

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А. Е. АРБУЗОВА –
ОБОСОБЛЕННОЕ СТРУКТУРНОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



ФАЗЫЛЗЯНОВА ГУЛЬНУР РАФИСОВНА

**ПОВЫШЕНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БИТУМНЫХ
ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВТОРИЧНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНАМИ**

Специальность 1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Ганеева Юлия Муратовна

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Современные представления о природных и нефтяных битумах	9
1.2 Состав и структура битума	11
1.3 Современные представления о нефтяных дисперсных системах	18
1.4 Способы повышения технологических свойств битума	28
1.4.1 Добавки, модифицирующие битумные вяжущие	29
1.4.2 Характеристика видов полиэтилена	36
1.5 Модификация битумов полиэтиленами	40
1.6 Способы повышения седиментационной стабильности битумполимерных вяжущих, модифицированных полиэтиленами	42
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1 Описание объектов исследования	47
2.1.1 Характеристика битумов	47
2.1.2 Характеристика вторичных полиэтиленов	47
2.1.3 Приготовление битумполимерных вяжущих	48
2.1.4 Приготовление модельных смесей «масло + вторичный полиэтилен»	48
2.1.5 Приготовление модельных смесей «масло + вторичный полиэтилен + смолистоасфальтеновые компоненты»	48
2.2 Описание методов исследования	49
2.2.1 Определение компонентного состава битума	49
2.2.2 Изучение компонентов битума	50
2.2.3 Определение компонентного состава и свойств минеральных масел	51
2.2.4 Изучение свойств вторичных полиэтиленов и их смесей	52
2.2.5 Определение сорбционных свойств вторичных полиэтиленов	53
2.2.6 Определение стабильности смесей «масло + вторичный полиэтилен», «масло + вторичный полиэтилен + смолистоасфальтеновые компоненты» и битумполимерных вяжущих	54
3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И СТРУКТУРЫ	

ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ	
СТАБИЛЬНОСТЬ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХРАНЕНИИ	56
3.1 Изучение состава и пластических свойств битумов	56
3.2. Изучение структуры вторичных полиэтиленов	66
4 ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ В БИТУМНОЙ	
МАТРИЦЕ	74
4.1 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с индивидуальными углеводородами различных классов	74
4.2 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с минеральными маслами различного состава	80
4.2.1 Характеристика минеральных масел.....	80
4.2.2 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с Маслом 1 с равным содержанием парафинонафтеновых и ароматических углеводородов в составе.....	82
4.2.3 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с Маслом 2 с преобладанием парафинонафтеновых углеводородов в составе	87
4.3 Изучение влияния смолистоасфальтовых компонентов на седиментационную стабильность битумполимерных вяжущих	91
4.4 Изучение влияния отработанного нефтесодержащего сорбента на основе ЛПЭНП на получение битумполимерных вяжущих с улучшенными свойствами.....	98
5ИЗУЧЕНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТОВАРНЫХ БИТУМОВ.....	102
6 ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СОСТАВА БИТУМОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ, СЕДИМЕНТАЦИОННО СТАБИЛЬНЫХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХРАНЕНИИ	108
6.1 Изучение влияния технологических параметров приготовления и состава битумов на получение стабильных при высокотемпературном хранении битумполимерных вяжущих	108
6.2 Альтернативный способ повышения седиментационной стабильности битумполимерных вяжущих при высокотемпературном хранении	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

В настоящее время в связи с высокими темпами строительства гражданских и промышленных объектов увеличивается спрос на битумные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, которые можно получить, модифицируя битумы полимерами. Наиболее распространенными из них являются термоэластопласты (блоксополимеры дивинила и стирола), термопласты (полиолефины и др.), эластомеры (каучук и каучукоподобные полимеры), а также реактопласты (полиэфирные, эпоксидные и др. синтетические смолы). В модифицированных полимерами битумах увеличивается температурный диапазон эксплуатации, повышается эластичность и увеличивается срок службы.

В связи с ежегодным ростом количества полимерных отходов, особенно полиэтиленовых пленок, упаковки и тары, которые можно перерабатывать благодаря отдельному сбору, в промышленно развитых странах мира для получения битум-полимерных вяжущих (БПВ) вместо первичных полимеров исследуется возможность использования полимерных отходов.

Однако все положительные качества БПВ, приобретаемые в процессе модификации как первичными, так и вторичными полимерами, нивелируются появлением в вяжущем склонности к расслоению. БПВ, независимо от класса полимерного модификатора, расслаиваются при высокотемпературном хранении. Это означает, что их транспортировка и хранение требуют дополнительных расходов, связанных с периодическим нагреванием и перемешиванием модифицированного вяжущего, а также с регулярным определением ряда физико-химических показателей, которые должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в ГОСТ на БПВ.

В связи с этим разработка седиментационно стабильных БПВ, модифицированных вторичными полиэтиленами (ПЭ), является достаточно актуальной проблемой, решение которой расширит ассортимент высококачественных битумных материалов, увеличит объем их производства и снизит негативное воздействие на окружающую среду, т.е. может рассматриваться как решение комплексной проблемы получения битумных вяжущих с улучшенными свойствами.

Степень разработанности темы исследования

Исследования БПВ, модифицированных полимерами различных классов, включая вторичные, активно развиваются. Анализ современной литературы выявил повышенный интерес к получению стабильных при высокотемпературном хранении БПВ, модифицированных вторичными полиолефинами, и при этом явный пробел в систематических исследованиях, направленных на решение данной задачи. Исследования в данном направлении ведутся научными группами как в России: Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань), Казанский государственный архитектурно-строительный университет (г. Казань), Грозненский государственный нефтяной технический университет им. ак. М.Д. Миллионщикова (г. Грозный), Ростовский государственный строительный университет (г. Ростов-на-Дону), так и за рубежом: Белорусский государственный технологический университет, Университет Калабрии (UNICAL, Италия), Университет Уэльвы (UNU, Испания), Чанъяньский университет (CHD, Китай) и др.

Цель работы: разработка научно обоснованных подходов к получению седиментационно стабильных битумполимерных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи:**

1. Изучить влияние состава битума на седиментационную стабильность БПВ при высокотемпературном хранении.
2. Изучить влияние структуры вторичного ПЭ на седиментационную стабильность БПВ при высокотемпературном хранении.
3. Разработать новую экспресс-методику оценки седиментационной стабильности БПВ при высокотемпературном хранении.
4. Подобрать технологические параметры процесса получения БПВ, седиментационно стабильных при высокотемпературном хранении.
5. Разработать альтернативные способы получения БПВ с улучшенными свойствами.

Научная новизна исследования

1. Показано влияние химического состава битума на седиментационную

стабильность БПВ при высокотемпературном хранении: стабилизирующими компонентами являются нафтеновые углеводороды и твердые парафины, дестабилизирующим компонентом – асфальтены.

2. Результаты исследования выявили, что три типа вторичного ПЭ, структурно аналогичные ПЭ высокой плотности (ПЭВП), линейному ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП) и ПЭ низкой плотности (ПЭНП), обладают разной степенью совместимости с битумом.

3. В БПВ при высокотемпературном хранении наблюдается одновременная разнонаправленная сегрегация ПЭ и асфальтенов, степень которой практически не зависит от коллоидной стабильности битума.

Теоретическая и практическая значимость

1. Выявлены технологические параметры получения седиментационно стабильных битумных вяжущих, модифицированных вторичным ПЭВП, со степенью сегрегации ПЭ 5%: скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 600 мин.

2. Показано, что увеличение времени перемешивания способствует повышению седиментационной стабильности БПВ на основе ПЭНП и не оказывает существенного влияния на седиментационную стабильность БПВ на основе ЛПЭНП.

3. Выявлены недостатки стандартизированной методики определения высокотемпературной стабильности БПВ с использованием реологических параметров. Разработана экспресс-методика оценки стабильности БПВ по данным калориметрии с количественным определением ПЭ в верхнем и нижнем слоях модифицированного вяжущего.

4. Показана возможность утилизации отходов свеклосахарной промышленности и отработанного нефтесодержащего сорбента на основе вторичного ЛПЭНП при получении БПВ с улучшенными свойствами.

Практическая значимость подтверждена справками об использовании результатов исследования на предприятиях, занимающихся модификацией битумов – АО «Татнефтехиминвест-Холдинг», ООО «Контур» и ООО «ТЭПС».

Методология и методы исследования

Методология исследования основана на изучении совместимости вторичных ПЭ с компонентами битума на модельных системах, начиная от индивидуальных

углеводородов и заканчивая товарными битумами; выявлении влияния состава битума и структуры вторичных ПЭ, а также условий их смешения на получение стабильных БПВ. Для решения поставленных задач применялись стандартные методы испытания битума в сочетании с физико-химическими методами анализа, включая: ИК-Фурье спектроскопию, вискозиметрию, калориметрию, рентгеноструктурный анализ, газожидкостную хроматографию (ГЖХ), масс-спектрометрию, ЭПР спектроскопию, элементный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. При высокотемпературном хранении твердые парафины и парафинонафтоновые углеводороды стабилизируют БПВ, а асфальтены дестабилизируют.
2. Высокотемпературная седиментационная стабильность битумного вяжущего, модифицированного вторичным полиэтиленом, зависит от структуры полимера.
3. Разработанная экспресс-методика оценки стабильности БПВ по данным калориметрии с количественным определением полиэтилена в различных слоях битумного вяжущего обеспечивает более точные результаты по сравнению с методами, основанными на анализе реологических параметров.
4. Увеличение времени и скорости перемешивания битумполимерной смеси повышает седиментационную стабильность битумного вяжущего, модифицированного вторичными ПЭВП и ПЭНП.
5. Разработаны альтернативные способы получения БПВ с улучшенными свойствами на основе вторичного ЛПЭНП.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием стандартных методов исследования и сертифицированного оборудования, а также их соответствием результатам, опубликованных в работах других исследователей.

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXII-XXV Международные научно-практические конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021–2025 г.); Академический форум молодых ученых стран Большой

Евразии «Континент Науки» (Москва, 2023 г.); II Всероссийская молодежная конференция «Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2021 г.); Всероссийская с международным участием школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2023 г.) – доклад отмечен дипломом за лучшую работу в секции «Химия и химические технологии» XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.); Итоговые научные конференции Казанского научного центра РАН (Казань, 2021–2026 г.).

Публикации

По результатам исследований, вошедших в диссертационную работу, опубликовано 20 работ: 7 статей, из которых – 5 в журналах, рекомендуемых ВАК, 2 статьи, входящих в базу данных Scopus, а также 13 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключается в подготовке и проведении исследований, интерпретации полученных экспериментальных результатов и подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, шесть глав, заключение, список литературы, приложение. Материал диссертации изложен на 138 страницах печатного текста, содержит 34 таблицы и 35 рисунков. Список литературы насчитывает 182 источника.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные представления о природных и нефтяных битумах

Битумы (от лат. «bitumen» — «горная смола»), представляют собой органические твердые или смолоподобные водонерастворимые высоковязкие (черного или темно-бурого цвета) вещества, состоящие из смеси высокомолекулярных углеводородов метанового C_nH_{2n+2} , нафтенового C_nH_{2n} и ароматического рядов, а также их кислородных, сернистых и азотных производных.

Битумы древнейший строительный и отделочный материал. Одной из самых ранних конструкций, в которой использовали природный битум, является бассейн в Индии, возраст которого превышает 5000 лет. Для строительства некоторых участков Великой Китайской Стены также применялся битум. Известно о применении битума и для скрепления наконечников древних копий, и как связующее вещество при создании мозаик из полудрагоценных камней и раковин. Кроме того, известно о применении битума в медицине, который использовался как средство от различных заболеваний, таких как трахома, проказа, подагра, экзема и астма, а также в качестве дезинфицирующего средства и инсектицида. Еще одним известным историческим использованием битума стало бальзамирование мумий древними египтянами. Уже в 3800 году до нашей эры битум активно использовался в строительстве. В то время в основном применялись природные материалы, тогда как современные битумы стали высокотехнологичными искусственными продуктами [1, 2, 3].

По происхождению битумы делятся на природные и нефтяные искусственные. Природные битумы представляют собой твердые или вязкие смолистые вещества, состоящие из соединений углерода и их производных, образующиеся из тяжелых фракций нефти в результате длительного выветривания, включая окисление.

Нефтяные битумы представляют собой практически нелетучий клейкий и гидроизоляционный материал. Их получают из сырой нефти, нефтяные битумы — полностью или почти полностью растворимы в ароматических углеводородах (бензол, толуол), проявляют себя как очень вязкий или твердый материал при температуре окружающей среды.

Битум может принимать различные физические формы: в виде жидких, полутвердых или твердых продуктов [4].

В настоящее время производятся следующие виды битумов: 1) остаточные, 2) окисленные, 3) компаундированные и 4) крекинговые. Представленные виды битумов отличаются не только способом их получения, но и своими свойствами. Остаточные битумы имеют твердую структуру. По сравнению с остаточными битумами, окисленные битумы отличаются большей эластичностью и устойчивостью к высоким температурам, в свою очередь крекинговый битум обладает высокой хрупкостью.

Остаточные битумы получают путем концентрирования нефтяных остатков, которые подвергаются вакуумной перегонке в присутствии водяного пара или инертного газа.

Компаундированные битумы получают путем смешивания (компаундирования) различных нефтяных остатков с дистиллятами, с окисленными или остаточными битумами.

Крекинговые битумы образуются в процессе термического разложения сырой нефти и масел при высокой температуре с целью увеличения выхода бензина; после этого остатки подвергаются окислению с получением битума.

Следующий вид битумов имеет наибольшую распространенность. Они образуются в результате окисления кислородом воздуха различных нефтяных остатков, включая мазуты, гудроны, полугудроны, асфальты, получаемые при деасфальтизации гудрона, также экстракты после селективной очистки масел, крекинговые остатки или их смеси. Этот вид битумов называется окисленным [5, 6].

Битум является недорогим термопластичным материалом, который давно нашел применение в различных областях. Наиболее распространенными областями применения битума в течение последних лет являются:

- Дорожное строительство и ремонт: Основной материал для производства дорожного покрытия. Кроме устройства верхнего слоя дорожных покрытий, используется и в качестве материала для ремонта покрытий, укрепления основания и.
- Гидроизоляция. Помимо дорожного материала битумное вяжущее имеет широкое применение в качестве защиты зданий, фундаментов, бассейнов, тоннелей, кровельных покрытий от воды и влаги.
- Производство кровельных материалов: используется при изготовлении рулонных и наплавленных кровельных материалов, таких как рубероид и мастики.

- Изоляция и защита металлических конструкций: Антикоррозийная обработка металлических труб, резервуаров, мостовых конструкций.
- Производство герметиков: в качестве компонента в составных материалах для герметизации швов, соединений, уплотнений. В некоторых случаях - как материал для антикоррозийной защиты в машиностроении.
- Кроме того, битум применяется в качестве источника энергии для металлургических печей [7].

1.2 Состав и структура битума

Битум – это сложная органическая смесь соединений с высокой молекулярной массой ($\approx 82,8\%$ углерода, $\approx 10,2\%$ водорода, $\approx 0,7\%$ кислорода, $\approx 0,7\%$ серы, $\approx 3,8\%$ азота), состоящих из различных веществ, разделяемых по химическим и физическим свойствам, представляет собой легковоспламеняющуюся смесь. Битум представляет собой термопластичный материал, эластичное твердое вещество при низких температурах и вязкую жидкость при высоких температурах. Именно это свойство битума приводит к необходимости в улучшении свойств битума. Существует необходимость в сведении к минимуму растрескивание битума под постоянным сдвиговым напряжением, возникающее при низких температурах, и пластическую деформацию битума при высоких температурах. Битум с высокой чувствительностью к температуре вызывает много проблем до и во время эксплуатации. Битум, чувствительный к высоким температурам, зимой становится более твердым и хрупким, что приводит к разрушению дорожного покрытия. Это свидетельствует о том, что температурная чувствительность битума оказывает прямое влияние на долговечность битума [8].

Битум состоит в основном из углеводородов с небольшим количеством гетероатомов, включая серу, азот и кислород, и следов металлов, таких как ванадий, никель и железо [9]. Компонентный состав битума предопределяет его коллоидную структуру и реологическое поведение и тем самым – технические свойства.

Состав битума значительно варьируется в зависимости от источника нефти и процесса ее переработки. Кроме того, широкий спектр молекулярных компонентов, присутствующих в различных типах битумов, усложняет химическую характеристику.

Анализ молекулярно-массового распределения показывает, что битум представляет собой сложную смесь примерно из 300–2000 химических соединений (среднее значение молекулярной массы 500–700), что очень затрудняет полную химическую характеристику.

Из-за сложности его химического состава очень трудно предположить точную химическую структуру битума. Для глубокого исследования битума обычно проводят разделение битумных компонентов. Многие исследователи разделяли битум на различные компоненты методом дистилляции, экстракции растворителем, адсорбции, хроматографическим методом и методом химического осаждения и так далее [10–15]. Адсорбционно-хроматографический метод является наиболее распространенным методом разделения битума на компоненты. Данный метод позволяет разделить битум на такие компоненты как насыщенные, ароматические соединения, смолы и асфальтены. Данный метод также известен под названием «анализ SARA» («saturates» – насыщенные у/в, «aromatics» – ароматические у/в, «resins» – смолы, «asphaltenes» – асфальтены). Это стандартный метод, обычно используемый в нефтяной промышленности. Первые три фракции объединены общим названием «мальтены», которая напоминает очень вязкий мазут [16, 17].

Исследование асфальтенов и мальтенов битума производится на протяжении многих лет. В центре внимания этих исследований находятся как химический состав данных фракций, так и их воздействие на механические и реологические характеристики битума.

Мальтены состоят из ароматических углеводородов, циклических насыщенных углеводородов и насыщенных углеводородов с прямой или разветвленной цепью. Установлено, что ароматические углеводороды и насыщенные углеводороды вносят вклад в пластифицирующие свойства битумных вяжущих [18–20]. Мальтены являются мягкой составляющей битума. Мальтены подразделяются на масла и смолы.

Масла являются наиболее легкой частью битумов. Масла имеют отношение C/H (атомное), характеризующее степень ароматичности, обычно равное 0,55–0,66. Плотность масел меньше 1 г/см³.

