

Электропроводящие нанокпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен

© 2023

*Таров Дмитрий Владимирович*¹, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Евлахин Даниил Андреевич, студент

*Зеленин Андрей Дмитриевич*², младший научный сотрудник

*Столяров Роман Александрович*³, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Ягубов Виктор Сахибович^{*4}, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

*Меметов Нариман Рустемович*⁵, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

*Меметова Анастасия Евгеньевна*⁶, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»

*Чапаксов Николай Андреевич*⁷, младший научный сотрудник кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»

*Герасимова Алена Владимировна*⁸, кандидат технических наук,

старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

*E-mail: yagubov.vs@mail.tstu.ru,
vitya-y@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8067-9548>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2399-9510>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8495-3316>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1036-7389>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9076-9400>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

Поступила в редакцию 17.05.2023

Принята к публикации 09.06.2023

Аннотация: В современной литературе практически отсутствуют данные об электрических характеристиках битумных вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками и графеновыми нанопластинами, между тем как они необходимы для проектирования и разработки инновационных составов асфальтовых покрытий, восприимчивых к сверхвысокочастотному микроволновому излучению. Современные битумные вяжущие представляют собой многокомпонентные системы, которые могут содержать полимеры, каучуки, синтетические или природные смолы, неорганические соли и даже ароматизаторы. В результате применения модифицирующих добавок битум приобретает высокие эксплуатационные характеристики. Особый класс модификаторов составляют микро- и наноразмерные электропроводящие волокна и частицы (стальная вата, углеродные волокна, технический углерод, углеродные нанотрубки, графеновые нанопластины), применение которых позволяет обеспечивать восприимчивость битумных вяжущих к сверхвысокочастотному микроволновому излучению и реализацию процесса залечивания трещин в асфальтовом покрытии с его последующей регенерацией. В рамках исследования разработана оригинальная методика получения битумных вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками и многослойным графеном. Экспериментально получены модифицированные битумные составы в диапазоне концентраций от 0,2 до 6 и от 0,2 до 11 масс. % для многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и многослойных графеновых нанопластинок (МГ) соответственно. Впервые проведено исследование зависимости удельной объемной электрической проводимости нанокмозитов на основе битума от концентрации наноструктурного углеродного наполнителя (МУНТ и МГ). Максимальные значения электрической проводимости составили $4,76 \times 10^{-4}$ См/см и $3,5 \times 10^{-4}$ См/см для нанокмозитов, содержащих 6 масс. % МУНТ и 11 масс. % МГ соответственно. Определены объемные доли наполнителя на пороге перколяции для нанокмозитов, содержащих МУНТ и МГ. Они составили 0,22 и 2,18 соответственно. Образование перколяционного контура у нанокмозитов, содержащих МУНТ, происходит при значительно меньших концентрациях наполнителя по сравнению с битумными композициями, имеющими в своем составе МГ.

Ключевые слова: битумные вяжущие; электропроводящие нанокмозиты; углеродные нанотрубки; многослойный графен; графеновые нанопластины; порог перколяции.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Управления образования и науки Тамбовской области и Координационного совета по вопросам высшего образования и науки в рамках научного проекта № МУ2022-02/18 «Грант для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2022 года».

Для цитирования: Таров Д.В., Евлахин Д.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Меметов Н.Р., Меметова А.Е., Чапаксов Н.А., Герасимова А.В. Электропроводящие нанокпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен // *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 2. С. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5.

ВВЕДЕНИЕ

Для удовлетворения высоких современных требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам дорожных покрытий, необходимо вводить в состав битумных вяжущих модифицирующие добавки, основными из которых являются полимеры и каучуки [1; 2]. В результате применения модифицирующих добавок происходит улучшение эксплуатационных характеристик битума, таких как тепло, морозостойкость, сопротивляемость нагрузкам, эластичность и долговечность [1; 2].

В последние годы, благодаря интенсивному развитию нанотехнологий, стало возможным рассматривать наноматериалы в качестве модифицирующих добавок для битумных вяжущих, применяемых в асфальтовых покрытиях [3]. Доказано, что применение модифицирующих добавок нанокремнезема, наноглины и наночастиц Fe_2O_3 повышает механические характеристики (величину пластической деформации, модуль упругости и предел прочности на растяжение) асфальтовых покрытий [4]. Однако высокая стоимость наноматериалов и малый срок службы модифицированных асфальтовых покрытий привели к низкой экономической эффективности применения нанокремнезема, наноглины и наночастиц Fe_2O_3 в качестве модификаторов битумных вяжущих [4].

Наиболее перспективными модификаторами битумных вяжущих являются углеродные нанотрубки и графеновые нанопластины, имеющие превосходные механические характеристики [5]. В работе [6] для образцов асфальтобетонной смеси, модифицированных углеродными нанотрубками (при концентрации УНТ 1 масс. %), было показано увеличение предела прочности на растяжение, модуля упругости и усталостной прочности на 17, 55 и 270 % соответственно. В результате добавления графеновых нанопластинок в асфальтобетонную смесь с концентрацией 3 масс. % предел прочности на растяжение модифицированных образцов увеличился на 150 % по сравнению с контрольным [7].

