concrete mixtures, carbon nanotubes, modification

## Битум және асфальтбетонды көміртекті наноматериалдармен түрлендіру: қысқаша шолу

А.Р. Кенжеғалиева<sup>1</sup>, А.Б. Жамболова<sup>2</sup>,  
Е.К. Онгарбаев<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к-сі, 172, Алматы, Қазақстан

### АНДАТПА

Қысқаша шолу мақалада көміртекті наноматериалдармен мұнай битумдары мен асфальтбетон қоспаларын түрлендіру қарастырылады. Көміртекті наноматериалдар ретінде көміртекті нанотүтікшелер, фуллерендер мен графен таңдалды. Көміртекті наноматериалды қоспалардың битум, полимер-битум байланыстырғыштары және асфальтбетон қоспаларының физикалық-механикалық сипаттамаларына әсері көрсетілген. Битумды, полимер-битумды байланыстырғыштарды және асфальтбетон қоспаларын түрлендіру кезінде көміртекті наноматериалдардың мөлшері 5 мас.%-дан аспайды, орташа есеппен шамамен 1 мас.%-ды құрайды. Битумды және асфальтбетон қоспаларын көміртекті наноматериалдармен түрлендіру жұмсару температурасы, тұтқырлық және сығуға беріктігінің жоғарылауына және иненің ену тереңдігі мен созылғыштықтың азаюына әкеледі. Сонымен қатар, битумның тиімділік дәрежесі мен ойық түзілуге төзімділік параметрі жақсарады. Сондай-ақ шолуда битум мен асфальтбетонның құрамы мен қасиеттеріне көміртекті наноматериалдардың әсер ету механизмі туралы ақпарат берілген. Битум, полимер-битум байланыстырғыштар және асфальтбетон қоспаларын көміртекті наноматериалдармен түрлендірудің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Жол жабындары үшін наноматериалдармен түрлендірілген битум байланыстырғыштарын пайдалану олардың қызмет ету мерзімін бірнеше есе арттыруға байланысты экономикалық тиімді. Наноматериалдарды іргелі деңгейде битум түрлендіргіші ретінде пайдалануды, сондай-ақ оның өнімділік сипаттамаларын жақсы түсіну үшін қосымша зерттеулер қажет.

*Түйін сөздер:* битум, полимер-битум байланыстырғыштар, асфальтбетон қоспалары, көміртекті нанотүтікшелер, түрлендіру.