Присутствие масляных фракций в составе битума оказывает комплексное воздействие на его физико-химические характеристики. Так, с одной стороны, они снижают жесткость и температуру размягчения битума, с другой – повышают их

текучесть и испаряемость. В результате, повышенное содержание масляных компонентов делают битум более мягким и легкоплавким. Масляная фракция состоит из парафиновых, парафинонафтовых, нафтовых и ароматических соединений в различных соотношениях. В состав масел входят также высокомолекулярные (твердые) парафины, представленные ациклическими и гибридными соединениями, с длиной углеродной цепи от C_{15} до C_{60} . Однако, когда содержание парафина превышает 5%, битум демонстрирует повышенную хрупкость при низких температурах. Кристаллические составляющие, твердые парафины, не обладают пластичностью и способностью к сцеплению, поэтому имеют тенденцию образовывать тонкую пленку на поверхности, что снижает показатели эластичности, прочности и адгезии битума. Однако, научные исследования подтверждают, что влияние твердых парафинов и парафинонафтовых углеводородов (ПНУ) на свойства битума обусловлено не только их количественным содержанием, но и спецификой их молекулярной структуры. Установлено [21], что при определенном содержании твердые парафины оказывают благоприятное воздействие. Поведение парафинонафтовых соединений схоже с моноциклическими ароматическими соединениями. Общее поведение парафинонафтовых и моноциклических ароматических соединений, проявляющееся в замедлении процесса окисления, связано со сходством структуры их молекул. Парафинонафтовые компоненты способствуют улучшению пластичности и температуры хрупкости нефтяных битумов.

В битуме наряду с масляными компонентами присутствуют соединения, молекулы которых построены из полициклических ароматических или нафтоароматических ядер, включающих гетероатомы (O, N, S) и боковые заместители. Такие соединения относят к смолисто-асфальтовым веществам.

Смолы представляют собой твердые (или полутвердые) соединения темно-коричневого цвета, характеризующиеся размером частиц 1–5 нм, растворимые в *n*-гептане, структурно и композиционно сходные с асфальтенами, за исключением соединений с более низкой молярной массой, с соотношением C/H 1,2–1,7 [22]. Содержание смол в битуме варьируется от 30 до 45%. Повышения количества смол в битуме приводит к повышению его эластичности, пластичности и растяжимости. Основные структурные единицы молекул смол представлены конденсированными циклическими структурами, представляющими собой ароматические, циклопарафины и

гетероциклические кольца, которые соединены между собой короткими алифатическими мостиками. Кольца которых состоят из одного или нескольких алифатических заместителей. В отличие от асфальтенов, молекулы смол обладают меньшей степенью конденсации и содержат больше водорода.

При окислении битума происходит уплотнение смол, которое ведет к образованию асфальтенов. Поэтому смолы представляют собой промежуточную фазу между маслами и асфальтенами. Асфальтены являются наиболее сложными по строению и менее всего изученными высокомолекулярными соединениями. Они являются наиболее полярной и высокомолекулярной частью смолисто-асфальтеновых веществ, с соотношением C/H 1,0–1,3 [23]. Асфальтены были изучены с помощью многочисленных методов физико-химического анализа. Молекулярная масса асфальтенов не является фиксированной, и исследователи сообщают о широком диапазоне молекулярной массы асфальтенов, поскольку молекулы асфальтенов подвергаются явлению самоассоциации, которое зависит от его полярности, что приводит к увеличению его размера и, в конечном счете, к увеличению молекулярной массы. Однако наиболее приемлемым значением является 750 г/моль. Асфальтены представляют собой твердую часть битума. Увеличение доли асфальтенов приводит к повышению жесткости, температуры размягчения и хрупкости битума [24].

В зависимости от химической природы молекулы асфальтенов могут агрегировать в мальтенах или битумах, что делает молекулярную массу асфальтенов явно более высокой. Асфальтены представляют собой конденсированные полиароматические структуры, содержащие алкильные цепи и гетероароматические соединения с серой в виде бензотиофеновых колец и азотом в виде пиррольных и пиридиновых колец. Соединения с азотом могут представлять собой амины и амиды.

Асфальтены являются полярными, с более высокой молекулярной массой, чем мальтены, и состоят из сопряженных полиароматических и многоядерных кольцевых систем. Также они являются лиофобными компонентами битума, и на их диспергирование влияет несколько факторов, таких как природа диспергирующей среды (парафин-нафтовой или ароматической), а также химическая структура и относительная доля смол и асфальтенов [25].

Асфальтены проявляют наименьшую зависимость от температуры и значительно влияют на жесткость и эластичность битума. Однако, для повышения устойчивости к

усталости полезно ограничить содержание асфальтенов в битуме. Таким образом, необходимо глубокое понимание свойств асфальтенов и мальтенов, чтобы установить связь между химическими аспектами битума и его реологическими характеристиками [26].

В течение последних 50 лет много исследований было сосредоточено на понимании химического состава и структуры асфальтенов в битумах и сырой нефти. В настоящее время наиболее распространенной моделью строения битумов является коллоидная теория.

О полярности асфальтенов также разнятся мнения. Утверждается, что асфальтены являются высокополярными молекулами. Это утверждение исходит главным образом из того факта, что асфальтены выделяются *n*-гептаном, неполярной жидкостью, и ожидается, что наиболее полярный материал в битуме должен быть нерастворимым в неполярной жидкости. Поэтому некоторые исследователи также задаются вопросом о полярности асфальтенов, поскольку известно, что асфальтены растворимы и в относительно неполярных растворителях, таких как толуол и метиленхлорид, но не растворимы в полярных растворителях, таких как этанол и глицерин, и вода. Поэтому предполагается, что асфальтены несколько более полярны, чем другие соединения битума. Асфальтены также содержат поляризуемые структуры, такие как полиароматические соединения, которые ведут себя как полярные при контакте с полярными молекулами, например, с полярным растворителем. Хотя иногда утверждается, что асфальтены содержат большие ароматические слои, известно, что размер полиароматических групп составляет до 4-5 конденсированных ароматических колец, максимум 7 конденсированных ароматических колец. Эти ароматические группы также вносят вклад в полярность асфальтенов.

Что касается структуры асфальтенов, то наиболее популярными и общепринятыми являются «континентальная» модель, модель «архипелага» (рисунок 1.1) и модель Йена-Маллинса. На рисунке 1.1а, б показаны структурные модели асфальтена [23].

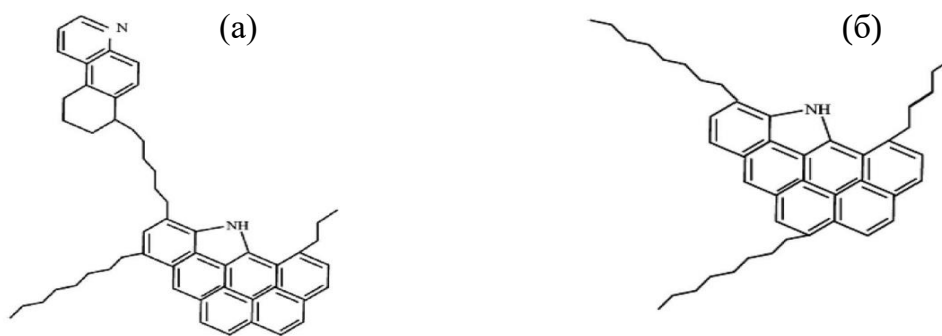


Рисунок 1.1 – (а) Асфальтеновая модель типа «Архипелаг», (б) Асфальтеновая модель типа «Континент» [27]

Модель асфальтенов «континентального» типа описывает структуру, где асфальтены формируются вокруг конденсированного ароматического ядра с минимальным количеством нафтеновых колец и короткими боковыми цепями. В противоположность ей, модель типа «архипелаг» представляет асфальтены как совокупность небольших ароматических фрагментов, связанных между собой метиленовыми, сложноэфирными, сульфидными и кислородными мостиками. В таких структурах заместителями могут включать как линейные, так и разветвленные алифатические цепи, а также гидроксильные, карбоксильные группы. Кроме этого, выявлено, что асфальтены обладают способностью к самоассоциации, формируя надмолекулярные образования – наноагрегаты, которые благодаря Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям, могут объединяться в нанокластеры [28, 29].

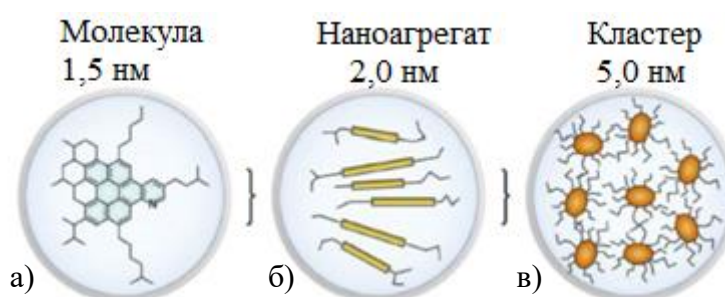


Рисунок 1.2 – Асфальтеновая модель Йена-Маллинса: а) легкая нефть – концентрация асфальтенов низкая, изолированные молекулы; б) черная нефть – средняя концентрация асфальтенов, наноагрегаты; в) тяжелая нефть – высокая концентрация асфальтенов, кластеры [23]

Модель Йена-Маллинса (рисунок 1.2) представляет собой описание агрегации, в

котором асфальтены представлены одной молекулой с одним ароматическим ядром (с четырьмя-десятью ароматическими кольцами) и алифатическими цепями, прикрепленными к периферии. В модели типа «континент» π - π взаимодействия между ароматическими ядрами молекул асфальтенов являются основной движущей силой процесса агрегации. Модель Йена-Маллинса успешно используется в молекулярном моделировании для воспроизведения экспериментальных результатов, таких как межмолекулярные расстояния в агрегатах, размер агрегатов и определение растворимости. Однако, эта модель не подходит для объяснения способности асфальтеновых агрегатов удерживать внутри себя другие молекулы (молекулы растворителей, металлические порфирины и т.д.), а также сильных адсорбционных взаимодействий, наблюдаемых между асфальтеновыми агрегатами и различными типами поверхностей, такими как пластовая порода [30, 31]. Авторы [28] пришли к выводу, что асфальтеновые соединения в нефти и битуме всегда представлены смесью соединений со структурой «континент» и структурой «архипелаг».

Асфальтены также представляют собой высокомолекулярные компоненты битума, имеющие слоисто-блочное строение, склонные к образованию ассоциатов. Полученные изображения атомно-силовой микроскопии демонстрируют так называемые «пчелоподобные» структуры [13]. Авторами работ [32, 33] упорядоченные структуры на поверхности битумов названы «пчелоподобными» и сделано предположение, что они имеют смолисто-асфальтеновую природу. Было показано, что чем больше размер и количество «пчелоподобных» структур, тем больше количество ассоциатов вокруг асфальтеновой фракции и выше вязкость системы [34].

Подобные структуры обнаружены и на поверхности окисленных битумов с коллоидным строением типа «гель» и «золь-гель» [35]. С помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ), авторами работы [36] были получены изображения цифровой модели топографической поверхности пленки битума, кроме того, им удалось показать наличие на поверхности битумов упорядоченных «пчелоподобных» и «хлопьеобразных» структур асфальтенов (рисунок 1.3).

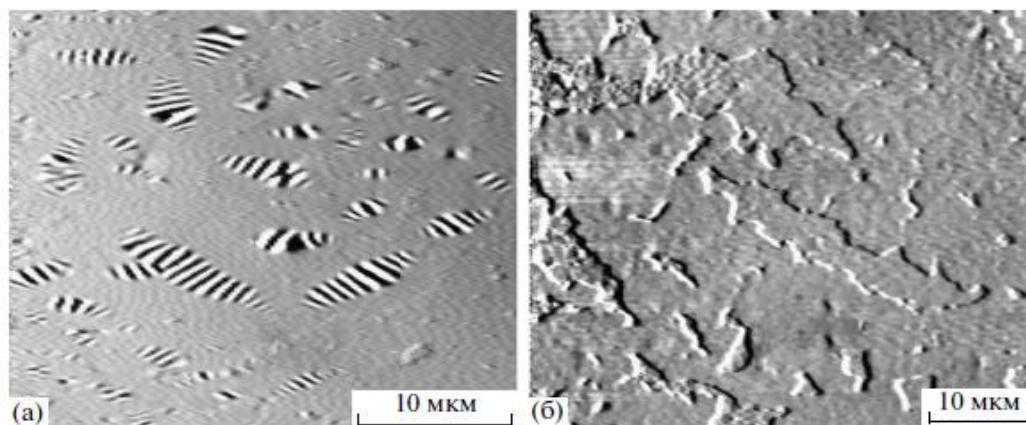


Рисунок 1.3 – АСМ-изображение поверхности модельных битумов: а) битум с высокомолекулярной фракцией асфальтенов, б) битум с низкомолекулярной фракцией асфальтенов [36]

Авторами работы [36] было установлено, что фракция асфальтенов с высокой молекулярной массой обладают выраженной способностью формировать структурированные области в битуме, в то время как именно эта фракция определяет формирование упорядоченных областей. Кроме того, авторами работы указали, что именно наличие высокомолекулярной фракции асфальтенов может являться ключевым фактором коллоидной неустойчивости битумов.

Также работа [36] свидетельствует о том, что увеличении доли смол и низкомолекулярной фракции асфальтенов способствует повышению коллоидной устойчивости за счет формирования сольватной оболочки вокруг асфальтенового ядра.

1.3 Современные представления о нефтяных дисперсных системах

Концепция нефти как о коллоидно-химической системе была впервые предложена в России в 1913 г известным ученым Л.Г. Гурвичем, внесшим значительный вклад в химию нефти. Большой вклад в изучение нефтяных дисперсных систем внес академик П.А. Ребиндер, он был основоположником физико-химической механики дисперсных систем. Академик П.А. Ребиндер. также впервые употребил понятие «нефтяная дисперсная система» [37]. В своих работах он подчеркивал важность комплексного подхода к оптимизации процессов. Он утверждал, что для достижения наилучших результатов необходимо учитывать совокупность физико-химических, термических и

механических факторов.

В настоящее время придерживаются коллоидной теории структуры битума. Еще в 1914 году А. Розингер предположил, что битум может иметь коллоидную структуру. Однако первое описание коллоидной структуры битума обычно приписывается Ф. Дж. Нелленштейну в 1923 году [13]. Коллоидная модель была дополнительно развита в 1940-х годах Дж. П. Пфайффером и его коллегами для объяснения разницы в реологических свойствах между тем, что они называли «золь»- и «гель»-битумами [19]. Согласно [19, 38], битум также имеет 3 типа структуры «гель», «золь», «золь-гель». Природа взаимодействий между асфальтовыми мицеллами определяет «золь» - (ньютоновский) или «гель» (неньютоновский) характер данного битума. Структура типа «золь» возникает, когда асфальтовые мицеллы полностью диспергированы и не взаимодействуют между собой. Неньютоновское поведение обусловлено гелеобразным расположением взаимосвязанных асфальтовых мицелл. Структура «золь-гель» состоит из сосуществующих мицелл типа «золь» и типа «гель» [39, 40]. Было подтверждено, что смолы являются стабилизирующими компонентами асфальтов, и отмечено, что асфальты склонны выпадать в осадок из масляных компонентов битума, при отсутствии смол.

Коллоидная модель остается единственной, которая может объяснить экспериментальные результаты широкого спектра методов - от экспериментов по рассеянию до реологических измерений, от кинетики старения до тепловых свойств [39]. Она также может объяснить особенности поведения битума, такие как особые условия смешивания битумов, диффузия разжижающего средства в состаренном битуме, модификация полимером. В работе [41] также кратко рассматриваются аргументы противников коллоидной модели.

С. Дж. Парк и Г. А. Мансури [42] представили стерическую коллоидную модель, которая хорошо описывает коллоидную структуру битума. В этой модели асфальты в битуме присутствуют в виде взвешенных частиц, стабилизированных смолами. Некоторые смолы адсорбируются на поверхности асфальтов, а другие растворяются в масляной фазе. Смолы способны удерживать частицы асфальтов во взвешенном состоянии благодаря отталкивающим силам, которые действуют между растворенными и адсорбированными частицами смол, предотвращая, таким образом, флокуляцию связанных асфальтовых структур. Устойчивость такой суспензии зависит от

следующих факторов: концентрации смол в растворе, участков поверхности асфальтенов, занимаемых молекулами смол, и условий равновесия между смолами в растворе и смолами на поверхности асфальтенов. При постоянном содержании асфальтенов, а также насыщенных и ароматических компонентов, снижение содержания смол до уровня, при котором не происходит полного покрытия поверхности асфальтенов, может способствовать необратимой агрегации асфальтеновых частиц, таким образом, приводя к их флокуляции, которая является показателем потери устойчивости.

Некоторые исследователи считали, что битум представляет собой однофазную систему, название данной модели «dispersed polar fluid» (DPF) [43, 44]. Согласно этой модели, асфальтены проявляют себя как поверхностно-активные вещества [45], методом определения параметров растворимости невозможно полностью отразить их поведение в растворах. В работе [46] было это было наглядно показано компьютерным моделированием агрегации асфальтенов. Фактически, поведение асфальтенов, подобное поверхностно-активному веществу, означает, что растворимость асфальтенов, изученная в работе [47], также включает мицеллярную растворимость [48]. В результате асфальтены растворялись в толуоле, согласно [49] это продемонстрировали и в работе [50], асфальтены действительно образовывали мицеллярные растворы в толуоле. Следовательно, подход к растворимости, отстаиваемый [44, 49], фактически согласуется с коллоидной моделью, поскольку растворимость в [49] также включает мицеллярную растворимость, которая представляет собой форму, в которой асфальтены образуются внутри битума. Таким образом, аргументы, приводимые авторами в пользу неколлоидной теории строения битума также связаны с коллоидной моделью битума.

По существующим представлениям, нефтяные битумы являются типичными нефтяными дисперсными системами (НДС), которые образованы высокомолекулярными асфальтеновыми и парафиновыми агрегатами, стабилизированных сольватным слоем смол, распределенными в мальтеновой дисперсионной среде [50]. Существование НДС обусловлено межмолекулярными взаимодействиями и переходами в результате чего образуются ассоциаты и комплексы [51].

До сих пор несмотря на то, что ведутся интенсивные исследования по изучению строения, свойств и природы нефтяных дисперсных систем, вопрос о структуре битума

все еще остается решенным неокончательно.

Большой вклад в развитие знаний о нефти и нефтяных фракциях как коллоидных систем среди Российских ученых внес Л. Г. Гурвич 1913г. Несмотря на это, его научные исследования, в частности монография «Научные основы переработки нефти» [52] – в тот период не были в достаточной степени теоретически развиты.

Под руководством академика П. А. Ребиндера началось изучение коллоидных свойств нефтяных растворов – первые труды назывались «Учение о дисперсном состоянии веществ» (1955 - 1958 гг.). В 1982 опубликована по его трудам книга «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов» [53], автором которой является Г.И. Фукс. Выводы, полученные в работах «Учение о дисперсном состоянии веществ» и «Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов» подкрепила работа «Химия нефти» [54], в разделе коллоидные свойства нефти под авторством З. И. Сюняева. З. И. Сюняев эти же представления подтверждает в своей книге «Нефтяные дисперсные системы (НДС)» (1984 г.). В 1990 г. Сюняев З.И в рамках своего научного исследования, представленного в работе «Нефтяные дисперсные системы» [55], продолжил углубленное изучение природы НДС. В своей монографии автор выделяет, что надмолекулярные структуры, возникающие в нефтяной системе за счет высокомолекулярных компонентов, демонстрируют свойства, отличные от свойств неструктурированных жидкостей и твердых тел больших размеров. Основные характеристики этих надмолекулярных систем заключаются в следующем:

а) объемная энергия (когезия) в подобных структурах сопоставима по величине с ее поверхностной энергией;

б) для самых простых структурных единиц, наблюдается равенство между объемной и поверхностной энергией, определяющих их минимальную структурную прочность и максимальную кинетическую устойчивость;

в) на этапах зарождения и максимального роста зародышей надмолекулярных структур возможно оптимальное использование различных комбинаций объемной и поверхностной энергии, что открывает широкие технологические возможности.