Эффективное применение углеродных наноматериалов в качестве модификаторов битумных вяжущих делает возможным применение инновационного подхода по залечиванию трещин в асфальтовом покрытии воздействием сверхвысокочастотного микроволнового излучения с последующей регенерацией этого покрытия [3]. В [8] обычный битум модифицировался углеродными нанотрубками и графеновыми нанопластинками и изучалась эффективность поглощения СВЧ-излучения у полученных композиций. Концентрации МУНТ (многостенных углеродных нанотрубок) и графена составляли 10 % от объема битума. Результаты исследований показали, что обе добавки увеличивают скорость нагрева битума под действием СВЧ-излучения, но скорость нагрева образцов, модифицированных УНТ, на 24 % выше, чем у битума, модифицированного графеном. Авторы [9] проанализировали характеристики микроволнового нагрева асфальтовой смеси, содержащей графеновые нанопластины в концентрации 1 и 2 масс. %. Результаты исследования показали, что добавление 2 масс. % графена в асфальтовую смесь вдвое увеличивает скорость нагрева образцов и, следовательно, повышает энергоэффективность процесса регенерации образцов под действием СВЧ-излучения.

Аналогичные результаты были получены при добавлении 9 масс. % шлака в асфальтовую смесь.

Применение МУНТ и других СВЧ-восприимчивых углеродных наноструктур в качестве модификаторов приводит к улучшению эксплуатационных свойств битумных вяжущих при значительно меньших концентрациях по сравнению с металлической фиброй [3; 10]. Кроме того, металлическая фибра имеет довольно высокую стоимость, а подбор и изготовление модифицированных составов битума осложнены формой частиц наполнителя и сниженной адгезией битума к нержавеющей стали [3; 10]. Поэтому применение углеродных наноматериалов в асфальтобетонных смесях в качестве модификаторов будет не только улучшать служебные характеристики этих смесей, но и интенсифицировать процесс нагрева дорожного покрытия электромагнитными микроволнами.

Для исследования механизмов, протекающих под действием СВЧ-облучения в нанокomпозиционных битумных системах, содержащих углеродные наноструктуры, необходима информация об электрических характеристиках этих систем (удельной электропроводности, объемной доли наполнителя на пороге перколяции, критическом показателе электрической проводимости). К сожалению, в современной литературе существует только одна работа, посвященная изучению электропроводности модифицированных битумных составов графеновыми нанопластинками, причем данные приводятся всего для двух концентраций – 1 и 2 масс. % [9]. Исследования электропроводности наномодифицированных битумов полностью отсутствуют.

Поэтому в настоящем исследовании в качестве наполнителя для битумной матрицы были выбраны наиболее распространенные, промышленно выпускаемые и чувствительные к электромагнитному излучению углеродные наноструктуры, такие как многостенные углеродные нанотрубки [11; 12] и графеновые нанопластины [12–14].

Цель исследования – разработка методик получения и исследование электрических характеристик нанокomпозитов на основе битума, содержащего многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и многослойные графеновые нанопластины (МГ).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы композитов применяли дорожный битум марки «БНД 60/90» (ООО «Уральский битумный завод», Екатеринбург, Россия).

Битум модифицировали МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» (ООО НаноТехЦентр, Тамбов, Россия). МУНТ «Таунит-М» представляют собой нитевидные образования, состоящие из графеновых слоев с внутренним каналом. Их синтез осуществляется методом химического осаждения из газовой фазы. МГ «Таунит-ГМ» представляет собой двумерные графеновые пластины в виде водной пасты. Содержание сухого остатка в пасте составляет 5–7 %. Параметры МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» представлены в таблицах 1 и 2.

Для устранения агрегации и удаления адсорбированной воды МУНТ предварительно сушили в вакуумном термощкафу при 150 °С в течение 4 ч. После сушки МУНТ механоактивировали в мельнице лопастного

типа WF-20В в течение 3 мин при скорости вращения тел помола 25000 об/мин. Это делалось с целью уменьшения размеров агломератов и улучшения процесса диспергирования их в полимерной матрице, как было показано в [11].

МГ в исходном виде представлял собой водную пасту, что препятствовало его совмещению с битумом. В связи с этим МГ подвергали лиофильной сушке в сушилке Scientz-10N (Scientz, Китай). Сушка состояла из двух этапов. На первом этапе навеска МГ в течение 20 ч замораживалась до температуры ниже $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Заморозка производилась до момента выравнивания температур морозильной камеры и замораживаемого образца. На втором этапе замороженная навеска обрабатывалась вакуумом в течение 20 ч. После лиофильной сушки МГ механоактивировали при тех же условиях, что и МУНТ.

Для получения композиционных смесей на основе битума с МУНТ (БУНТ) и битума с МГ (БМГ) была

разработана следующая методика. Изначально модификатор смешивался с бензином «Нефрас С2-80/120» (НК «Роснефть», Россия) с помощью вертикальной роторной мешалки НТ-120DX (Daihan, Корея) и обрабатывался ультразвуком И-10 («Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Россия) в течение 30 мин. В отдельную металлическую емкость помещали разогретый до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ бензин и кусковой битум. Таким образом был получен сорасплав и сораствор битума. В полученный расплав вводилась приготовленная ранее дисперсия модификатора в бензине.

В рамках работы была спроектирована измерительная ячейка для исследования удельного объемного электрического сопротивления модифицированных битумных составов (рис. 1). Общий вид измерительной ячейки в сборе представлен на рис. 1 а.

Ячейка (рис. 1 б) состояла из измерительных электродов (1 и 2), изготовленных из фольгированного

Таблица 1. Характеристики МУНТ «Таунит-М» и МГ «Таунит-ГМ» [16]
Table 1. Characteristics of “Taunite-M” MWCNT and “Taunite-GM” MG [16]

| Характеристика | Таунит-М | Таунит-ГМ |
|---|------------|-----------|
| Внешний диаметр, нм | 10–30 | – |
| Внутренний диаметр, нм | 5–15 | – |
| Длина, мкм | ≥ 2 | – |
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | ≥ 270 | – |
| Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$ | 0,025–0,06 | – |
| Число графеновых слоев | – | 15–25 |
| Толщина нанопластин, нм | – | 6–8 |
| Размер нанопластин в плоскости, мкм | – | 2–10 |
| Содержание нанопластин, масс. % | – | 4–7 |
| Удельный коэффициент поглощения, $\text{лм}/(\text{г}\cdot\text{см})$ | – | 30–33 |

Примечание. Данные компании ООО «НаноТехЦентр»^{1,2}.
Note. Data of the company “NanoTechCenter” Ltd^{1,2}.

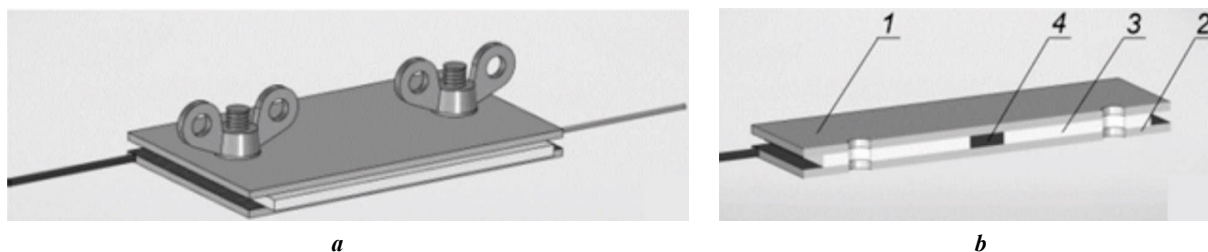


Рис. 1. Ячейка для измерения удельного объемного сопротивления:

a – общий вид ячейки; **b** – ячейка в разрезе. 1, 2 – измерительные электроды; 3 – матрица; 4 – композит

Fig. 1. A cell for measuring specific volume resistivity:

a – cell general view; **b** – cell in section. 1, 2 – measuring electrodes; 3 – matrix; 4 – composite

¹ УНТ серии «Таунит» // НаноТехЦентр. URL: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>.

² Графен (Таунит ГМ) // НаноТехЦентр. URL: <http://www.nanotc.ru/producrions/176-cnm-taunit-5>.

стеклотекстолита, между которыми устанавливалась матрица из фторопласта (3). В центре матрицы располагалось отверстие диаметром 6 мм.

Измерения производили следующим образом. На первом этапе нижний измерительный электрод (2) крепили с матрицей (3). В отверстие матрицы помещали расплавленный композит (4), после чего на сборку с композитом устанавливали верхний измерительный электрод (1). Ячейку стягивали с помощью винтов и барашковых гаек, тем самым формируя образец для измерения, представляющего собой цилиндр диаметром 6 мм и высотой 2 мм. Измерение сопротивления образцов проводили, подключая верхний и нижний измерительный электроды к термометру Е6-13А (ПунанэРэт, Эстония) с верхним пределом измерений 10^{14} Ом. Электрическую проводимость рассчитывали согласно формуле [15]:

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 R},$$

где h – высота исследуемого образца (см);
 d – диаметр исследуемого образца (см);
 R – электрическое сопротивление (Ом).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электрическая проводимость нанокomпозитов увеличивалась с ростом массового содержания МУНТ. Максимум электрической проводимости $4,76 \times 10^{-4}$ См/см удалось достичь при 6 масс. % содержания МУНТ в БУНТ, что на 3 порядка выше электрической проводимости

ности нанокomпозитов БМГ, содержащих 6 масс. % МГ ($8,12 \times 10^{-6}$ См/см). В случае применения МГ максимальное значение электрической проводимости $3,5 \times 10^{-4}$ См/см наблюдалось у нанокomпозита БМГ, содержащего 11 масс. % (рис. 2).