Эти изменяющиеся соотношения объемной и поверхностной энергии в надмолекулярных структурах на разных стадиях формирования могут быть ключевыми для успешного осуществления ряда технологических процессов.

Исследование, представленное в работе [56], выявило полидисперсную природу

битумов и их компонентов (за исключением углеводородных). Авторы отметили сходство надмолекулярной структуры смол и асфальтенов. Полученные рентгенограммы позволили охарактеризовать смолы и асфальтены как аморфные образования «газообразного типа». Структурообразование смол и асфальтенов происходит по схожему механизму. Было установлено, что пачечные структуры, характеризующиеся кольцевыми фрагментами без периферийных частей, при повышении ароматичности и трансформируются в структуры сферической формы.

На основе полученных рентгенограмм [56] исследователи установили определенные закономерности формирования надмолекулярного строения битумов. Выявлена взаимосвязь между размерами исходных частиц битумов и размерами фрагментов молекулярной структуры – пачечных структур битумов. Увеличение размеров надмолекулярных структур связано не с ростом молекулярной массы соединений, а усилением межмолекулярных взаимодействий, что и ведет к образованию более крупных агрегированных агрегатов.

В исследовании [57] показано, что в нефтях и в нефтяных остатках асфальтены могут встречаться как в виде коллоидно-диспергированных частиц (взвешенными частицами или в виде осадка), так и образовывать истинные растворы. В работе подчеркивается, что фазовое состояние асфальтенов определяется природными характеристиками нефти, содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, температурным режимом. Также отмечено, что асфальтены представляют собой вещества с разнообразными фрагментами, которые отличаются друг от друга электронной неоднородностью. Каждый из таких фрагментов характеризуется определенными средними значениями потенциала ионизации и сродства к электрону. В результате в такой системе создаются благоприятные условия для формирования комплексов с переносом заряда, где один фрагмент или одна молекула выступает в роли донора, а другой – акцептора. Существенный вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят функциональные группы.

Значительный вклад в понимание природы высокомолекулярных компонентов нефти, определяющих ее дисперсные свойства внесли, Ф. Г. Унгер и Л. Н. Андреева [29]. В своей работе «Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов» (1995 г.) они детально исследовали эти компоненты.

Ранее для обозначения таких дисперсных систем использовался термин

«мицелла». Однако, на первом Международном Симпозиуме по углеводородным дисперсным системам (1997, Москва) было решено отказаться от этого термина в пользу нового термина «сложная структурная единица» для описания элемента дисперсности таких систем [37].

Сафиева Р.З. в своей работе «Физикохимия нефти» [58] провела систематизацию и сопоставление терминов, применяемых в научно-технической литературе для обозначения дисперсной фазы в нефтяных дисперсных системах (1998). В исследовании было подчеркнуто, что понятие «сложные структурные единицы» (ССЕ) является наиболее универсальным и точным. Формирование ССЕ может включать молекулы различной природы, в том числе дифильные, обладающие способностью к межмолекулярным взаимодействиям. При этом размеры как ядра, так и сольватной оболочки ССЕ могут изменяться в зависимости от внешних факторов. Внутреннее строение ССЕ битумов состоит из ассоциатов, включающих асфальтены, полициклические арены и циклоалканы. Сольватная оболочка формируется моноциклическими алкано-циклоалканами [59]. Сложная структурная единица представляет собой преимущественно сферический элемент структуры, который способен сохранять свою целостность при стабильных условиях окружающей среды.

Фундаментальным принципом, лежащим в основе модели строения асфальтенов, является постепенное ослабление сил межмолекулярного взаимодействия по мере удаления от центральной асфальтеновой структуры к ее внешним областям. Эти периферийные зоны представлены асфальтогеновыми кислотами и наиболее полярными смолами.

В контексте нефтяных дисперсных систем (НДС), дисперсионная среда обычно представлена совокупностью различных нефтяных фракций. В зависимости от совокупности внешних факторов, эти фракции могут занимать положение как в непрерывной фазе, так и входить в состав дисперсной фазы НДС.

Под дисперсионной средой понимается непрерывная фаза (или тело), в объеме которой равномерно распределена другая, дисперсная фаза. Последняя может проявляться в виде мельчайших твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Известно, что дисперсионная среда может иметь твердую, жидкую или газообразную природу. В сочетании с дисперсной фазой она формирует дисперсные системы.

С точки зрения физико-химических процессов, характеристики дисперсионной

среды в нефти и нефтепродуктах подвержены изменениям под воздействием внешних факторов. Уровень дисперсности частиц в НДС обусловлен как внешними факторами, так и особенностями состава дисперсионной среды. Процессы структурообразования в НДС тесно коррелируют с химическим, групповым и фракционным составом исходной нефти и нефтепродуктов. Изменения в свойствах дисперсионной среды, в свою очередь, сказываются на множестве эксплуатационных характеристик нефтяных топлив, работоспособности масел и смазок в заданных температурных интервалах, при различных силовых и скоростных режимах эксплуатации, а также на их окислительной способности, коллоидной устойчивости, защитных свойствах и устойчивости к воздействию агрессивных сред. Свойства дисперсионной среды влияют на низкотемпературные характеристики масел и смазок. Показатели работы при низких температурах, включая вязкость в условиях отрицательных температур, а также пусковой и рабочий крутящий моменты, определяются вязкостными свойствами дисперсионной средой. В то же время летучесть продукта обусловлена его фракционным составом и температурой вспышки и используемой дисперсионной среды.

Исследование, представленное в работе [60], показывает, что вязкость битумов структуры типа «золь-гель» и «золь» зависит не от концентрации асфальтенов, а от объема масел в дисперсионной среде. Также известно, что структура зависит и от пропорции ароматических и парафиновых углеводородов. Парафиновые углеводороды для дисперсной фазы могут выступать как в роли растворителей, так и не растворителей.

Принято считать, [61] что нефтяной битум в эксплуатационном диапазоне температур является коллоидной дисперсной системой с твердой фазой из агрегатов асфальтенов, диспергированной в среде мальтенов (смесь предельных и ароматических углеводородов и смол).

Битумы, как коллоидная система, термодинамически и агрегативно неустойчивы. Считается, что коллоидная стабильность и устойчивость битумов к синерезису, сопровождающейся уменьшением объема за счет уплотнения пространственной структуры, определяется наличием в них смол [62]. Согласно классификации А.С. Колбановской [62] различают битумы подразделяются на три структурных типа (I, II и III), которые соответствуют коллоидным системам типа «гель», «золь», «золь-гель» соответственно.

Битумы I типа обладают структурой, напоминающей коагуляционную сетку. Основу этой сетки составляют асфальтены, которые формируют каркас. Они находятся в дисперсионной среде, состоящей из смол с низкой степенью упорядоченности. Эта среда обогащена парафинонафтеновыми и ароматическими углеводородами. Асфальтены, образующие сетчатую структуру, связаны между собой через свои полярные, лиофобные участки, разделенные тонкими слоями дисперсионной среды. Смолы, адсорбируясь на внешней, лиофильной поверхности асфальтенов, образуют тонкий пленочный слой, который придает материалу повышенную прочность. Ароматические углеводороды играют роль растворителя для асфальтенов, вызывая их сольватацию и набухание. Если в битумах I типа присутствуют твердые парафины, это может привести к формированию еще одной структурной сетки.

Битумы II типа характеризуются предельной стабильностью и представляют собой разбавленные системы, где дисперсная фаза, интенсивно структурированная смолами, удерживает асфальтены. В такой структуре несвязанные между собой асфальтены обволакиваются смолами, формируя пленочный слой с высокими показателями вязкости и механической прочности.

Структура III типа представляет собой систему, в которой, асфальтены, существуют в виде отдельных агрегатов или вторичных образований, находятся в дисперсионной среде. Эта среда обладает более высокой степенью структурирования смолами, чем в системах I типа, но уступает по этому показателю битумам II структурного типа. Концентрация асфальтенов в данном случае обеспечивает их способность к взаимодействию через лиофобные полярные участки поверхности. Это взаимодействие способствует формированию агрегатов и зародышей коагуляционной структуры, однако не достигает уровня, необходимого для построения непрерывного структурного каркаса.

Уже давно признано, что не только количество, но и совместимость асфальтеновой и мальтеновой фракции оказывают влияние на реологические свойства битума. Гелеобразные битумы обладают высокой ассоциированностью и содержат большую долю асфальтенов. Они обладают иными реологическими свойствами, чем битумы типа золь, которые обычно содержат намного меньше асфальтенов [63, 46]

Однако, недавние исследования показали, что классификация битумов как «золя», «геля» или «золь-гель» является чрезмерным упрощением. Правильнее рассматривать

все битумы как коллоидные системы, имеющие одинаковую структуру. Единственным отличием является количество сольватированных асфальтенов, которое представляет собой объемную долю твердой фазы [13].

Взаимосвязь между мальтенами и асфальтенами является ключевым показателем стабильности системы. Эта связь, с определенной степенью точности, может быть оценена через разницу в их ароматичности. Ароматичность, в свою очередь, определяется как доля атомов углерода, входящих в ароматические фрагменты молекулы, по отношению к их общему числу [64]. Таким образом, ароматичность масел оказывает существенное влияние на устойчивость коллоидной структуры битума.

Исследование [65], раскрывает, что битум обретает свойства коллоидной дисперсной системы лишь при точном соблюдении температурно-временных параметров. В этих уникальных условиях дисперсная фаза предстает в виде двух различных типов агрегатов. Предельные углеводороды формируют агрегатно-твердую фазу с кристаллической структурой, подчиняясь строгим законам фазовых переходов первого порядка и термодинамическому механизму нуклеации (зародышеобразованию), что определяет процесс разделения фаз. В то же время асфальтены и смолы, напротив, образуют агрегатно-твердую, но структурно аморфную (жидкую) фазу. Этот процесс происходит в течение длительного времени, в результате структурно-релаксационного перехода стеклования, который, в свою очередь, происходит по спинодальному термодинамическому механизму разделения фаз.

Способность надмолекулярных структур изменять свою дисперсность под воздействием внешних факторов является их ключевой характеристикой. Минимальная масса вещества, способная к автономному существованию в рамках такой надмолекулярной структуры, определяется как элементарная (первичная) структурная единица или зародыш.

Конфигурация и характерные свойства элементарной структурной единицы напрямую определяются типом надмолекулярной структуры – асфальтеновой или парафиновой). Важно подчеркнуть, что физические ассоциаты и химические комплексы демонстрируют принципиальные различия как в моделях построения, так и в проявляемых свойствах. Основа модели ССЕ – ассоциат или комплекс, который отличается не только широкой вариабельностью прочности внутренних связей, но и, при одинаковой степени дисперсности, может обладать разной поверхностной энергией.

Взаимодействие такого ассоциата или системы с окружающей дисперсионной средой приводит к формированию ССЕ, в которой поверхностная энергия полностью компенсирована, и которая, в свою очередь, обретает специфические физико-химические характеристики.

Для описания структуры битума используется также показатель «индекс коллоидной устойчивости I_c » [66]. Возрастающие значения I_c соответствуют микроструктурам, которые характеризуются повышенным уровнем неустойчивости и ассоциации, что, в свою очередь, приводит к общему повышению жесткости материала [67]. Согласно системе коллоидной устойчивости [68], чем ниже значение I_c , тем выше устойчивость асфальтенов в битумном вяжущем. Если $I_c \geq 0,9$, фракция асфальтенов, как правило, неустойчива, битум соответствует гелеобразному типу. При уровне $0,7 \leq I_c \leq 0,9$ устойчивость асфальтенов является неопределенной, в то время как при $I_c \leq 0,7$ фракция асфальтенов неустойчива [10]. По другим данным стандартный диапазон I_c для распространенных типов битумов составляет от 0,5 до 2,7. Связующие с $I_c < 0,7$ проявляют типичное поведение золя, в то время как связующие с $I_c > 1,2$ проявляют очевидные свойства геля [13]. То есть, когда значение I_c увеличивается, коллоидная стабильность снижается. Индекс коллоидной нестабильности принимает приблизительные значения, но он может быть полезен в первую очередь при сравнении стабильности различных образцов битума. Однако, нельзя судить о структуре и характеристике битума только по одному параметру коллоидной нестабильности.

Другой метод определения коллоидной стабильности битумов основан на наблюдении за началом флокуляции асфальтенов из битумного раствора в соответствующем растворителе после добавления алкана [69, 70]. Осаждение асфальтенов сопровождается заметным увеличением вязкости, и это явление учитывается в вязкостном методе определения начала флокуляции асфальтенов [71].

Таким образом, современное понимание структуры нефти и нефтяных систем происходит на основе взаимодействия физических и химических наук. Это приводит к изменениям в методологической основе науки, что также обуславливает привлечение новых физических методов для изучения структуры нефти.

Новый взгляд на нефть как на НДС как на сложную дисперсную систему открывает возможность для пересмотра технологических подходов к ее добыче, транспортировке, подготовке и переработке.

Так, современные представления о нефтяных дисперсных системах охватывают широкий спектр аспектов, включая их физико-химические свойства, методы стабилизации, взаимодействие компонентов и применение в различных отраслях. Ключевые аспекты этих представлений:

Реология и поведение: в последние годы внимание уделяется реологическим свойствам дисперсных систем. Они могут проявлять неньютоновское поведение в зависимости от состава, размера, что имеет значение при их использовании в технологических процессах.

Механизмы взаимодействия: исследуются механизмы взаимодействия между компонентами дисперсных систем, включая взаимодействие молекул и формирование поверхности раздела. Это важно для понимания процессов флокуляции, коагуляции и стабилизации эмульсий.

Экологические аспекты: современные представления о нефтяных дисперсных системах включают изучение экологических последствий разливов нефти и разработки технологий, направленных на эффективное устранение загрязнений.

Применение в промышленности: нефтяные дисперсные системы находят широкое применение, включая производство эмульсий, косметику, фармацевтику, пищевую промышленность и нефтехимию.

1.4 Способы повышения технологических свойств битума

Традиционно битум применяют как связующий компонент в дорожных и кровельных материалах благодаря его превосходной адгезии и водоотталкивающим свойствам. Однако, модификация битума необходима для устранения недостатков битумного вяжущего. При высоких температурах битум становится мягким и начинает течь, а при низкой температуре он становится хрупким и теряет гибкость. В случае применения битума в качестве дорожного материала он имеет недостаточную адгезию для взаимодействия с заполнителями. Таким образом, немодифицированный битум имеет ограниченный диапазон рабочих температур [72,73].

Именно поэтому необходим поиск различных типов модификаторов битума для получения продукта с превосходными реологическими свойствами, которые будут напрямую влиять на характеристики битумного покрытия [74]. В связи с растущим

уровнем транспортной нагрузки на дороги и переменчивыми погодными условиями исследования по улучшению свойств битумов приобретают все большее значение [75].

С точки зрения эксплуатационных свойств, битум должен обладать оптимальной вязкостью при повышенных температурах, что необходимо для его эффективной транспортировки и обработки. Это обеспечивает равномерное обволакивание частиц заполнителя и в процессе смешивания. В то же время, при высоких температурах эксплуатации, битум должен обладать достаточной устойчивостью к деформации, чтобы не допустить образования колеи на дорожном полотне. При низких температурах, битум должен сохранять свою эластичность и пластичность, чтобы противостоять термическому растрескиванию. Эти, по сути, противоположные требования создают серьезную проблему, поскольку большинство битумов не способны одновременно удовлетворить всем эти условиям. Узкий рабочий температурный интервал является основным недостатком чистого битума, что существенно ограничивает его использование как в кровельных, так и в дорожных покрытиях.

Во всем мире существует множество добавок, используемых в качестве армирующих материалов в битумных смесях, среди которых стирол-бутадиен-стирол (СБС), синтетический каучук-стирол-бутадиен (СБК), натуральный каучук, и резиновая крошка являются наиболее распространенными примерами. Использование коммерческих полимеров, таких как СБС и СБК, в строительстве дорог и тротуаров увеличивает стоимость строительства, поскольку они являются очень дорогими материалами. Однако использование альтернативных материалов, таких как вторичные полимеры, будет полезно для окружающей среды. Это позволит не только улучшить свойства и долговечность битумного вяжущего, но также является экономически эффективным способом модификации битума. Поэтому для повышения эксплуатационных свойств чистых битумов на сегодняшний день были введены различные добавки, и некоторые из них уже успешно используются во многих областях.

1.4.1 Добавки, модифицирующие битумные вяжущие

Для улучшения эксплуатационных характеристик битумных материалов широко используются специализированные различные добавки и модифицирующие агенты, классификация которых приведена в работе [73]:

- химические модификаторы, включающие серу, различные виды кислот (фосфорная, полифосфорная, сульфоновая и серная), органометаллические соединения, силаны, сульфиды органического и неорганического происхождения, мочевины, парафины Фишера-Тропша, также наноккомпозиты;
- наполнители (лигнин, целлюлоза, полиэстер, асбест);
- антиокислители (фенолы, органоцинковые и органосвинцовые соединения);
- полимерные добавки, подразделяющиеся на термоэластопласты (например, стирол-бутадиен стирол, стирол-изопрен-стирол, полибутадиен, полиизопрен и т.д.), термопласты (полиэтилен, полипропилен, этиленвинилацетат, этиленбутилакрилат), эластомеры (каучуки), термореактивные полимеры (эпоксидная смола, полиуретановая смола, фенольная смола).

Далее приведено описание наиболее популярных модификаторов.

Сера

Первые применения серы в качестве модификатора предполагали ее использование в больших количествах без использования других материалов, таких как полимеры, но из-за этого сильно усложнялся процесс приготовления битумных вяжущих. При температуре ниже 140 °С сера может быть включена в молекулы битума или может образовывать сероводород в результате реакции дегидрирования в процессе приготовления вяжущего. Однако, в настоящее время сера вводится в битум в очень малых количествах, как добавка к основным полимерным модификаторам (чаще всего к полимеру типа стирол-бутадиен-стирол (СБС)) до 3% масс. При введении серы происходит химическая сшивка молекулы полимера и битума посредством сульфидных и / или полисульфидных связей. Это также способствует повышению стабильности БПВ при хранении при высоких температурах. В работах [76-78] изучена возможность применения серы для модификации БПВ. Показано, что добавление серы в небольших количествах (до 3%) оказывает положительное влияние на стабильность БПВ. В исследованиях, представленных в [79-81] использовано добавление серы для повышения стабильности при высокотемпературном хранении БПВ, модифицированных СБС.