Из результатов, представленных на рис. 2, заметно, что зависимость электрической проводимости нанокomпозитов от массового содержания носит перколяционный характер и описывается выражением [16]:

$$\sigma = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

где σ_f – электрическая проводимость МУНТ;
 φ_c – объемная доля наполнителя, соответствующая порогу перколяции;
 t – критический показатель электрической проводимости.

Полученные экспериментальные данные электрической проводимости имеют хорошую сходимость с теоретическими значениями, полученными по формуле (1) (рис. 3). Коэффициенты корреляции экспериментальной и оценочной кривой для композитов БУНТ и БМГ равны 0,99. Значения объемных долей МУНТ на пороге перколяции φ_c и критических показателей электрической проводимости t определяли, используя линейную регрессию графика зависимости $\log(\sigma)$ от $\log(\varphi - \varphi_c)$. Для БУНТ φ_c и t равнялись 0,22 и 2,18 соответственно (рис. 3 а). Для БМГ φ_c и t равнялись 0,63 и 3,20 соответственно (рис. 3 б). Для образования перколяционной сети в битумной матрице объемной концентрации МУНТ требуется в 2,8 раза меньше, чем МГ.

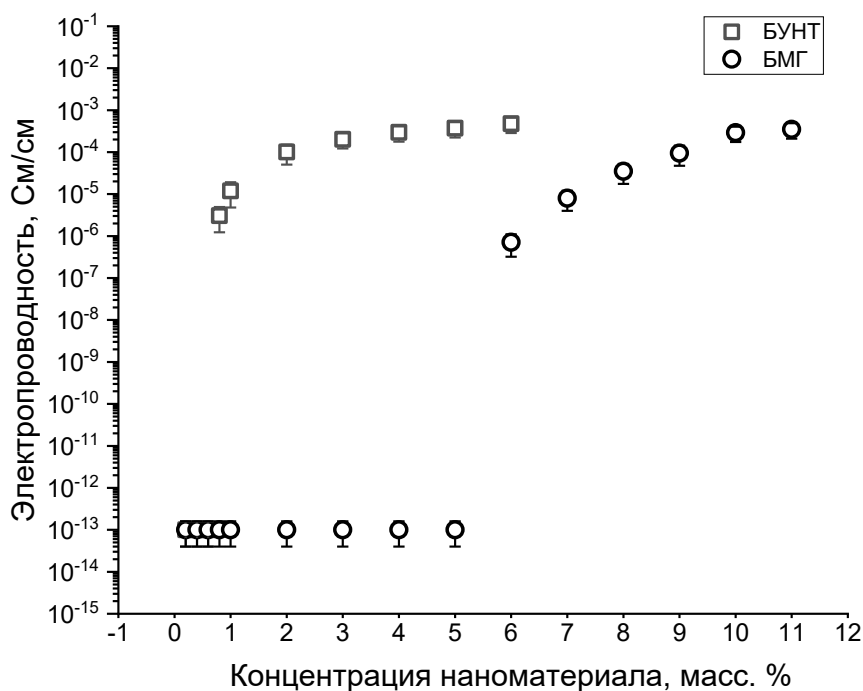


Рис. 2. Зависимости удельной объемной электрической проводимости нанокomпозитов на основе битума от концентрации углеродного наноматериала
Fig. 2. The dependences of specific volume electrical conductivity of bitumen-based nanocomposites on the carbon nanomaterial concentration

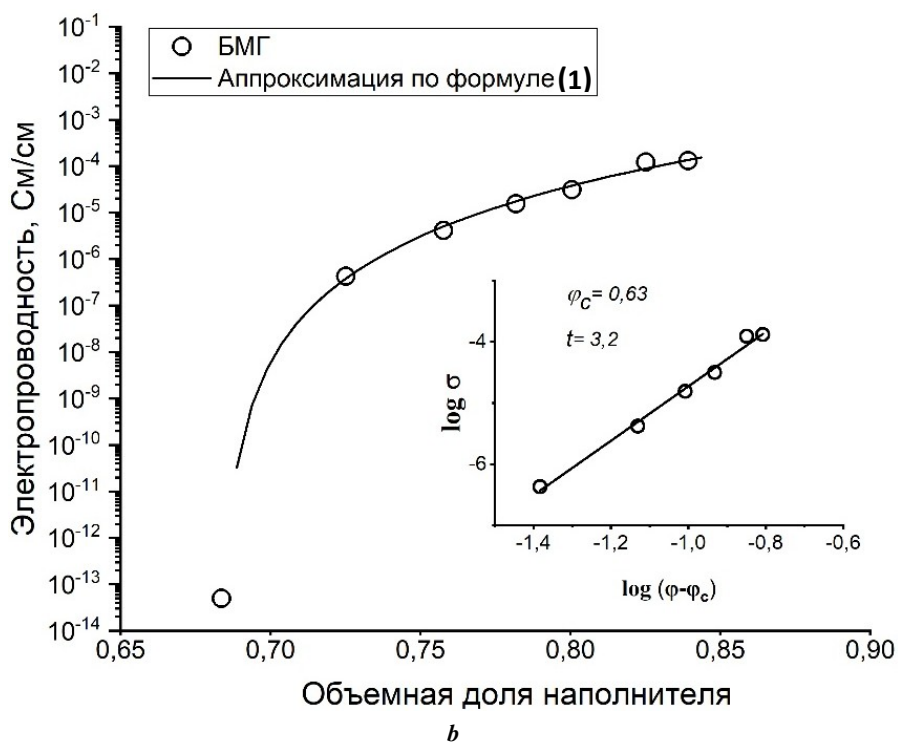
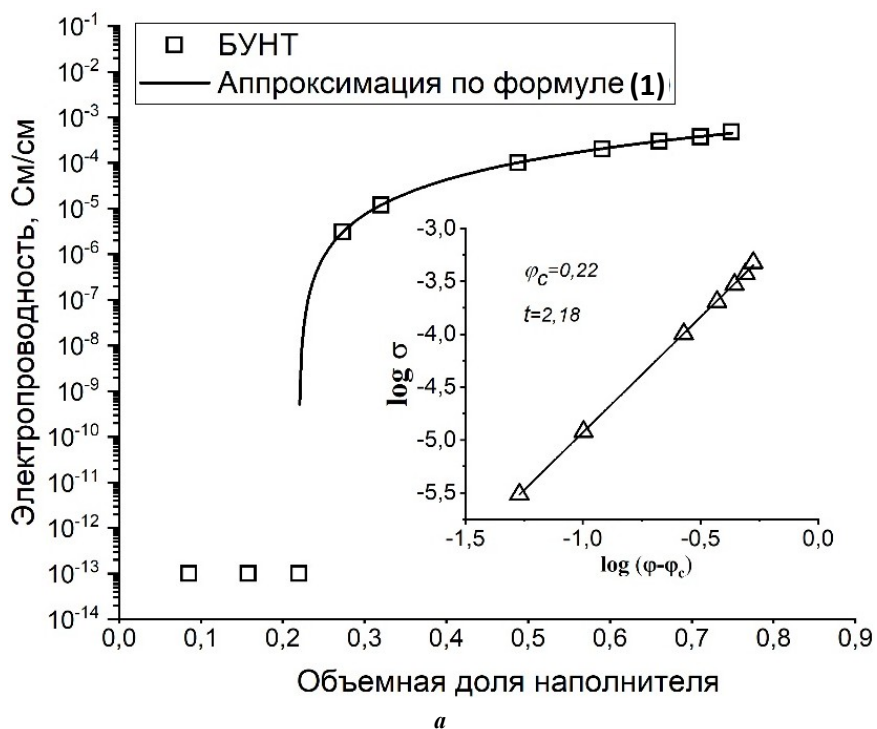


Рис. 3. Зависимость удельной объемной электрической проводимости нанокomпозитов от концентрации наполнителя: **а** – БУНТ; **б** – БМГ.

На вкладках изображены зависимости логарифма электрической проводимости от логарифма разности между объемной долей наполнителя и объемной долей наполнителя на пороге перколяции

Fig. 3. The dependence of specific volume electrical conductivity of nanocomposites on the filler concentration: **a** – BCNT; **b** – BMG.

The inserts show the dependences of the electrical conductivity logarithm on the logarithm of the difference between the filler volume fraction and the filler volume fraction at the percolation threshold

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные на основе экспериментальных данных значения объемной доли наполнителя на пороге перколяции и критического показателя электрической проводимости нанокomпозитов БУНТ и БМГ создают предпосылки для проектирования и производства оптимизированных битумных составов с заданной удельной объемной электрической проводимостью, а также восприимчивых к СВЧ-излучению.

Характеристики наполнителей, варианты их распределения в полимерной матрице и параметры электропроводности нанокomпозитов, полученные в настоящей работе и в других исследованиях, представлены в таблице 2.