Исследование влияния модификации на общие свойства битумных вяжущих показывает, что битумные вяжущие, модифицированные сероорганическими

сополимерами, в целом менее чувствительны к более высоким температурам (у них более высокая температура размягчения), а также более устойчивы к остаточным деформациям [75].

Нанометариалы/нанокомпози́ты

Среди силикатных минералов, применяемых для синтеза нанокомпози́тов, выделяют гекторит $(M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4)$ и монтмори́ллонит $(M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4)$. Оба они принадлежат к классу филлосиликатов и характеризуются слоистой кристаллической решеткой. Эта структура представляет собой последовательность слоев, где два тетраэдрических слоя кремния объединены с общим октаэдрическим слоем, состоящим из гидроксидов алюминия или магния. Толщина таких структурных единиц составляет около 1 нм, их поперечные размеры могут варьироваться от 30 нм до нескольких микрон и более в зависимости от специфики используемого слоистого силиката.

Различные наноматериалы были опробованы и использованы для изменения реологических характеристик битумных материалов. Известно, что введение в качестве модификаторов наноматериалов способствует повышению эксплуатационных характеристик битумных смесей.

В работах [82-88] показано, что введение в качестве модификаторов наноматериалов (целлюлозное нановолокно, нанооксид алюминия, углеродные нанотрубки, наноглина) позволяет значительно повысить технологические характеристики БПВ.

Парафины Фишера-Тропша, полиэтиленовые воски

Для улучшения характеристик битумных покрытий как при низких, так и при высоких температурах, используются воски. Примерами восков являются парафины Фишера-Тропша (парафины-ФТ), и полиэтиленовые воски [89]. Парафины-ФТ представляют собой длинноцепочечный алифатический углеводород (длина цепи составляет от 40 до 115 атомов углерода), который получают перегонкой каменноугольной смолы с использованием процесса Фишера-Тропша. Он легко растворяется в битуме и образует стабильное соединение благодаря низкой температуре плавления (100 °C). Полиэтиленовый воск – синтетическое соединение, получаемое по методу Фишера-Тропша. Полиэтиленовый воск – это сверхнизкомолекулярный полиэтилен с высоким уровнем линейности и кристалличности. Характеризуется

наличием цепных насыщенных молекул с оптимальной длиной (C20–C70), способных к образованию кристаллов [90]. Влияние восков на свойства битумного вяжущего изучалось в течение длительного времени.

Введение парафиновых добавок в битумное вяжущее способствует повышению высокотемпературных характеристик вяжущего. Кроме того, повышается устойчивость материала к остаточной деформации. Для повышения температуры размягчения модифицированного битума и снижения пенетрации оптимальным считается содержание парафинов от 1 до 4%. Увеличение содержания парафинов-ФТ снижает вязкость стандартного битума. Это в свою очередь позволяет снизить температуру приготовления битумных материалов, а также их укладки. Битумы с добавками парафинов остаются стабильными при хранении в условиях высоких температур.

В работе [91] показано, что модификация парафином улучшает эксплуатационные характеристики асфальтобетонных смесей при высоких температурах. В работах [92–95] также показаны возможности использования парафинов-ФТ и полиэтиленовых восков для повышения качества БВ.

В работах [96, 97] продемонстрировано, что добавление парафинов Фишера-Тропша и полиэтиленовых восков для повышения стабильности БПВ, модифицированных резиновой крошкой, является возможным.

Отработанные масла

Для улучшения свойств битумов успешно применяются отработанные масла. Отработанные масла являются одними из наиболее распространенных видов промышленных и бытовых отходов. Их вторичное использование в процессе в производстве и восстановлении битумных материалов представляет собой одну из приоритетных задач, имеющую ощутимую экономическую выгоду. Добавление отработанных масел позволяет продлить срок службы битума за счет восстановления легких фракций (мальтенов). Отработанные масла снижают вязкость состаренных битумов, улучшают тем самым адгезионные и когезионные свойства [98].

В исследованиях [99–101] в качестве модифицирующих добавок были использованы отработанные технические масла и бытовые отходы (отработанные кулинарные масла). За счет введения масляных фракций в битум, происходило его «омолаживание», что также повышало характеристики битумных вяжущих (БВ).

Полимерные добавки

Полимерные добавки повышают термостойкость битума, придают ему эластичность, улучшают поведение при низких температурах. Благодаря этому повышается устойчивость битумных покрытий к воздействию различных нагрузок и неблагоприятных погодных условий и, следовательно, увеличивается их срок службы.

Введение в битум второй дисперсной фазы – полимерного материала, которая передает свои свойства композиции – позволяет создавать материал с улучшенными свойствами при температурах, превышающих его температуру размягчения. Полимеры, не растворяющиеся в битуме, оказывают пластифицирующее воздействие на битум, повышая его низкотемпературные свойства, практически не влияют на его свойства при температурах выше температуры размягчения битума, когда вязущее находится в вязкотекучем состоянии.

Основной механизм при регулировании свойств битума независимо от типа используемого полимера, заключается в образовании полимерной сетки в битумной основе. Степень и характер модификации в каждом конкретном случае определяется совместимостью полимера и битума, их количественным соотношением, также технологическими режимами приготовления.

В качестве полимерных модификаторов битума применяются эластомеры, реактопласты, термоэластопласты, термопласты.

Эластомеры

Эластомеры, к которым относятся каучуки и полимеры с аналогичными характеристиками, характеризуются способностью обратной деформации под механическим воздействием с последующим восстановлением первоначальной формы после снятия нагрузки.

Отличительной чертой эластомеров является их уникальная эластичность, превосходящая показатели большинства полимерных материалов. Они способны к значительному растяжению, достигающему десятикратного увеличения исходной длины, с полным восстановлением формы после прекращения внешнего воздействия. Механизм эластичных деформаций объясняется спиралевидной организацией макромолекул, наличием сильных внутримолекулярных связей и слабым межмолекулярным взаимодействием.

При модификации битума наиболее часто применяются синтетические каучуки,

получаемые полимеризацией углеводородных мономеров вроде изопрена или дивинила. Было установлено, что добавление дивинилстирольных и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров улучшает эластичность и адгезионно-когезионные свойства битума. Этот положительный эффект наблюдался независимо от способа введения добавок в вяжущее. Каучук в битум вводят несколькими способами: либо непосредственным сплавлением, либо подбором пластификатора. Введение каучука в состав битумной композиции придает ей уникальное для битумных материалов, но характерное для каучуков в широком диапазоне температур свойство – эластичность. Это новое реологическое свойство наделяет битумный материал деформативной способностью при пониженных температурах, компенсируя недостаток пластичности самого битума.

Введение каучуков позволяет существенно расширить рабочий температурный интервал, однако стоимость таких модификаторов высока, поэтому данный метод не нашел широкого применения. Предложен способ модификации битумов продуктами переработки изношенных шин (резиновой крошки). Использование резиновой крошки позволяет не только улучшить физико-механические показатели битума, но и решить экологическую проблему утилизации изношенных шин.

Однако при неправильной технологии использования в качестве модификатора резиновой крошки можно не достичь положительного эффекта. Для получения резинобитумного вяжущего рекомендуется добавлять пластификатор. Лучшим решением введения пластификатора будет добавление его непосредственно в резиновую крошку. Такой способ облегчает совмещение девулканизаторов резины с битумом. В работах [85, 102–106] показана возможность применения эластомеров в качестве модификаторов БПВ.

Реактопласты

Еще одним способом улучшения свойств битумных материалов является модификация их реактопластами. К реактопластам относятся термореактивные пластмассы (термореактивные смолы). К ним относятся эпоксидные, карбамидные, полиэфирные и др. синтетические смолы.

Полимерные композиции, известные как реактопласты, обладают уникальной способностью к формированию жесткой, сшитой сетчатой структуры при нагреве. Этот процесс, обусловленный химической реакцией, требует присутствия отвердителя. Полученные после отверждения материалы отличаются выдающейся прочностью (до

100-150 МПа), но их ограниченная способность к деформации делает их менее подходящими для применения в дорожном строительстве. Такой вариант наиболее характерен для стран Европы и США.

Битумные материалы, модифицированные реактопластами, обладают более высокими физико-механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Однако, высокая стоимость данных материалов ограничивает их применение [107–110].

Термоэластопластичные полимеры

Наиболее известными термоэластопластами являются блоксополимеры, образованные сополимеризацией дивинила и стирола. В зависимости от структуры, выделяют три типа стирольных блоксополимеров: стирол-бутадиен-стирол (СБС), стирол-изопрен-стирол (СИС), стирол-этилен/бутилен-стирол (СЭ/БС).

Термоэластопласты класса СБС представляют собой линейные полимеры. Их молекулярное строение, характеризующееся наличием стирольных сегментов, соединенных гибкими бутадиеновыми участками, обуславливает их классификацию как эластомеров, способность улучшать эластические свойства битума. Концевые блоки из полистирола придают полимеру прочность, в то время как блоки из полибутадиеновой каучуковой матрицы придают материалу исключительную вязкость. Благодаря своей уникальной структуре и составу, термоэластопласты, подобно эластомерам, при других равных условиях демонстрируют высокую эластичность (способность к большим обратимым деформациям после прекращения деформирования или после снятия нагрузки). Исследования показали, что добавление СБС с 2 до 6% существенно повышает эксплуатационные свойства битумных вяжущих. Добавление в битум такого полимера, как СБС, приводит к изменению физико-механических свойств. Модификация СБС вызывает повышение температуры размягчения и уменьшение пенетрации. Поскольку снижение пенетрации и повышенная температура размягчения указывают на повышенную жесткость (твердость) БПВ, результаты показывают, что битумные вяжущие, модифицированные СБС, могут быть менее чувствительными к остаточной деформации. Превышение содержания СБС (более 4%) ведет к повышению вязкости БПВ. Увеличение вязкости неблагоприятно, поскольку высокая вязкость затрудняет перемешивание, укладку и уплотнение смеси. Среди других отрицательных характеристик СБС-модифицированного битума можно отметить его недостаточную устойчивость к высоким температурам, а также повышенную восприимчивость к

процессам окисления и разрушительному влиянию ультрафиолета [111–115].

Термопластичные полимеры

Термопластичные полимеры представляют собой наиболее часто используемые добавки к битумным вяжущим. В эту категорию полимеров входят полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полихлоропрен, полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ) поливинилацетат (ПВА). Содержание таких полимеров в БПВ обычно достигает 5–12% [116].

Механизм модификации битумных вяжущих термопластами также сводится к образованию жесткой пространственной сетки в битуме, способствующую к устойчивости против деформирования.

Введение термопластов в битум способствует улучшению ключевых характеристик вяжущего материала, таких как когезия, теплостойкость, эластичность, жесткость, адгезия, а также уменьшают хрупкость вяжущего при низких температурах.

Положительным качеством модификации битумных вяжущих термопластами является хорошая растворимость данного типа полимеров в битуме при температуре 150-170 °С.

Основным недостатком термопластов, за исключением полистиролов, является низкая термоустойчивость. Поэтому полистирол применяется для улучшения теплостойкости битума в комплексных полимерных композициях. Полиолефиновые термопласты имеют низкую стоимость и высокую доступность. По этим причинам термопласты играют ведущую роль в БПВ, в которых они представляют около 15% рынка модифицированного битума [117, 118].

Наибольшее предпочтение среди термопластов в качестве модификатора имеет полиэтилен. Полиэтилен наиболее распространенный и недорогой вид термопластов, который при этом устойчив и к окислению, и снижает термическую чувствительность битумных вяжущих при их модификации.

1.4.2 Характеристика видов полиэтилена

В основе полиэтиленов лежит один и тот же мономер, но конечная плотность этих материалов может значительно различаться, что обусловлено способами их производства

Этот ключевой показатель напрямую определяет свойства полиэтилена: чем выше плотность, тем более жесткими, твердыми, прочными и химически стойкими становятся изделия. Однако, с другой стороны, происходит ухудшение других характеристик: снижается сопротивляемость ударам, уменьшается способность к растяжению перед разрывом, а также возрастает проницаемость для жидкостей и газов.

Полиэтилен выпускается в трех основных формах: низкой плотности ($<0,930$ г/см³), линейный низкой плотности ($0,915\text{--}0,940$ г/см³) и высокой плотности ($0,940\text{--}0,965$ г/см³).

Высокая степень упорядоченности и линейности полиэтиленовых молекул способствует их плотному расположению и формированию кристаллических структур. Подобная организация может стать причиной недостаточного контакта между битумом и полиолефином, что негативно сказывается на устойчивости модифицированного битума.

Полиэтилен низкой плотности

Плотность полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) или полиэтилена высокого давления (ПВД) составляет $0,90\text{--}0,93$ г/см³, температура размягчения – 85 °С, предел прочности при разрыве равен $8,96$ МПа, а температура плавления колеблется от 103 до 110 °С. Полиэтилен низкой плотности представляет собой эластичный и мягкий материал, который получают в результате полимеризации этилена в автоклаве или трубчатом реакторе. Этот вид полиэтилена отличается невысокой прочностью на разрыв и высокой пластичностью, а также отличной текучестью в расплавленном состоянии. Процесс производства проходит при значительном давлении, которое колеблется в диапазоне от 100 до 300 МПа, а температура находится в пределах $100\text{--}300$ °С. Таким образом, ПВД получил свое название. Полиэтилен низкой плотности характеризуется меньшей плотностью, прочностью и термостойкостью. Гранулы ПВД и изделия из них обладают лучшей стойкостью к ультрафиолетовому излучению, а также имеют привлекательную глянцевую поверхность.

Влияние пространственной организации молекул ПЭНП на его характеристики проявляется не только в изменении плотности. Одним из ключевых параметров, определяющих свойства полимеров, является степень их кристалличности. Длинные полимерные цепи ПЭНП склонны к образованию множества переплетений. Эти переплетения затрудняют формирование упорядоченных кристаллических структур в

процессе охлаждения, что неизбежно приводит к появлению аморфных (неупорядоченных) зон между кристаллическими участками. Типичная кристалличность ПЭНП находится в диапазоне 55–70%, что значительно ниже показателей полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), где этот параметр достигает 75–90%.

Структура молекулы ПЭНП влияет на свойства иначе, чем на плотность. Одно из важнейших свойств полимеров – кристалличность. Большая длина полимерных цепей приводит к образованию некоторого количества переплетений, что препятствует формированию плотных кристаллических образований при охлаждении, и таким образом между кристаллитами возникают неупорядоченные области. Кристалличность ПЭНП обычно колеблется в интервале 55–70 % (по сравнению с 75–90% ПЭВП).

Смешивание полиэтилена низкой плотности с битумом требует высокой температуры и скорости перемешивания для полного растворения полимера в битуме. Процесс набухания полиэтилена высокой плотности и образование полимерной структурной сетки в битуме влияют на его свойства. В целом принято считать, что добавление ПЭНП, в том числе вторичного, к битуму способствует улучшению устойчивости к колейности, повышает сопротивление усталости и влагостойкость. Тем не менее, это практически не влияет на сопротивление термическому растрескиванию и может незначительно ухудшать низкотемпературные характеристики. Для повышения устойчивости к усталостному растрескиванию и снижения скорости перемешивания во время приготовления битумно-полимерного вяжущего (БПВ) часто используют в качестве добавок отработанное масло или полифосфорную кислоту [119–121].

Типы ПЭНП влияют на его модифицирующий эффект по отношению к битуму. Состав ПЭНП характеризуется таким показателем как полидисперсность, которая представляет собой отношение средней молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе. Чем выше полидисперсность и шире его молекулярно-массовое распределение, тем более равномерное распределение в битуме. Вторичный ПЭНП с более низкой молекулярной массой диспергируется в битуме более равномерно и с меньшим фазовым разделением. [122, 123].

Полиэтилен высокой плотности

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) имеет температуру плавления равное 131 °С, показатель текучести расплава до 6,12 г/10 мин, плотность 0,940–0,965 г/см³. Прочность на разрыв и растяжение достигает 20–50 МПа.

Полиэтилен высокой плотности имеет линейную структуру молекулы с небольшим количеством коротких боковых цепей. Плотная укладка линейных цепей приводит к высокой плотности и кристаллизации этого полимера, кристалличность которого составляет 80–90 %. Такая степень кристалличности обеспечивает ПЭВП высокую жесткость и твердость. Существуют разные виды ПЭВП, зависящие от технологии его производства, и они могут содержать различные примеси – как результаты реакции, так и остатки сопроводительных веществ.

Отходы ПЭВП активно используют для модификации битума, преимущественно в процессе получения асфальтобетонной смеси мокрым способом. Для достижения более однородной смеси битумного вяжущего с модифицированным ПЭВП часто применяются смесители и высокие температуры. Известно, что добавление ПЭВП в битум приводит к увеличению жесткости, вязкости и влагостойкости; однако влияние на устойчивость к усталости остается спорным. Вместе с тем, добавление полиэтилена снижает как температурную восприимчивость, так и стабильность битума при его хранении [124].

Линейный полиэтилен низкой плотности

Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) представляет собой эластичный и мягкий материал с плотностью в диапазоне от 0,915 до 0,925 г/см³ и температурой плавления от 120 до 130 °С. Его отличительной чертой является наличие множества коротких боковых ответвлений. Производство ЛПЭНП осуществляется посредством сложного процесса полимеризации, в котором задействованы металлоценовые катализаторы. В отличие от полиэтилена низкой плотности, который имеет как короткие, так и длинные боковые цепи, ЛПЭНП преимущественно содержит короткие. Уровень разветвленности у ЛПЭНП и ПЭНП значительно превышает таковой у полиэтилена высокой плотности, что обуславливает его низкую плотность, уменьшенную кристалличность и гораздо более высокую гибкость.

ЛПЭНП – это сополимер, состоящий из этилена и альфа-олефинов или диенов (например, бутана, гексана или октана). По своей структуре он близок к ПЭВП, но обладает рядом существенных преимуществ. Среди них – более высокая температура размягчения, что делает его подходящим для упаковки горячих продуктов. ЛПЭНП также демонстрирует улучшенные эксплуатационные свойства в различных температурных режимах, высокую устойчивость к воздействию химических веществ.

Материал характеризуется значительной прочностью значительным удлинением до момента разрыва. Помимо этого, ЛПЭНП выделяется своей блестящей поверхностью и устойчивостью к растрескиванию. Его растущая популярность на мировом рынке обусловлена способностью производить тонкие пленки, которые по прочностным характеристикам превосходят аналоги из ПЭВП и ПЭНП.

Добавление ЛПЭНП в битум приводит к снижению его пенетрации. Битумы, модифицированные ЛПЭНП, показывают меньшую пластичность по сравнению с обычными битумами, что может привести к разрушению битумного покрытия на ранних стадиях эксплуатации. ЛПЭНП плохо растворяется и диспергируется в битуме. Из-за низкой совместимости ЛПЭНП с битумом происходит фазовое разделение и БВ, модифицированное ЛПЭНП не обладает стабильностью при высокотемпературном хранении. Для достижения оптимальных реологических свойств БПВ достаточного введение ЛПЭНП в битум до 6% масс.