Композиционные материалы, модифицированные графеновыми нанопластинками / эпоксидной смолой, и БМГ с одинаковым случайным распределением наполнителя имеют более высокие значения критического показателя электрической проводимости (3,7 и 3,20 соответственно) по сравнению с композитами на основе МУНТ (таблица 2). Объемные доли наполнителя на пороге перколяции у исследованных нанокomпозитов сильно отличаются друг от друга (3,2 и 0,63 об. % соответственно). Это, вероятно, связано с тем, что графеновые нанопластинки, которые использовали авторы работы [13], имеют больший латеральный размер по сравнению с графеном из настоящей работы. Однако в случае нанотрубок можно наблюдать совершенно противоположный эффект (таблица 2). При использовании более протяженных МУНТ (10000–30000 мкм), которые

применяли авторы работы [12] для создания композиции на основе полиэтилена, объемная доля наполнителя на пороге перколяции в 4 раза меньше значения, полученного в исследовании [15] для нанокomпозитов с короткими нанотрубками (~2 мкм). Во всех рассмотренных случаях для образования бесконечного проводящего кластера (перколяционного контура) в полимерной матрице требуется меньшее количество углеродных нанотрубок по сравнению с графеновыми нанопластинками вне зависимости от их структурных характеристик и характера распределения в полимерной матрице, о чем свидетельствуют значения φ_c (таблица 2).

Таким образом, параметры электропроводности (объемная доля наполнителя на пороге перколяции и критический показатель электрической проводимости) определяются структурно-морфологическими характеристиками наполнителя (размер частиц наполнителя, тип частиц наполнителя и др.), а также пространственным распределением частиц в полимерной матрице.

Результаты настоящего исследования могут стать основой для появления новых идей применения МУНТ и МГ в качестве модификаторов битума, сосредоточенных на придании ему электропроводящих свойств. Это, в свою очередь, поспособствует расширению диапазона его практического применения в качестве основной компоненты для антистатических материалов, токопроводящих клеевых составов, различных ремонтно-восстановительных составов, восприимчивых к СВЧ-излучению дорожных покрытий. При этом совокупный социально-экономический эффект от их применения

Таблица 2. Характеристики наполнителей и полимерных нанокomпозитов на их основе
Table 2. Characteristics of fillers and polymeric nanocomposites on their base

| Тип наполнителя и характер его распределения | Полимерная матрица | Диаметр, нм | Толщина, нм | Длина, мкм | φ_c , об. % | t | Ссылка на работу |
|---|-------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|------|------------------------------------|
| Графеновые нанопластинки, по границам полимерных частиц | Полиэтилен | 200–30000 | 5–65 | – | 0,99 | 2,3 | [12] |
| Углеродные нанотрубки, по границам полимерных частиц | Полиэтилен | 10–30 | – | 10000–30000 | 0,09 | 2,0 | [12] |
| Графеновые нанопластинки, случайное распределение | Эпоксидная смола | 200–30000 | 5–65 | – | 3,2 | 3,7 | [13] |
| Углеродные нанотрубки, по границам полимерных частиц | Полиметил-метакрилат | 10–30 | – | ≥ 2 | 0,372 | 2,4 | [15] |
| Углеродные нанотрубки, случайное распределение | Хлоропреновый каучук | 10–30 | – | ≥ 2 | 0,232 | 2,16 | [11] |
| Углеродные нанотрубки, случайное распределение | Битум марки «БНД 60/90» | 10–30 | – | ≥ 2 | 0,22 | 2,18 | Результаты настоящего исследования |
| Графеновые нанопластинки, случайное распределение | Битум марки «БНД 60/90» | 2000–10000 | 6–8 | – | 0,63 | 3,20 | Результаты настоящего исследования |

будет на порядки превышать возможное удорожание стоимости данных материалов по сравнению с обычными. Например, увеличение межремонтного срока службы дорожного покрытия на 30 % дает суммарный эффект, в 3 раза превышающий всю стоимость использованных материалов и работ. Это происходит за счет экономии от сокращения работ в осложненных условиях, уменьшения количества ДТП, сокращения периода ограничения движения и, как следствие, приводит к снижению уровня социальной напряженности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработана методика получения электропроводящих композитов на базе битума, содержащего многостенные углеродные нанотрубки и многослойные графеновые нанопластины. Созданы экспериментальные условия, и разработана методика измерения удельного объемного сопротивления электропроводящих нанокomпозитов на основе битума, содержащих многостенные углеродные нанотрубки и многослойные графеновые нанопластины. Из экспериментальных зависимостей электропроводности нанокomпозитов получена информация об их электрических характеристиках (удельной электропроводности, объемной доли наполнителя на пороге перколяции, критическом показателе электрической проводимости). Установлено, что образование перколяционной сети в битумной матрице происходит при меньшем объемном содержании МУНТ по сравнению с МГ.