1.5 Модификация битумов полиэтиленами

Широкое распространение среди термопластичных полимеров в качестве модификаторов битума имеют полиэтилены, который считается одним из наиболее эффективных полимеров для модификации битумного вяжущего.

Установлено, что добавление к битуму ПЭ приводит к повышению его пенетрации и растяжимости при 25 °С. При этом наблюдается снижение температур хрупкости и размягчения битума, в результате чего интервал его пластичности – разность между упомянутыми показателями – не изменяется. Оптимальное содержание полимерных добавок (полиэтилен, полипропилен) до 3% в битуме. Дальнейшее увеличение содержания полимера не оказывает существенного влияния на улучшение свойств, а наоборот, повышает вязкость битумполимерной композиции.

Вторичные полимеры могут заменить первичные полимеры в качестве модификаторов битума. В общем, переработанный пластик имеет более низкие механические свойства, чем первичный, что сужает область их применения в качестве конечного продукта. Это является следствием операций по переработке пластиковых отходов (промывка, измельчение, экструзия и т.д.), а также связано с экологической и термомеханической деградацией полимера во время эксплуатации. Однако, когда

переработанные полимеры используются в качестве модифицирующих битум добавок, полученная смесь может показать такие же характеристики, как и смеси, содержащие первичные полимеры. С экологической точки зрения модификация битума пластиковыми отходами является хорошим способом удаления отходов. Кроме того, это может быть интересно с экономической точки зрения, учитывая, что стоимость полимера является важным аспектом модификации битума. Переработанные полимеры могут заменить первичные полимеры в качестве модификаторов битума. В целом, переработанные пластмассы имеют худшие механические свойства, чем первичные, что сужает области их применения в качестве конечной продукции. Это является следствием операций по переработке отходов пластмасс (мойка, измельчение, экструзия и т.д.), а также связано с экологической и термомеханической деградацией полимера в процессе эксплуатации. Однако, когда переработанные полимеры используются в качестве модификаторов битума, полученная смесь может демонстрировать аналогичные характеристики, что и смеси, содержащие первичные полимеры. С экологической точки зрения модификация битума пластиковыми отходами является хорошим способом утилизации отходов. Кроме того, это может представлять интерес с экономической точки зрения, учитывая, что стоимость полимера является важным аспектом модификации битума.

В исследованиях [125, 126] в роли модифицирующих добавок к битумному вяжущему применялись полиэтилен, полипропилен, полиоксиметилен и стирол-бутадиен-стирол. Было показано, что совместное введение в битум термоэластопласта типа СБС и термопласта типа ПЭВП способствует повышению реологических свойств готового продукта и повышает стабильность битума при высоких температурах.

В работе [127] сам ПЭНП был модифицирован путем γ -облучения. Битум, модифицированный γ -ПЭНП, был исследован с помощью химических и механических испытаний. Было обнаружено, что реологические свойства битума улучшаются при модификации полимера γ -ПЭНП, как было установлено совокупностью исследований. Выявлено образование многофазной системы с непрерывной фазой битума, дисперсной фазой γ -ПЭНП и смешанной фазой (межфазный слой), что является признаком наличия химической связи между битумом и γ -облученными полимерными частицы. В данной работе с учетом реологических испытаний и результатов БПВ было предложено оптимальное содержание γ -ПЭНП в количестве 5% от массы битума.

Облучение электронным лучом проводилось в работе [128]. Это позволило обеспечить образование свободных радикалов и некоторых функциональных групп, которые могут способствовать созданию прочных химических связей между полимерным модификатором и битумом. На основании полученных результатов было отмечено, что данная модификация обеспечивает улучшение основных реологических свойств битума. Также к химическим модификациям можно отнести работы [129, 130].

1.6 Способы повышения седиментационной стабильности битумполимерных вяжущих, модифицированных полиэтиленами

Преимущества использования полиэтилена в качестве модификатора битума, помимо его относительно низкой стоимости, включают в себя достижение хорошей термостойкости, превосходную устойчивость к остаточной деформации (колейности), повышенную стойкость к старению, повышенную вязкость разрушения, и пониженная термическая восприимчивость [131–133]. Тем не менее, включение ПЭ в битум может столкнуться с некоторыми проблемами, такими как нестабильность и разделение фаз, твердая дисперсия, ограниченное улучшение эластичности, незначительное улучшение упругого восстановления и незначительное улучшение низкотемпературных свойств.

Введение в битум полиэтиленов значительно улучшает их технологические эксплуатационные свойства. Однако, несмотря на безусловное положительное влияние применения термопластичных модификаторов БПВ, сохраняется их основной недостаток, а именно их склонность к расслаиванию при высокотемпературном хранении.

Этот недостаток обусловлен плохой совместимостью термопластов с компонентами битума, в силу различий их по плотности, полярности и составу.

Совместимость это способность мелких частиц модификатора равномерно распределяться в битумной среде без образования отдельных фаз. Ключевыми факторами совместимости являются плотность модификатора, которая должна быть близка к плотности битума, а также полярность модификатора. Хотя существует множество исследований, посвященных совместимости битум-полимерных вяжущих [134], обобщить критерии, определяющие эту совместимость между битумом и полимерами, оказывается непросто. Это связано с разнообразием состава битума

(химическая природа которого сложна и изменчива), а также с типом полимера и его полярностью. Физико-механические характеристики конечных битумполимерных смесей трудно предсказать, поскольку они зависят от множества факторов, таких как свойства исходных компонентов и технологии их обработки. Поэтому полное понимание механических и химических характеристик как смеси, так и ее компонентов является критически важным для оценки эффективности модификации и ожидаемых свойств получаемых битумполимерных смесей.

Модифицированные полимерами битумы, в частности, полиэтиленами при высокотемпературном хранении разделяются на фазы. Одна фаза содержит полимеры, и мальтены битума в ней выступают в качестве растворителя, другая фаза содержит обедненный мальтенами исходный битум. Эти фазы различаются по плотности, и та часть, которая содержит полимеры имеет меньшую плотность, что приводит к ее всплыванию в верхнюю часть резервуара.

Одним из показателей качества битум - полимерных вяжущих, включенных в стандарты стран ЕС и США является определение стабильности БПВ при высокой температуре по ГОСТ EN 13399-2013. Долгое хранение БПВ в закрытой емкости может привести к расслоению, связанное рядом факторов, таких как состав битума, характеристика полимера и его содержание.

Взаимосвязь между химическим строением полимеров и их реакционной способностью играет важную роль в определении их совместимости с битумом. В свою очередь, совместимость напрямую влияет на конечные характеристики битумполимерных вяжущих.

Существует целый ряд способов повышения стабильности битумполимерных вяжущих. Далее приведены примеры подходов к повышению стабильности битумполимерных вяжущих на основе полиэтиленов (полиэтилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен низкой плотности).

Для повышения стабильности БПВ также могут использоваться различные методы. Добавление серы [82, 135], функционализация полимера малеиновым ангидридом [136, 137], полифосфорной [138, 139] и полимолочной кислотами [140], добавление глицидилметакрилата (ГМА) [141]. Данные способы предполагают совместное применение полимеров и этих добавок, которые используются для создания химического взаимодействия между полимером и битумом. Литературный обзор

показал, что для повышения стабильности необходимо либо увеличить совместимость между модификатором и битумом, либо созданием химической связи между ними, либо снижением разницы плотностей и полярности между битумным вяжущим и модификатором.

В случае с полиэтиленами наиболее распространенными модификаторами для повышения стабильности при высокотемпературном хранении являются ГМА, малеиновый ангидрид, полифосфорная кислота, облучение ПЭ.

В работах [141, 142] в качестве модификаторов битума использовались ЛПЭНП, ПЭНП и ПЭ, модифицированный ГМА. Битумные вяжущие на основе ЛПЭНП и ПЭНП показали повышенные эксплуатационные характеристики, однако и смеси не показали сохранение стабильности при высокотемпературном хранении. Битумные вяжущие на основе ПЭ, модифицированных ГМА показали способность сохранения стабильности при высокотемпературном хранении. Разница температур верхних и нижних слоев составила менее 2,5 °С.

При использовании в модификации полифосфорной кислоты (ПФК) оказывает на битум следующие эффекты: в качестве катализатора он улучшает температуру размягчения без изменения жесткости; как прямая добавка, он увеличивает высокотемпературное сопротивление – из-за реакции асфальтенов и кислоты – и в качестве катализатора его можно использовать для снижения количества полимера, необходимого в модифицированной смеси. Малеиновый ангидрид добавляется для обеспечения реакционной функциональности.

Модификация силаном (кремневодороды, гидриды кремния) – соединения кремния с водородом общей формулы $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) была проведена в работе [143]. Добавление силана повысило способность к равномерному распределению ПЭ в системе и сохранению гомогенности состава при хранении. Разница температур размягчения верхнего и нижнего слоя образца составляет менее 2,5 С. В работе [144] в качестве модификаторов битума использовалась смесь ЛПЭНП и СБС.

В качестве модификатора битумного вяжущего используется монтмориллонит (глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, основной компонент бентонита. Этот минерал обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные свойства) в работе [145]. Авторы данной работы показали, что стабильность при хранении значительно

улучшается при низком содержании монтмориллонита, в то время как повышенное содержание монтмориллонита не оказывает положительного влияния на стабильность модифицированного битума при хранении. Модификатор демонстрирует свое превосходство в высокотемпературных реологических свойствах модифицированного полимером битума, повышая сопротивление деформации и снижая необратимую деформацию.

1.7 Использование биополимера в качестве стабилизирующей добавки битумполимерных вяжущих

В последние годы возрос интерес к использованию целлюлозных нановолокон для улучшения механических свойств различных композитов [146, 147] Нановолокна целлюлозы могут быть получены из нескольких источников целлюлозы и обработаны различными способами, от химической экстракции до механического разложения.

Целлюлозу в таких работах используют как модификатор для битумных вяжущих для улучшения их технологических характеристик. В работе [148] были использованы ацетилированные волокна целлюлозы. Исследование показало, что при использовании в качестве добавки ацетилированных волокон целлюлозы повышаются механические свойства битума, снижается чувствительность к температурным изменениям, сохраняются эластичные свойства битума, снижается восприимчивость к образованию колеи. В работах [149, 150] целлюлозные волокна были использованы и как самостоятельные добавки, так и совместно с полимерными добавками для модификации битумных вяжущих. В свете полученных результатов испытаний авторами сделан вывод, что композитные модифицированные волокна обладают большим потенциалом для улучшения эксплуатационных и механических свойств асфальтовых вяжущих и, соответственно, асфальтобетонных смесей. Работа [151] показала возможность использования сигаретных окурков, на основе ацетата целлюлозы, которая имеет полимерную структуру. Результаты данной работы также показали возможность применения сигаретных окурков для модификации битума, а также их утилизации.

Проведенный анализ научной литературы показал возможность применения различных биополимеров в качестве модифицирующих добавок битумного вяжущего, а также недостаточность информации о влиянии биополимерных добавок на стабильность

битумполимерных вяжущих при высокотемпературном длительном хранении.

Исходя из этого, битумы представляют собой системы, обладающие микро- и макро-неоднородностью, при этом их свойства определяются химическим составом и структурной организацией.

Одним из способов улучшения технологических характеристик битума, а именно восприимчивость к климатическим изменениям температуры, колееобразованию и трещиностойкости, является их модификация полимерами. Распространенным способом является введение термоэластопластов (особенно популярен СБС), в настоящее время набирает широкое распространение использование в качестве модифицирующих добавок для битума – термопластов (полиэтиленов). Существует необходимость утилизации полимерных отходов и наиболее оптимальным способом утилизации представляется введение в битум полимеров.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию битумных вяжущих, существует недостаток информации о влиянии состава и компонентов битума на седиментационную стабильность битумполимерных вяжущих.

Много работ посвящено изучению влияния полиэтиленов на реологические свойства битумов, о возможности их использования в качестве модификаторов. Несмотря на существующие исследования, до сих пор остается открытым вопрос о влиянии структуры вторичных полиэтиленов на седиментационную стабильность при длительном высокотемпературном хранении битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами.

Обобщение опубликованных данных свидетельствует о том, что изучение влияния как состава битума, так и характеристик вторичных полиэтиленов, используемых в качестве модификаторов битума на седиментационную стабильность битумполимерных вяжущих при продолжительном хранении в условиях повышенных температур, является актуальным. Сложность в получении седиментационно стабильных битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами, а также нехватка данных о стабильности битумных вяжущих, модифицированных различными растительными добавками, вызывает научный интерес при исследовании условий их приготовления и разработке новых методов повышения седиментационной стабильности БПВ.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Описание объектов исследования

2.1.1 Характеристика битумов

В данной работе использовались следующие битумы: Битум 1 – марки БНК 40/180 (ООО «Киришинефтеоргсинтез»), Битум 2 – марки БНК 40/180 АО «Рязаньоргсинтез», Битум 3 – марки БНД 60/90 АО («Газпромнефть – ОНПЗ»), Битум 4 – марки БНК-У 45/190 (ПАО «Славнефть-ЯНОС»). Компонентный состав битумов имеет значительные отличия по содержанию асфальтенов и твердых парафинов.

2.1.2 Характеристика вторичных полиэтиленов

В качестве модифицирующих добавок для битумных вяжущих применялись полимерные отходы класса полиэтиленов, предоставленные компанией ООО «ТЭПС» (г. Казань). Модификаторы были разделены на три вида в зависимости от структуры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Примерные структуры и внешний вид полиэтиленов изображены на рисунке 2.1. При этом ПЭВП представлен в форме гранул, тогда как ЛПЭНП и ПЭНП имеют форму крошки с размером частиц не более 5 мм.

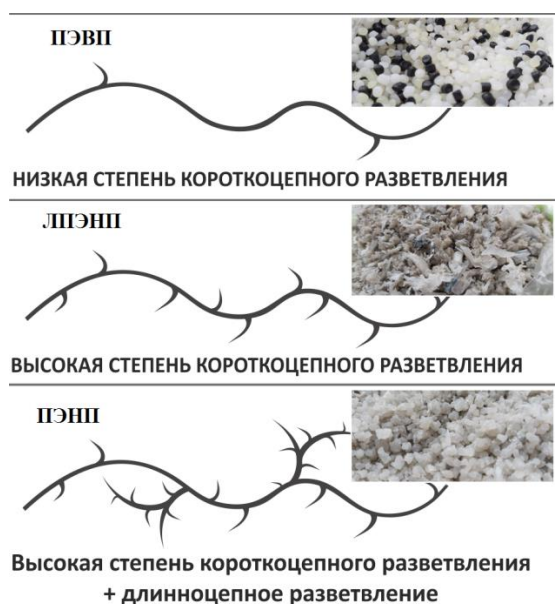


Рисунок 2.1 – Внешний вид и приблизительные структуры вторичных полиэтиленов

Плотность изученных образцов вторичных ПЭ варьируется в диапазоне от 0,915 до 0,959 г/см³, тогда как показатель текучести расплава (ПТР) – от 0,36 до 2,34 г/10 мин. Механические характеристики вторичных полиэтиленов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Механические характеристики вторичных полиэтиленов

Параметры	ПЭВП	ЛПЭНП	ПЭНП
Плотность, г/см ³	0,959	0,937	0,915
ПТР при 180°C, г/10 мин	0,36	1,77	2,34

2.1.3 Приготовление битумполимерных вяжущих

Навеска битума предварительно выдерживалась в течение 15 мин в бане, нагретой до 180 °С до перехода в жидкое состояние. В нагретый битум добавлялась навеска полиэтилена в количестве 7 масс. %. В рамках исследования влияния технологических параметров приготовления битумполимерных вяжущих (БПВ) на их седиментационную стабильность при хранении, варьировались следующие параметры: скорость перемешивания от 350 до 1200 об/мин и время перемешивания БПВ от 90 до 600 мин. В данной работе в качестве базовых условий приготовления БПВ были приняты: время перемешивания – 90 минут, температура – 180 °С.

2.1.4 Приготовление модельных смесей «масло + вторичный полиэтилен»

Для приготовления смесей «масло + вторичный ПЭ» ПЭ в маслах диспергировали механически с использованием верхнеприводной мешалки. Перемешивание проводилось при следующих условиях: температура 150°C, время перемешивания 90 минут, скорость перемешивания 1000 об/мин. Навеска ПЭ в масле составляла 7 масс. %.

2.1.5 Приготовление модельных смесей «масло + вторичный полиэтилен + смолистоасфальтеновые компоненты»

Навеску смолистоасфальтеновых компонентов (САК) предварительно растворяли в хлороформе. После их полного растворения вводили масло. Затем смесь высушивали до полного удаления хлороформа. После этого в смесь «масло + САК» вводили ПЭ.

Диспергирование ПЭ в маслах проводилось в условиях интенсивного механического перемешивания. Процесс осуществлялся с использованием верхнеприводной мешалки при 150 °С на протяжении 90 минут, с установленной скоростью перемешивания 1000 об/мин.

2.2 Описание методов исследования

Высокотемпературные свойства битумов были исследованы с применением стандартизированных методик. Температуру размягчения битумов определяли в соответствии с ГОСТ 11506-73 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару». Показатель пенетрации измеряли согласно ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы (пенетрации)». Для оценки поведения битумов при низких температурах (температура хрупкости) применялся метод по ГОСТ 11507-78 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу».

2.2.1 Определение компонентного состава битума

Определение содержания асфальтенов в битумах осуществлялось путем их осаждения 40-кратным избытком *n*-гептана: навеску битума заливали *n*-гептаном и оставляли на 12ч в темном месте. Далее, деасфальтизат разделяли на фракции масла и смол методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Для разделения использовали силикагель марки АСКГ. Для выделения масел использовали смесь *n*-гексана и CCl_4 , а для смол – смесь изопропилового спирта и бензола в соотношении 1 к 1 [152]. Масла также разделяли на парафинонафтоновые (ПНУ) и ароматические углеводороды методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. *N*-гексан применялся для элюирования ПНУ, а смесь *n*-гексана и бензола – для ароматических углеводородов. Контроль чистоты компонентов осуществляли по показателю преломления. Выделение твердых парафинов проводилось по ГОСТ 11851-85. Для начала масла растворяли в смеси ацетона с бензолом в соотношении 1 к 1, из расчета на 1 г навески 10 мл смеси и охлаждали до -20 ± 1 °С. Для лучшего разделения, сначала осажденные твердые парафины фильтровали и промывали холодной смесью ацетона с бензолом, далее

промывали с фильтра горячим бензолом.

2.2.2 Изучение компонентов битума

Для определения структурно-группового состава компонентов битумов была использована методика ИК-спектроскопии. Исследование проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра «Tensor 27» («Bruker», Германия). Спектральные данные были получены в области $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 32 скана. Подготовка образцов включала формирование пленок для смол, масел и парафинонафтяных углеводородов (ПНУ), тогда как образцы асфальтенов – в виде таблеток с KBr. Обработку полученных спектров проводили в программе OPUS.