Таким образом, использование электропроводящих нанокomпозитов БУНТ и БМГ со свойствами самозалечивания в специальных дорожных покрытиях, узлах, конструкциях и сооружениях позволит обеспечить повышение их надежности и межремонтного срока службы, которые невозможно получить традиционными методами без воздействия на все фазовые уровни композиционного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges // *European Polymer Journal*. 2014. Vol. 54. P. 18–38. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005).
- Presti D.L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49. P. 863–881. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007).
- Gulisano F., Gallego J. Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 278. Article number 121993. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.121993](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121993).
- Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9. № 19. Article number 3657. DOI: [10.3390/app9183657](https://doi.org/10.3390/app9183657).
- Wu Sh., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification // *Road Materials and Pavement Design*. 2019. Vol. 22. № 5. P. 1–22. DOI: [10.1080/14680629.2019.1642946](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946).
- Latifi H., Hayati P. Evaluating the effects of the wet and simple processes for including carbon Nanotube modifier in hot mix asphalt // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 164. P. 326–336. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237).
- Le J.L., Marasteanu M.O., Turos M. Mechanical and compaction properties of graphite nanoplatelet-modified asphalt binders and mixtures // *Road Materials and Pavement Design*. 2020. Vol. 21. № 5. P. 1799–1814. DOI: [10.1080/14680629.2019.1567376](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1567376).
- Li C., Wu S., Chen Z., Tao G., Xiao Y. Improved microwave heating and healing properties of bitumen by using nanometer microwave-absorbers // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189. P. 757–767. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050).
- Gulisano F., Crucho J., Gallego J., Picado-Santos L. Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slag and graphene nanoplatelets (GNPs) // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10. № 4. Article number 1428. DOI: [10.3390/app10041428](https://doi.org/10.3390/app10041428).
- Xu S., García A., Su J.-F., Liu Q., Tabaković A., Schlangen E. Self-Healing Asphalt Review: From Idea to Practice // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. Vol. 5. Article number 1800536. DOI: [10.1002/admi.201800536](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Столяров Р.А., Ягубов В.С., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г., Чапаксов Н.А. Электропроводящие нанокomпозиты на основе хлоропренового каучука, содержащие многостенные углеродные нанотрубки «Таунит» и «Таунит-М» // *Материаловедение*. 2022. № 5. С. 41–48. EDN: [DNHSIL](https://www.edn.ru/2022/05/041-48/).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Mamunya Ye., Maruzhenko O. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 672. № 1. P. 186–198. DOI: [10.1080/15421406.2018.1555349](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555349).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launetz V., Zagorodnii V., Lazarenko O. Chapter 2. Electrical and shielding properties of nanocarbon-epoxy composites // *Conductive Materials and Composites*. New York: Nova Science Publishers, 2016. P. 29–91.
- Memetov N.R., Gerasimova A.V., Stolyarov R.A., Tkachev A.G., Melezhik A.V., Chapaksov N.A., Osipkov A.S., Mikhalev P.A., Provatorov A.S. Composite Materials Based on Foam Polyurethane and Graphene Nanoplates Effectively Screening Electromagnetic Radiation // *Advanced Materials and Technologies*. 2020. № 17. P. 68–73. DOI: [10.17277/amt.2020.01.pp.068-073](https://doi.org/10.17277/amt.2020.01.pp.068-073).
- Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I. et al. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 214. Article number 108972. DOI: [10.1016/j.compscitech.2021.108972](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972).
- Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler // *Polymer composites*. 1995. Vol. 16. № 4. P. 319–324. DOI: [10.1002/pc.750160409](https://doi.org/10.1002/pc.750160409).

REFERENCES

- Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *European Polymer Journal*, 2014, vol. 54, pp. 18–38. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005).
- Presti D.L. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 49, pp. 863–881. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007).
- Gulisano F., Gallego J. Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 278, article number 121993. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.121993](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121993).
- Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures. *Applied Sciences*, 2019, vol. 9, no. 19, article number 3657. DOI: [10.3390/app9183657](https://doi.org/10.3390/app9183657).
- Wu Sh., Tahri O. State-of-art carbon and graphene family nanomaterials for asphalt modification. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, vol. 22, no. 5, pp. 1–22. DOI: [10.1080/14680629.2019.1642946](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1642946).
- Latifi H., Hayati P. Evaluating the effects of the wet and simple processes for including carbon Nanotube modifier in hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 164, pp. 326–336. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.237).
- Le J.L., Marasteanu M.O., Turos M. Mechanical and compaction properties of graphite nanoplatelet-modified asphalt binders and mixtures. *Road Materials and Pavement Design*, 2020, vol. 21, no. 5, pp. 1799–1814. DOI: [10.1080/14680629.2019.1567376](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1567376).
- Li C., Wu S., Chen Z., Tao G., Xiao Y. Improved microwave heating and healing properties of bitumen by using nanometer microwave-absorbers. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 189, pp. 757–767. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.050).
- Gulisano F., Crucho J., Gallego J., Picado-Santos L. Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slag and graphene nanoplatelets (GNPs). *Applied Sciences*, 2020, vol. 10, no. 4, article number 1428. DOI: [10.3390/app10041428](https://doi.org/10.3390/app10041428).
- Xu S., García A., Su J.-F., Liu Q., Tabaković A., Schlangen E. Self-Healing Asphalt Review: From Idea to Practice. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, vol. 5, article number 1800536. DOI: [10.1002/admi.201800536](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetova A.E., Memetov N.R., Tkachev A.G., Chapakov N.A. Electrically conductive nanocomposites based on chloroprene rubber, containing multi-walled carbon nanotubes Taunit and Taunit-M. *Materialovedenie*, 2022, no. 5, pp. 41–48. EDN: [DNHSIL](https://doi.org/10.1002/admi.201800536).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Mamunya Ye., Maruzhenko O. Nanocarbon/polyethylene composites with segregated conductive network for electromagnetic interference shielding. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, vol. 672, no. 1, pp. 186–198. DOI: [10.1080/15421406.2018.1555349](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555349).
- Vovchenko L., Matzui L., Oliynyk V., Launets V., Zagorodnii V., Lazarenko O. Chapter 2. Electrical and shielding properties of nanocarbon-epoxy composites. *Conductive Materials and Composites*. New York, Nova Science Publ., 2016, pp. 29–91.
- Memetov N.R., Gerasimova A.V., Stolyarov R.A., Tkachev A.G., Melezhik A.V., Chapakov N.A., Osipkov A.S., Mikhalev P.A., Provatorov A.S. Composite Materials Based on Foam Polyurethane and Graphene Nanoplates Effectively Screening Electromagnetic Radiation. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, no. 17, pp. 68–73. DOI: [10.17277/amt.2020.01.pp.068-073](https://doi.org/10.17277/amt.2020.01.pp.068-073).
- Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I. et al. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination. *Composites Science and Technology*, 2021, vol. 214, article number 108972. DOI: [10.1016/j.compscitech.2021.108972](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972).
- Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polymer composites*, 1995, vol. 16, no. 4, pp. 319–324. DOI: [10.1002/pc.750160409](https://doi.org/10.1002/pc.750160409).

Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer graphene

© 2023

Dmitry V. Tarov¹, PhD (Engineering), leading researcher

Daniil A. Evlakhin, student

Andrey D. Zelenin², junior researcherRoman A. Stolyarov³, PhD (Engineering), senior researcherViktor S. Yagubov^{*4}, PhD (Engineering), senior researcherNariman R. Memetov⁵, PhD (Engineering), leading researcherAnastasiya E. Memetova⁶, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Nikolay A. Chapakov⁷, junior researcher of Chair “Nanotechnology Engineering”Alena V. Gerasimova⁸, PhD (Engineering),

senior lecturer of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

*E-mail: yagubov.vs@mail.tstu.ru,
vitya-y@mail.ru¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8067-9548>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2399-9510>³ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8495-3316>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4855-0530>⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7449-5208>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1036-7389>⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9076-9400>⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1912-6642>

Received 17.05.2023

Accepted 09.06.2023

Abstract: In the modern literature, there are practically no data on the electrical characteristics of bituminous binders modified with carbon nanotubes and graphene nanoplates, while they are necessary for the design and development of innovative asphalt pavement compositions sensitive to the super-high-frequency microwave radiation. Contemporary bituminous binders are multi-component systems that may contain polymers, rubbers, synthetic or natural resins, inorganic salts, and even fragrances. As a result of application of modifying additives, bitumen acquires high performance characteristics. A special class of modifiers are micro- and nano-sized electrically conductive fibers and particles (steel wool, carbon fibers, carbon black, carbon nanotubes, graphene nanoplates), the use of which makes it possible to ensure the sensibility of bituminous binders to super-high-frequency microwave radiation and the implementation of the process of healing cracks in an asphalt pavement with its subsequent regeneration. As part of the study, the authors developed an original technique to produce bituminous binders modified with carbon nanotubes and multilayer graphene. Modified bituminous compositions in the concentration range from 0.2 to 6 and from 0.2 to 11 wt. % for multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and multilayer graphene nanoplates (MG), respectively were experimentally obtained. For the first time, the dependence of the specific volume electrical conductivity of bitumen-based nanocomposites on the concentration of nanostructured carbon filler (MWCNT and MG) was researched. The maximum values of electrical conductivity were 4.76×10^{-4} S/cm and 3.5×10^{-4} S/cm for nanocomposites containing 6 wt. % MWCNT and 11 wt. % MG, respectively. The study determined the filler volume fractions at the percolation threshold for nanocomposites containing MWCNT and MG. They amounted to 0.22 and 2.18, respectively. The formation of a percolation contour in nanocomposites containing MWCNT occurs at significantly lower filler concentrations compared to bituminous compositions containing MG.

Keywords: bituminous binders; electrically conductive nanocomposites; carbon nanotubes; multilayer graphene; graphene nanoplates; percolation threshold.

Acknowledgments: The study was financially supported by the Department of Education and Science of the Tambov Region and the Coordinating Council for Higher Education and Science within the scientific project No. MU2022-02/18 “Grant to support applied research of young scientists in 2022”.

For citation: Tarov D.V., Evlakhin D.A., Zelenin A.D., Stolyarov R.A., Yagubov V.S., Memetov N.R., Memetova A.E., Chapaksov N.A., Gerasimova A.V. Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer graphene. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 131–139. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-5.