Анализ ПНУ битумов проводился методом газовой хроматографии. Исследование осуществлялось на хроматографе Кристал-2000М фирмы Хроматек (Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором. В качестве разделяющей системы применялась капиллярная колонка DB-1 (длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм). Температурный режим анализа предусматривал линейное программирование от 50 до 320 °C со скоростью нагрева 20 °C/мин. Объем пробы составлял 1 мл ПНУ, при этом разбавление в растворителях не применялось.

Для определения элементного состава асфальтенов использовался CHNS анализатор EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA» (Италия). Взвешивание образцов проводилось с высокой точностью на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах. Анализ и интерпретация полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения Callidus 4.1.

Исследование асфальтенов проводилось с использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Запись спектров осуществлялась на спектрометре SE/X-2544 фирмы «RadioPAN» при комнатной температуре. На ЭПР спектрах фиксировали сигналы двух типов – синглет от стабильного свободного радикала (ССР) с g -фактором = 2,0023 и многокомпонентный спектр от ванадилпорфириновых комплексов (ВК). Определение количества ВК основывалось на анализе линии перехода $+1/2$, которая располагалась в области более слабого магнитного поля, в непосредственной близости сигнала ССР. Количественная оценка содержания

ССР и ВК (в условных единицах, усл.ед.) проводилось путем измерения интенсивности их сигналов ($I_{ССР}$ и $I_{ВК}$ соответственно) и последующим нормированием на массу использованной навески.

Хромато-масс-спектрометрический анализ асфальтенов проводили на хромато-масс-спектрометре DFS Thermo Electron Corporation (США) производства «Shimadzu» (Япония). Температура интерфейса и источника ионов 250 °С. Характеристика колонки TG-5MS: длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Анализ осуществляли при следующих параметрах: нагрев от 25 до 200 °С со скоростью 5 град/мин, в качестве газа-носителя использовали гелий (расход 2 мл/мин), деление потока при вводе проб 1:10, время отсечения растворителя 3 мин. Температура испарителя 250 °С. Проба дозировалась с объемом 0,5 мкл. Полученные данные обрабатывали с помощью программы XCalibur.

Рентгенофлуоресцентный анализ асфальтенов осуществлялся на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-800HS2 («Shimadzu», Япония). Условия проведения измерений были следующими: рентгеновская трубка с Rh-анодом (50 ватт), напряжение: 50 кВ, 15кВ, ток: авто, атмосфера – воздух, измеряемый диаметр: 10 мм, время измерения: 100 сек. Образец асфальтенов помещали на майларовую пленку толщиной 6 мкм кюветы для рентгенофлуоресцентного анализа, после чего кювету помещали в прибор и проводилось измерение.

2.2.3 Определение компонентного состава и свойств минеральных масел

Процедура разделения минеральных масел на ПНУ и ароматические углеводороды такая же, как и для битумных масел (см. раздел 2.2.1).

Для определения структурно-группового состава масла и масляной фазы смесей была использована методика ИК-спектроскопии. Исследование проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра «Tensor 27» («Bruker», Германия). Спектральные данные были получены в области 4000–500 см^{-1} с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 32 скана. Образцы масел и масляной фазы снимали в виде пленок. Полученные ИК-спектры обрабатывали в программе OPUS с использованием общей базовой линии для группы полос в области 2000–400 см^{-1} ,

нормировка спектра проведена по полосе 1470 см^{-1} .

2.2.4 Изучение свойств вторичных полиэтиленов и их смесей

Методом ИК-Фурье спектроскопии в режиме поглощения с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 32 сканирований в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ была проведена оценка степени кристалличности и разветвленности вторичных ПЭ. ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5. Для подготовки образцов ПЭ использовалась гидравлическая пресс-форма, на которой формировались пластины различной толщины: 0,2 мм для определения разветвленности, 0,4 мм при определении кристалличности. Процентное содержание кристаллической фазы ПЭ вычислялось интенсивности полосы при 1897 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям CH_2 -групп кристаллической фазы ПЭ. Разветвленность, выраженная как количество CH_3 -групп на 1000 атомов С оценивалась по полосе 1378 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям CH_3 -групп.

Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (полидисперсность полимеров) проводилось согласно ГОСТ Р 57268.1–2016 «Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии». Температура определения – 145°C . В качестве растворителя применяли ТСВ (трихлорбензол).

Плотность вторичных полиэтиленов определяли согласно ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)».

Элементный анализ вторичных полиэтиленов осуществлялся на CHNS анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ производства «Eurovector SpA» (Италия). Образцы взвешивались на микровесах Sartorius CP2P (Germany) в оловянных капсулах. Для проведения количественных измерений, оценки полученных данных использовали программное обеспечение Callidus 4.1.

Термическое поведение полиэтиленов и смесей «масло + вторичный ПЭ», «масло + вторичный ПЭ + САК» изучено на калориметре C80 фирмы SETARAM. Для полиэтиленов рассчитано содержание кристаллической фазы. В расчетах в качестве теплоты плавления полностью закристаллизованного полиэтилена использовано

справочное значение равное 293 Дж/г [153]. При исследовании термического поведения исходных полиэтиленов масса навески составляла 200 мг, при исследовании термического поведения смесей масса навески составляла 300 мг. Исследование термических свойств образцов осуществлялся согласно разработанной методике. Процедура нагрева образцов до 200 °С осуществлялась со скоростью 1 °С/мин. После достижения необходимой температуры следовало охлаждение до комнатной температуры со скоростью 1 °С/мин. Регистрация кривых теплового потока проводилась в охлаждении. Для достижения высокой точности измерений проводилась калибровка прибора по тепловому эффекту (Джоуль–эффекту), корректировку температуры осуществляли по температуре плавления чистого индия. Повторяемость каждого эксперимента подтверждалась проведением 2–3 серий измерений. Установленная погрешность определения температуры составила $\pm 0,2$ °С, тепловых эффектов – 4%.

Исследование реологических характеристик смесей «масло + вторичный ПЭ» и «масло + вторичный ПЭ + САК», которые были получены при интенсивном перемешивании, проводили с использованием ротационного вискозиметра SMART-L (Fungilab, Испания). Для анализа подготавливались образцы объемом порядка 50 мл. Далее образцы нагревали до температуры 150 °С, выдерживались при данной температуре в течение 1 часа, а затем охлаждались со скоростью 2-3 °С/мин. Значения динамической вязкости регистрировались в цикле охлаждения.

2.2.5 Определение сорбционных свойств вторичных полиэтиленов

Степень набухания вторичных ПЭ оценивали стандартным методом ($\alpha_{н0}$ и $\alpha_{н1}$) по методике, описанной в работе [154], по изменению массы полимера в растворителе. В работе определялась степень набухания ПЭ, выдержанного в растворителе в течение 30 дней при комнатной температуре (22 ± 2 °С) ($\alpha_{н0}$) и степень набухания ПЭ, выдержанного в растворителе в течение 6ч при температуре 150 °С ($\alpha_{н1}$). Затем образцы помещали между листами фильтровальной бумаги, сушили и взвешивали.

Степень набухания рассчитывали по формуле 2.1:

$$\alpha_{н} = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2.1)$$

где m – масса набухшего полимера, m_0 – масса исходного сухого полимера.

Для изучения поведения вторичных ПЭ в условиях, приближенных к

технологическим режимам приготовления БПВ (отличных от стационарных), разработана методика определения степени набухания полиэтиленов при интенсивном перемешивании ($\alpha_{\text{нп}}$). Предложенная методика состоит из двух этапов: 1) приготовление модельных смесей «масло + вторичный ПЭ» при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течение 90 мин при температуре 150 °С; 2) извлечение полимерной фазы через сутки после приготовления смеси. Степень набухания $\alpha_{\text{нп}}$ также рассчитывали по формуле (2.1).

В работе методом термогравиметрического анализа определена удерживающая способность вторичных полиэтиленов. Удерживающая способность оценивалась по потере массы для ПЭ в растворителе в ходе нагревания до 200 °С и охлаждения до комнатной температуры в течение суток.

Определение степени набухания полиэтиленов при интенсивном перемешивании в смесях «масло + вторичный ПЭ + САК» проводилось следующим образом. Асфальтены осаждали 30-кратным избытком *n*-гептана. Посредством фильтрования *n*-гептаном удалялись масла, а затем удалялись смолы/асфальтены бензолом до получения прозрачного растворителя. Отмытый осадок высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Степень набухания вторичных ПЭ рассчитывали по формуле 2.1.

2.2.6 Определение стабильности смесей «масло + вторичный полиэтилен», «масло + вторичный полиэтилен + смолистоасфальтеновые компоненты» и битумполимерных вяжущих

Определение стабильности проводили согласно ГОСТ EN 13399-2013. Сразу после перемешивания образец БПВ заливали в алюминиевую трубку и помещали в термостат в вертикальном положении, выдерживали трубку 72 часа при температуре 180 °С. По истечении времени вынимали алюминиевую трубку из термостата и охлаждали до комнатной температуры, сохраняя ее вертикальное положение. После охлаждения до комнатной температуры образец делили по высоте на 3 равные части. Для дальнейшего исследования использовали только верхние и нижние слои. Степень сегрегации (R_d) ПЭ и асфальтенов рассчитывали по формуле (2.2) [155]:

$$R_d = \left| \frac{P_1 - P_2}{(P_1 + P_2)/2} \right| \times 100\%. \quad (2.2)$$

В качестве параметров $P1$ и $P2$ на производстве и в научной литературе наиболее часто применяются реологические характеристики верхнего и нижнего слоев БПВ соответственно (температура размягчения или пенетрация). В качестве показателей $P1$ и $P2$ для оценки стабильности БПВ по весовому методу нами предложено использовать содержание ПЭ и асфальтенов в верхнем и нижнем слоях соответственно. В седиментационно стабильных БПВ степень сегрегации ПЭ и асфальтенов близка к 0%, при полном расслоении БПВ этот показатель близок к 200%.

Определение содержания ПЭ и асфальтенов в верхнем и нижнем слоях весовым методом проводилось следующим образом. Навеску БПВ массой до 1,5 г заливали n -гептаном в соотношении 1:40 (масса навески к объему растворителя) и выдерживали при комнатной температуре в темном месте в течение 12 ч. После чего смесь фильтровали через бумажный фильтр, осадок на фильтре промывали избытком n -гексана до тех пор, пока элюат не становился прозрачным. Затем подсушенный остаток на фильтре промывали избытком бензола также до прозрачности растворителя. Асфальтены выделяли после удаления (отгонки) бензола, а ПЭ оставались в виде остатка на фильтре.

Метод калориметрии позволяет оценить содержание ПЭ в БПВ на основании их значений энтальпий плавления и кристаллизации по формуле (2.3):

$$\omega_{\text{п}} = \frac{\Delta H_{\text{БПВ}}}{\Delta H_{\text{ПЭ}}} \times 100\%, \quad (2.3)$$

где $\omega_{\text{п}}$ – содержание ПЭ в БПВ (масс. %), $\Delta H_{\text{БПВ}}$ – энтальпия плавления или кристаллизации ПЭ в БПВ (Дж/г), $\Delta H_{\text{ПЭ}}$ – энтальпия плавления или кристаллизации ПЭ (Дж/г).

При расчете степени сегрегации ПЭ по формуле 2.2 в качестве $P1$ и $P2$ были использованы содержания ПЭ, определенные по формуле 2.3 в верхнем и нижнем слоях БПВ соответственно.

Флуоресцентные микрофотографии БПВ получены с использованием флуоресцентного микроскопа Микмед-6 в свете ртутной лампы при комнатной температуре (с увеличением $\times 100$).

3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И СТРУКТУРЫ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХРАНЕНИИ

3.1 Изучение состава и пластических свойств битумов

Технологические свойства битумов, как установлено [92], формируются в первую очередь содержанием в них прежде всего асфальтенов, а также соотношением насыщенных и ароматических углеводородов и смол. Компонентный состав и пластические свойства окисленных битумов представлены в таблицах 3.1 и 3.2, которые демонстрируют существенные различия между ними.

Исследованные образцы битумов продемонстрировали следующие различия. Битум 1 и Битум 3 характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов. Битум 3 также отличается высоким содержанием твердых парафинов (16 масс. %). Битум 2, напротив, в отличие от других битумов выделяется низким содержанием асфальтенов и нафтеновых углеводородов, высоким содержанием неполярных смол. Битум 4 характеризуется повышенным содержанием ароматических и нафтеновых углеводородов, низким содержанием твердых парафинов. По степени коллоидной стабильности, Битум 1 и Битум 3 были классифицированы как коллоидно-нестабильные ($I_c \approx 0,7-0,8$, $P_r \approx 2,8-2,9$), Битум 2 и Битум 4 являются коллоидно стабильными ($I_c \approx 0,3$, $P_r \approx 7,4-7,9$).

С использованием стандартных показателей (пенетрация, температуры размягчения и хрупкости) охарактеризованы пластические свойства битумов (таблица 3.2). Исследованные битумы существенно различаются по пенетрации, а, следовательно, и вязкости. Пенетрация уменьшается в ряду: Битум 2 – Битум 1 – Битум 4 – Битум 3. Битумы имеют близкие значения температуры размягчения (порядка 40 °С). Температура хрупкости битумов составляет -25 – -12 °С. Наиболее низкую температуру хрупкости (-25 °С) и высокий интервал пластичности (67 °С) имеет Битум 1.

Таблица 3.1 – Компонентный состав битумов

Компонентный состав, масс. %	Битум 1	Битум 2	Битум 3	Битум 4
Масла, в т.ч.	49,4	42,3	41,8	44,0
Парафинонафтеновые углеводороды	26,2	13,3	24,4	6,3
Твердые парафины	5,6	3,6	15,9	1,3

Продолжение таблицы 3.1

Ароматические углеводороды	23,2	29,0	17,4	37,7
Неполярные смолы	24,9	36,1	23,8	26,0
Полярные смолы	8,1	12,3	16,0	11,0
Асфальтены	17,6	9,3	18,4	19,0
<i>Композиционные параметры:</i>				
Показатель коллоидной нестабильности (индекс Гастеля, I_c) $I_c = \frac{\text{Асфальтены} + \text{Насыщенные углеводороды}}{\text{Смолы} + \text{Ароматические углеводороды}}$	0,9	0,3	1,0	0,4
Показатель растворимости, P_r $P_r = \frac{\text{Смолы}}{\text{Асфальтены}} + \frac{\text{Ароматические углеводороды}}{\text{Насыщенные углеводороды}}$	2,8	7,4	2,9	7,9
Смолы/Асфальтены	1,9	5,2	2,2	1,9

Таблица 3.2 – Пластические свойства окисленных битумов

	Битум 1	Битум 2	Битум 3	Битум 4
Температура размягчения, °C	42	39	44	47
Температура хрупкости, °C	-25	-12	-12	-22
Интервал пластичности, °C	67	51	56	69
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	154	172	92	144

Показано, что Битум 1 и Битум 4 с высоким содержанием асфальтенов (17,6 и 19,0 %), имеют наиболее низкую температуру хрупкости (-25 и -22 °C) и наиболее высокий интервал пластичности (67 и 69 °C).

С целью более четкого определения влияния состава битумов на их эксплуатационные свойства необходимо исследовать состав отдельных компонентов битумов. Исследование структурно-групповой характеристики битумных компонентов проведено методом ИК-Фурье-спектроскопии. Анализировали основные полосы поглощения, характеризующие определенную структурную группу: 720 см⁻¹ – область поглощения метиленовых групп (CH₂); 1030 см⁻¹ – область поглощения S=O группы; 1380 см⁻¹ – область поглощения симметричных колебаний СН связей в СН₃ группах (СН₃); 1600 см⁻¹ – область поглощения ароматической связи ароматических углеводородов (C=С_{аром}), 1710 см⁻¹ – область поглощения (C=O) группы. По данным ИК спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты (таблица 3.3 и 3.4), характеризующие: $A = (720 + 1380)/1600$ – алифатичность, $R = 1380/720$ – разветвленность, $O = (1030 + 1700)/1600$ – окисленность, данные приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Структурно-групповой состав битумных компонентов

Образец	Содержание структурных групп относительно C=C (аром)				А (CH ₂ + CH ₃)	R (CH ₂ / CH ₃)	О (CO+ SO)
	CH ₂	CH ₃	CO	SO			
Парафинонафтеновые углеводороды							
Битум 1	4,97	3,07	-	-	8,04	1,62	-
Битум 2	3,08	6,90	-	-	9,98	0,44	-
Битум 3	3,97	10,67	-	-	14,64	0,37	-
Битум 4	6,00	20,53	-	-	26,53	0,29	-
Неполярные смолы							
Битум 1	0,65	2,24	0,54	0,89	2,89	3,45	1,43
Битум 2	0,59	2,12	0,34	1,06	2,73	3,55	1,40
Битум 3	0,84	2,33	0,55	0,72	3,17	2,76	1,27
Битум 4	0,47	1,78	0,69	0,55	2,26	3,78	1,77
Полярные смолы							
Битум 1	0,43	1,61	0,93	0,71	2,04	3,71	1,64
Битум 2	0,51	2,07	0,97	1,89	2,57	4,08	2,85
Битум 3	0,42	1,61	0,69	0,86	2,03	3,82	1,54
Битум 4	0,39	1,38	0,86	0,86	1,77	3,49	2,88
Асфальтены							
Битум1	0,23	1,12	0,67	0,41	1,35	4,84	1,08
Битум 2	0,19	1,16	0,56	0,49	1,35	6,14	1,05
Битум 3	0,35	1,34	0,54	0,60	1,70	3,79	1,13
Битум 4	0,29	1,05	0,61	0,47	1,34	3,67	1,08

Спектральные коэффициенты битумных компонентов приведены в таблице 3.4. По полученным коэффициентам молекулы асфальтенов Битума 3 отличаются меньшим содержанием ароматических и наибольшим содержанием алифатических структурных групп. Асфальтены, выделенные из Битума 2 имеют большую разветвленность алифатических цепочек, что отличает их от асфальтенов, выделенных из других битумов. По другим показателям (спектральным коэффициентам) значительных различий не выявлено.

Таблица 3.4 – Спектральные коэффициенты компонентов битумов

Битумы	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Парафинонафтеновые углеводороды						
Битум 1	0,20	-	0,67	8,04	-	-
Битум 2	0,32	-	0,62	9,98	-	-
Битум 3	0,25	-	0,66	14,64	-	-
Битум 4	0,17	-	0,58	26,53	-	-
Неполярные (бензольные) смолы						
Битум 1	1,54	0,14	0,58	2,89	0,23	0,40
Битум 2	1,67	0,10	0,62	2,73	0,31	0,45
Битум 3	1,19	0,14	0,58	3,17	0,18	0,15
Битум 4	2,12	0,23	0,61	2,26	0,19	0,18
Полярные (спирто-бензольные смолы) смолы						
Битум 1	2,31	0,37	0,63	2,04	0,28	0,43
Битум 2	1,97	0,27	0,58	2,57	0,53	0,52
Битум 3	2,38	0,27	0,64	2,03	0,34	0,40
Битум 4	2,54	0,47	0,75	1,77	0,47	0,39
Асфальтены						
Битум 1	4,34	0,42	0,69	1,35	0,25	0,48
Битум 2	5,27	0,33	0,68	1,35	0,29	0,42
Битум 3	2,82	0,28	0,72	1,70	0,32	0,49
Битум 4	3,49	0,34	0,58	1,34	0,26	0,44

Примечание. C1=1600/720 – ароматичность; C2=1700/1460 – окисленность, C3=1380/1460 – разветвленность, C4=(720+1380)/1600 – алифатичность, C5=1030/1460 – осерненность, C6=880/(750+820) – конденсированность.

ИК-спектры битумных компонентов приведены на рисунках 3.1–3.4.

На ИК-спектрах асфальтенов (рисунок 3.1) присутствуют основные группы полос, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы (в области 3420–3440 см⁻¹), валентным колебаниям связи С–Н ароматического кольца (в области 3050 см⁻¹), валентным и деформационным колебаниям связи С–Н в СН₃– и –СН₂– группах (в области 2970–2850, 1455 и 1375 см⁻¹), карбонильной группы в карбоновых кислотах и кетонах (1697 см⁻¹), скелетным колебаниям ароматических С=С связей (1600 см⁻¹), С=С связи (1030 см⁻¹), внеплоскостным деформационным колебаниям моно-, би- и тризамещенных ароматических фрагментов (745, 805 и 865 см⁻¹, соответственно), маятниковым колебаниям метиленовой группы (723 см⁻¹) [156]. Явных отличий по ИК-спектрам между асфальтенами, выделенных из разных битумов не установлено.

Принципиальное отличие наблюдается на ИК-спектре асфальтенов, выделенных из Битума 2 отсутствует полоса, соответствующая колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы, и присутствуют слабые полосы поглощения в области $1260\text{--}1090\text{ см}^{-1}$, соответствующие области поглощения $\text{C}-\text{O}$ связями.

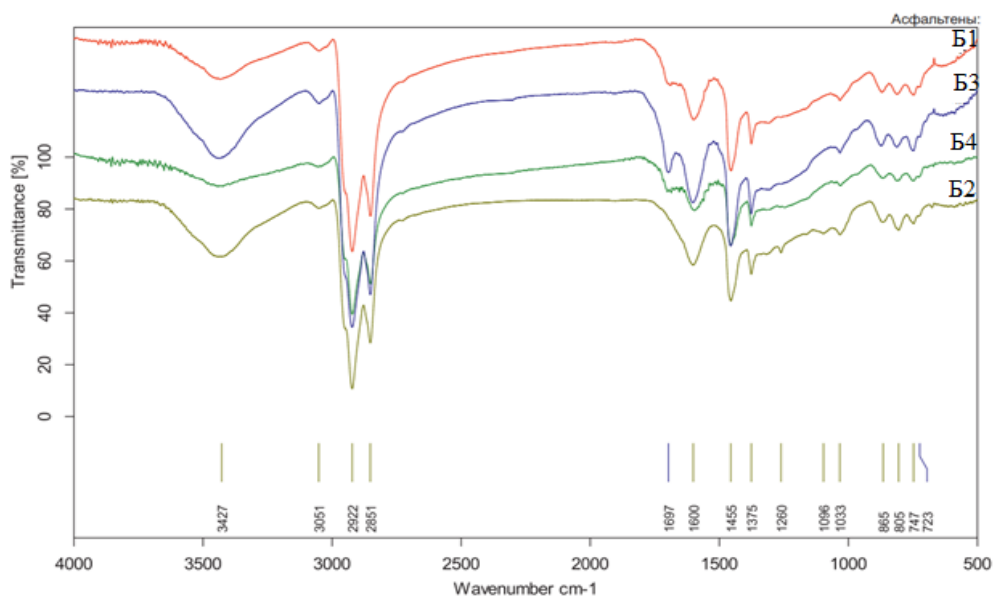


Рисунок 3.1 – ИК-спектры асфальтенов битумов: Б1-Битум 1, Б2-Битум 2, Б3-Битум 3, Б4-Битум 4

На рисунке 3.2 приведены ИК-спектры бензольных смол (БС), выделенных из битумов. Общий вид спектров БС не сильно отличается от спектров асфальтенов, за исключением области, характеризующей ароматические фрагменты молекул смол ($745\text{--}865\text{ см}^{-1}$). По данным ИК-спектроскопии в структуре БС Битума 3 и Битума 4 преобладают монозамещенные ароматические фрагменты, что отражается на коэффициенте конденсированности (таблица 3.3 и 3.4) этих компонентов: Сб меньше в 2–3 раза, чем для БС Битума 1 и Битума 2.

Отличительной особенностью БС Битума 2 является наличие на их ИК-спектре полос высокой интенсивности в интервале $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ обусловленных колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп. Учитывая отсутствие полосы поглощения в области 1700 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, сделан вывод, что в молекулах БС Битума 2 присутствуют простые эфирные связи, в том числе в циклических фрагментах.

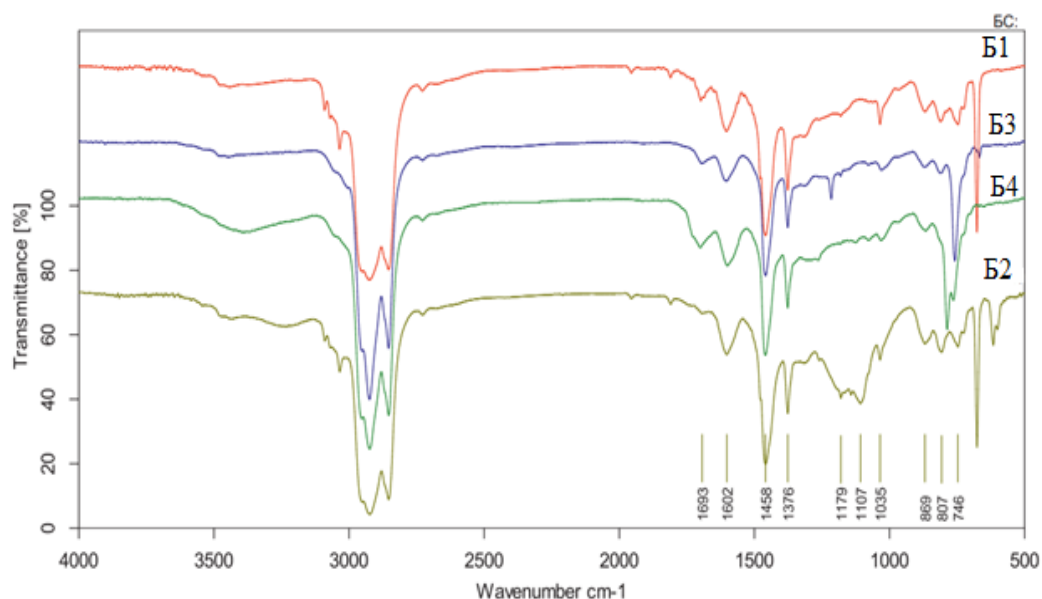


Рисунок 3.2 – ИК-спектры бензольных смол битумов: Б1-Битум 1, Б2-Битум 2, Б3-Битум 3, Б4-Битум 4

Спирто-бензольные смолы (СБС) являются более полярными компонентами битумов, содержат больше гетероатомов в структуре молекул, и на их ИК-спектрах (рисунок 3.3) по сравнению со спектрами БС и асфальтенов полос от связей с гетероатомами больше и они интенсивнее. Зафиксировано присутствие полос и сопряженной (1654 см^{-1}) и несопряженной (1713 см^{-1}) $\text{C}=\text{O}$ группы. В случае СБС полоса 1030 см^{-1} , отвечающая $\text{S}-\text{O}$ связям, более широкая и интенсивная, чем для БС и асфальтенов. Это подтверждается и увеличением коэффициентов окисленности и осерненности (C_2 , C_5 и O). Для СБС Битума 2 выявлено присутствие интенсивных полосы поглощения в области $1220\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют связям эфирных группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

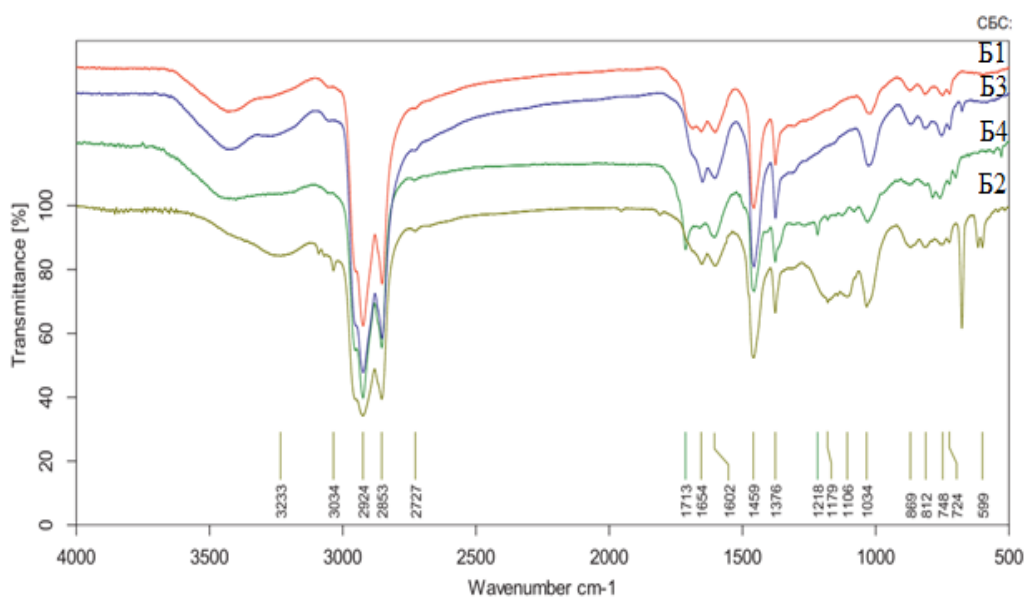


Рисунок 3.3 – ИК-спектры спирто-бензольных смол битумов: Б1-Битум 1, Б2-Битум 2, Б3-Битум 3, Б4-Битум 4

Эти полосы поглощения в области $1220\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, соответствующие связям эфирных группы C--O--C сохраняются и в спектрах парафинонафтяных углеводородов (ПНУ) Битума 2. Кроме полос, характерных для парафиновых структур (в областях $2950\text{--}2750$, $1465\text{--}1375$ и 721 см^{-1}), на спектре ПНУ Битума 2 обнаружено два перекрывающихся пика при 1179 и 1108 см^{-1} (рисунок 3.4).

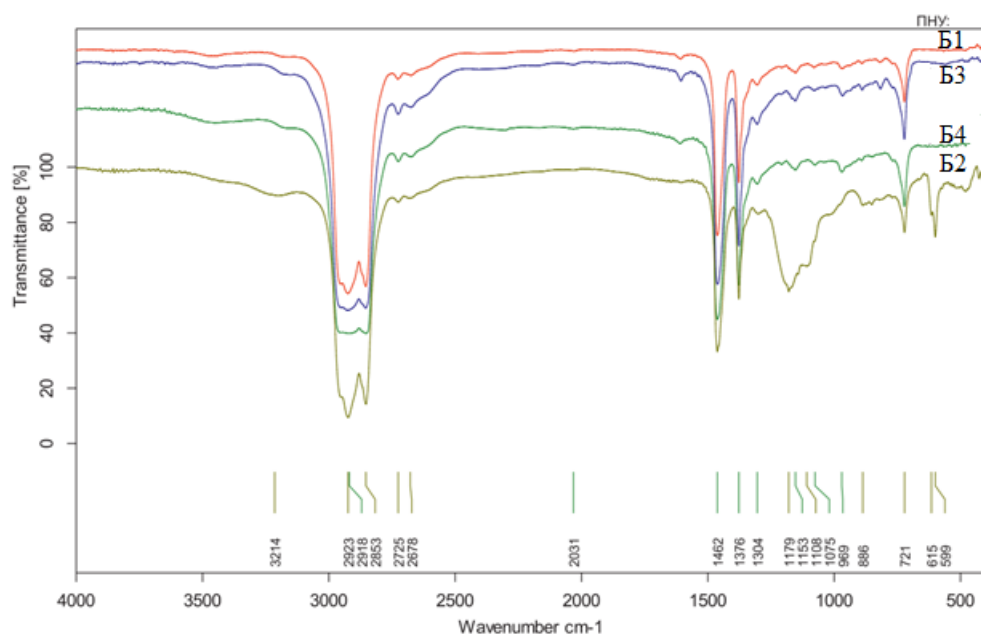


Рисунок 3.4 – ИК-спектры парафинонафтяных компонентов битумов: Б1-Битум 1, Б2-Битум 2, Б3-Битум 3, Б4-Битум 4

Таким образом, на основе анализа ИК-спектров компонентов различных битумов не выявлено значительных отличий: содержание метиленовых и метановых групп, моно-, би-, три- замещенных ароматических структур в различных битумных компонентах практически одинаково. Существенные различия наблюдаются только в содержании ароматических структур и сульфоксидных групп ($S=O$ групп) в асфальтенах (таблица 3.3). Содержание $S=O$ групп напрямую связано со степенью окисления битума и возрастает в процессе его старения. В рамках данного исследования не выявлено влияния структурно-группового состава, в частности содержания ароматических и окисленных групп асфальтенов на упругие свойства битума. Это указывает на то, что упругие свойства битума в большей степени определяются количественным соотношением асфальтенов и смол, а не от их химического состава.

Однако, выявлена корреляция между содержанием окисленных $S=O$ групп в асфальтенах и хрупкостью битума. Так, при увеличении содержания окисленных структур в асфальтенах битума наблюдается повышение хрупкости битума. Необходимо отметить, что битум с самой низкой температурой хрупкости имеет минимальное содержание $S=O$ групп, а битум с самой высокой температурой хрупкости – максимальное. Эти результаты подтверждаются ранее известными данными о том, что в процессе старения, сопровождающего увеличением концентрации $S=O$ и $C=O$ групп в битуме, его хрупкость возрастает [157].

На рисунке 3.5 приведены хроматограммы ПНУ.

Так как фракция ПНУ была выделена из депарафинизированных масел, на хроматограммах практически отсутствуют пики нормальных алканов. При этом хроматограммы различаются размерами нефтяного «горба». В работе нефтяной «горб» представляет собой площадь широкого пика над базовой линией, которая обозначена оранжевым цветом. Так, содержание нефтяных углеводородов увеличивается в ряду Битум 2 – Битум 3 – Битум 4 – Битум 1.

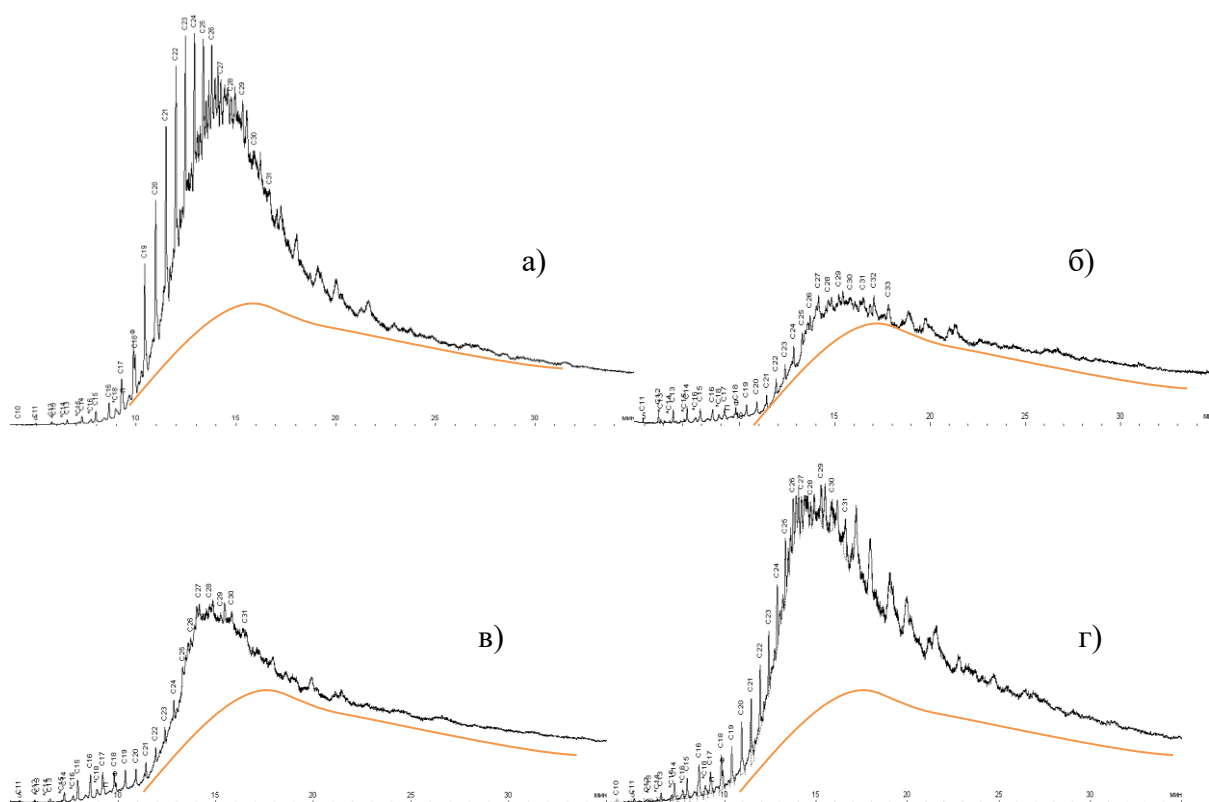


Рисунок 3.5 – Хроматограммы парафинонафthenовых компонентов битума:

а) Битум 1, б) Битум 2, в) Битум 3, г) Битум 4

Методом ЭПР спектроскопии изучены асфальтены, выделенные из различных битумов, (таблица 3.5). В ходе анализа определено содержание парамагнитных частиц, представленных свободным стабильным радикалом ($I_{\text{ССР}}$) и ванадил ионами ($I_{\text{ВК}}$). Соотношение между этими компонентами характеризует структуру асфальтовых молекул. Асфальтены, выделенные из Битума 3 характеризуются низким содержанием ванадил ионов и соответственно высоким значением соотношения $I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}} = 163,4$, что наряду с узкой шириной сигнала от углеродного радикала ($\Delta H = 4,9$ Э) свидетельствует о высокой степени укомплектованности этих асфальтенов. Данные ЭПР-спектроскопии соответствуют результатами, полученными при определении композиционных параметров (см. таблицу 3.1): асфальтены коллоидно нестабильного Битума 3 имеют компактную жесткую структуру. Наименее укомплектованными являются асфальтены из Битума 2. Схожесть значений соотношения величин $I_{\text{ССР}}/I_{\text{ВК}}$ позволяет сделать вывод, что асфальтены Битума 2 и Битума 4 структурно подобны [158].

Таблица 3.5 – Данные ЭПР-спектроскопии асфальтенов

Битум	Содержание свободного стабильного радикала $I_{ССР}$, усл.ед.	Содержание ванадил ионов $I_{ВК}$, усл.ед.	$I_{ССР} / I_{ВК}$	Ширина свободного стабильного радикала ΔH , Э
Битум 1	2,3	0,15	15,3	4,9
Битум 2	2,4	0,15	16,3	5,9
Битум 3	2,4	0,01	163,4	4,9
Битум 4	1,9	0,06	30,7	5,1

Методами элементного анализа и РФА оценено содержание серы и микроэлементов в асфальтенах (таблица 3.6). Выявлено принципиальное различие в асфальтенах Битума 2 по сравнению с другими асфальтенами: асфальтены, выделенные из Битума 2 обеднены водородом (повышенное значение $C/H = 11,00$), обогащены серой, ванадием, в них зафиксировано присутствие хлора. Асфальтены Битума 3, в свою очередь, отличаются низким содержанием серы и микроэлементов.

Таблица 3.6 – Элементный состав асфальтенов окисленных битумов

Битум	Содержание, масс. %										C/H
	C	H	N	S	V	Fe	Si	Ni	Ca	Cl	
Битум 1	85,23	8,25	<1	2,78	0,13	0,07	0,07	0,05	0,04	-	10,3
Битум 2	84,20	7,65	<1	4,11	0,29	0,04	0,07	0,06	0,01	0,21	11,0
Битум 3	86,79	8,15	<1	0,91	0,04	0,03	-	0,04	0,02	-	10,6
Битум 4	84,49	8,04	<1	3,50	0,14	0,04	0,07	0,05	-	-	10,5

В ходе изучения асфальтенов была проделана работа по изучению устойчивости асфальтенов, т.е. их способности противостоянию выпадению в осадок. Асфальтены были разделены на 2 фракции: устойчивая и неустойчивая. Было установлено, что устойчивая фракция асфальтенов характеризуется более высокими адсорбционными свойствами – на ней адсорбируется в несколько раз больше неасфальтеновых соединений, которые препятствуют агрегации и выпадению в осадок асфальтенов. Полученные результаты показывают возможность повышения устойчивости асфальтенов (против выпадения в осадок) за счет введения синтетических сложных эфиров ароматических кислот, которые по структуре схожи с природными поверхностно-активными веществами [159].

По данным масс-спектрометрии, молекулярная масса асфальтенов из разных битумов различается незначительно и составляет в среднем 1500-1600 а.е.м.

Таким образом, проведенное исследование позволило всесторонне рассмотреть химический состав и пластические свойства окисленных битумов, а также определить структурно-групповой состав битумных компонентов. Установлено наличие прямой корреляции между содержанием асфальтенов и упругими свойствами битума. Особое внимание следует уделить тому, что низкотемпературные показатели битумов, в частности хрупкость, зависят не только от количественного содержания компонентов, но и их химического состава. Показано, что битумы, в асфальтенах которых присутствуют в большем количестве окисленные функциональные группы ($S=O$ и $C=O$), характеризуются более высокой температурой хрупкости [157].

3.2. Изучение структуры вторичных полиэтиленов

Известно, что улучшение свойств окисленных битумов можно достичь путем добавления в битумы полимерных материалов. В качестве полимерных добавок могут быть использованы полиолефины. Главным достоинством полиолефинов является их термопластичные свойства, высокая растворимость в масляных компонентах битума и невысокая себестоимость [160].

Нами в работе использовались вторичные полиэтилены, для которых проведено исследование структуры и физико-химических свойств.

Внешний вид и приблизительные структуры вторичных полиэтиленов представлены на рисунке 2.1 (подраздел 2.1.2). Механические характеристики приведены в таблице 2.1 (подраздел 2.1.2).

Термическое поведение вторичных полиэтиленов исследовано с использованием методов калориметрии и термомеханического анализа (ТМА). Кривые ТМА вторичных ПЭ представляет собой типичную кривую деформации полукристаллического полимера (рисунок 3.6) [158]. Для них отсутствует область высокоэластичной деформации, а при температурах выше 58–119 °С фиксируется переход образца в текучее состояние. Максимум на дифференциальной кривой ТМА ПЭВП, ЛПЭНП и ПЭНП находится при температуре 132, 112 и 113 °С, соответственно (таблица 3.7), и соответствует температуре плавления кристаллитов ПЭ. Кривая ТМА полимолекулярных полимеров

имеет широкий температурный интервал перехода в вязкотекучее состояние (рисунок 3.6), так как они содержат фракции с различной молекулярной массой, которые переходят в вязкотекучее состояние при различных температурах. Выявленная полидисперсность вторичных ПЭ увеличивается в ряду ПЭВП→ЛПЭНП→ПЭНП.

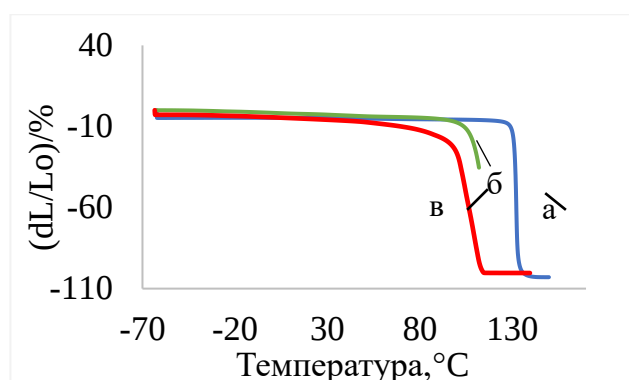


Рисунок 3.6 – Кривые термомеханического анализа полимеров:

а) ПЭВП, б) ЛПЭНП, в) ПЭНП

Таблица 3.7– Термомеханические характеристики вторичных полиэтиленов

	$T_{н.тек}, ^\circ\text{C}$	$T_{тек}, ^\circ\text{C}$	$T_{тек}-T_{н.тек}, ^\circ\text{C}$
ПЭВП	119	132	13
ЛПЭНП	91	112	21
ПЭНП	58	113	55

Примечание. $T_{н.тек}$ – температура начала текучести, $T_{тек}$ – температура текучести.

Вторичные ПЭ исследованы методом калориметрии. Кривые теплового потока вторичных ПЭ в режиме нагрева (а) и охлаждения (б) изображены на рисунке 3.7. В таблице 3.8 приведены термодинамические характеристики вторичных ПЭ.

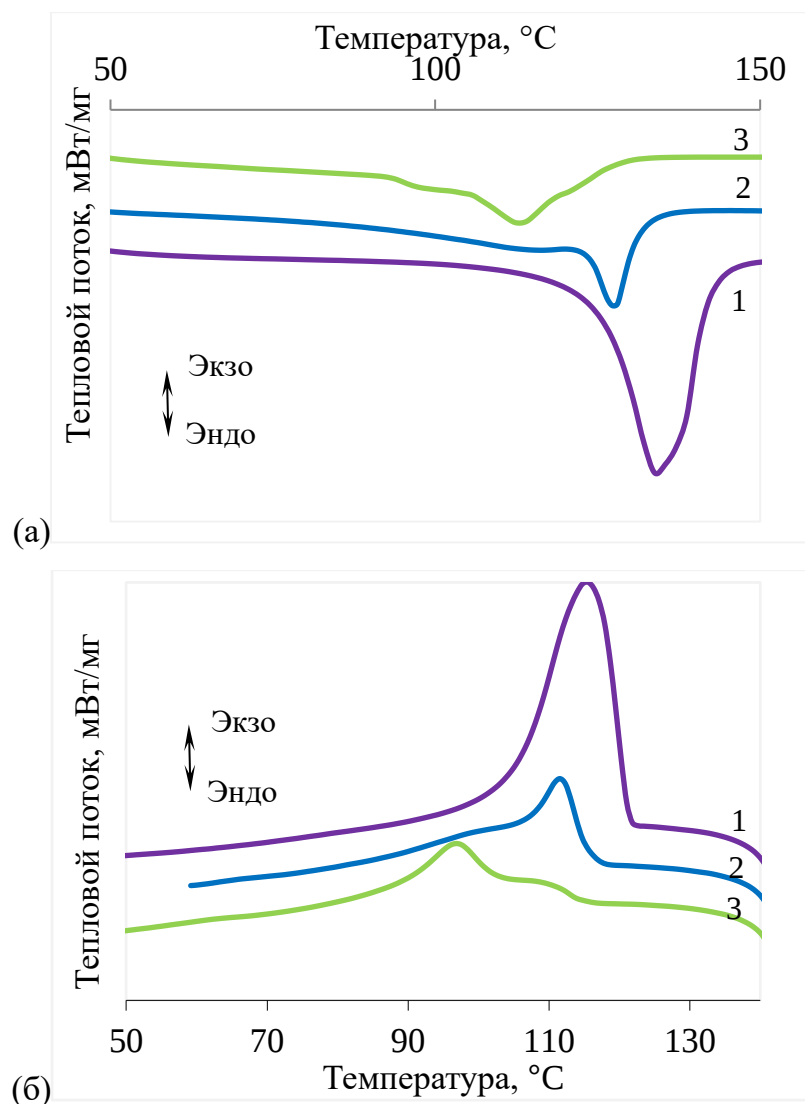


Рисунок 3.7 – Кривые теплового потока вторичных полиэтиленов:
 1- ПЭВП, 2- ЛПЭНП, 3- ПЭНП в цикле нагрева (а) и охлаждения (б)

В ходе термического анализа вторичного ПЭВП выявлен выраженный эндотермический эффект, пик которого приходится на 134 °C. Энтальпия плавления ПЭВП равна 168,5 Дж/г. В то же время, вторичные полиэтилены ЛПЭНП и ПЭНП демонстрируют плавление кристаллитов в более широком температурном интервале (90 до 127 °C). Этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом, величина которого для ЛПЭНП составляет 82,6 Дж/г, а для ПЭНП – 61,7 Дж/г. Стоит отметить, что минимальная температура плавления ЛПЭНП смещена в сторону более высоких значений (128 °C) по сравнению с ПЭНП (113 °C). В процессе охлаждения в случае ПЭВП регистрируется один экзотермический эффект высокой интенсивности, температура начала кристаллизации составляет 122 °C. В случае ЛПЭНП и ПЭНП

процессы кристаллизации начинаются при температуре 118°C и 115°C, соответственно. Для ПЭВП и ЛПЭНП температура начала кристаллизации и температура максимума экзотермического эффекта имеют близкие значения, их разница не превышает 6 °С. Для ПЭНП температура начала кристаллизации на 17 °С удалена от температуры максимума экзотермического эффекта (рисунок 3.76). На кривых теплового потока ЛПЭНП присутствует низкотемпературное (84–110 °С), а для ПЭНП – высокотемпературное (104–115°C) плечо. Следует отметить, что ЛПЭНП и ПЭНП являются механической смесью ПЭ различных типов с преимущественным содержанием ЛПЭНП или ПЭНП. Таким образом, наличие низко- и высокотемпературного плеча обусловлено, скорее всего, присутствием некоторого количества ПЭНП в образце ЛПЭНП и ЛПЭНП в образце ПЭНП. Энтальпия кристаллизации ПЭВП, ЛПЭНП и ПЭНП составляет 185, 93 и 76 Дж/г, соответственно (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Термодинамические характеристики вторичных полиэтиленов и данные ИК-спектроскопии

Параметры	ПЭВП	ЛПЭНП	ПЭНП
<i>Данные калориметрии</i>			
Нагревание			
Температура начала плавления $T_{н.пл.}$, °С	124,8	89,7	90,8
Температура максимума эффекта плавления $T_{пл}$, °С	133,9	127,5	113,2
Средневзвешенная температура плавления $T_{пл.ср/вз}$, °С	130	120	110
Энтальпия плавления ΔH , Дж/г	168,5	82,6	61,7
Степень кристалличности χ_k , %	62,11	30,44	22,74
Охлаждение			
Температура начала кристаллизации $T_{н.кр.}$, °С	121,8	117,9	114,7
Температура максимума эффекта кристаллизации $T_{кр}$, °С	116,9	111,6	97,2
Энтальпия кристаллизации ΔH , Дж/г	-185,1	-92,6	-76,0
Степень кристалличности χ_k , %	63,2	31,6	25,9
<i>Данные ИК-спектроскопии</i>			
Кристалличность α_c , %	54	33	31
Разветвленность, $CH_3/1000C$	2,2	14,9	42,7

По данным ИК-спектроскопии полиэтиленов кристалличность образцов составляет

от 31 до 54% (таблица 3.8), что примерно соответствует данным калориметрии. Разветвленность, а именно количество CH_3 -групп на 1000 атомов С, для ПЭВП равна 2,2 для ЛПЭНП – 14,9, а для ПЭНП – 42,7, что обуславливает степень их кристалличности.

Таким образом, исследование ПЭ выявило их существенные различия по термическим свойствам (температуре начала кристаллизации и энтальпии кристаллизации) и структурным параметрам (кристалличности и разветвленности аморфных структур в молекулах). Температура начала кристаллизации уменьшается, а разветвленность увеличивается в ряду ПЭВП → ЛПЭНП → ПЭНП.

Элементный анализ вторичных полиэтиленов показал примерно равное содержание углерода (С) и водорода (Н), отсутствие в образцах примесей серосодержащих соединений. В образце ЛПЭНП обнаружено содержание сернистых соединений не более 0,4 масс. % (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Элементный состав вторичных полиэтиленов

Образец	Элементы, масс. %			
	С	Н	N	S
ПЭВП	85,72	14,10	–	–
ЛПЭНП	85,41	14,25	–	≈0,4
ПЭНП	85,58	14,22	–	–

Для вторичных ПЭ был проведен полнопрофильный рентгеноструктурный анализ (рисунок 3.8).

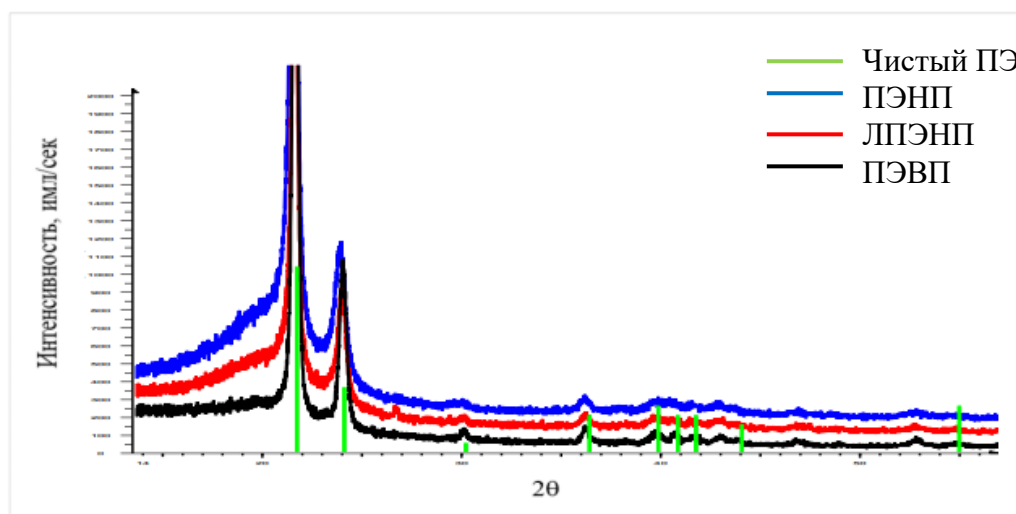


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы образцов вторичных полиэтиленов

Методом рентгеноструктурного анализа были изучены структуры вторичных ПЭ (рисунок 3.8). Полученные дифрактограммы вторичных ПЭ показывают, что все три образца содержат как кристаллические, так и аморфные фазы. Результаты порошковой дифрактометрии позволили установить, что пики на дифрактограммах соответствуют интерференционным пикам от ромбической кристаллической формы полиэтилена. Определение кристаллической фазы основывалось на поиске в базе данных порошковой дифрактометрии. Кроме основных кристаллических структур, в исследуемых образцах были выявлены и другие кристаллические фазы (или фаза). Однако их идентификация оказалась затруднительной из-за незначительной интенсивности данных пиков и малым содержанием. Это может быть обусловлено структурной неоднородностью кристаллитов в исследованных образцах вторичных ПЭ.

В ходе исследования было установлено, что наиболее отчетливые дифракционные пики кристаллической фазы для всех трех исследованных образцов вторичных ПЭ располагаются в диапазоне углов дифракции 2θ , а именно $21,5^\circ$, 24° и $36,2^\circ$. Оценка размерных параметров кристаллитов вторичных ПЭ проведена методом полнопрофильного анализа на основе интерференционных пиков.

Полученные результаты анализа обобщены в таблице 3.10. Установлено, что ПЭВП обладает наибольшей степенью кристалличности и средним размеров кристаллитов, а ПЭНП – наименьшими. В тоже время размеры ячеек увеличиваются в ряду ПЭВП-ЛПЭНП-ПЭНП.

Таблица 3.10 – данные рентгенофазового анализа вторичных полиэтиленов

Характеристика	ПЭВП	ЛПЭНП	ПЭНП
Степень кристалличности χ_k , %	63, 6	46,6	46,2
Параметры ячейки, Å	a=7,420, b=4,952 c=2,546	a=7,431, b=4,953 c=2,547	a=7,457, b=4,961 c=2,547
Средний размер кристаллита, нм	31,0	23,9	18,0

Средняя молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров представлены в таблице 3.11. ПЭНП. Показано, что ПЭВП характеризуется широким ММР в диапазоне от 64-78 тыс. до 222 тыс. а.е.м. ЛПЭНП является более однородным по молекулярной массе: ММР меняется в пределах ~125-

195 тыс. а.е.м. Из-за значительного количества примесей определить ММР ПЭНП не удалось.

Таблица 3.11 – Молекулярно-массовое распределение полимеров

Молекулярно-массовое распределение (ММР), тыс. а.е.м.	Полиэтилен	
	ПЭВП	ЛПЭНП
Среднечисловая молекулярная масса, M_n	11,7	15,0
	11,2	12,6
	11,2	14,9
Среднемассовая молекулярная масса, M_w	78,1	166,5
	64,5	194,8
	222,5	124,2
Средняя молекулярная масса, M_z	552,1	1734,3
	470,3	1619,1
	2643,5	888,3
Полидисперсность M_w/ M_n	6,67	11,1
	5,76	15,4
	19,87	8,3
Полидисперсность M_z/ M_w	7,1	10,4
	7,3	8,3
	11,9	7,2

В рамках проведенной работы методом фракционного растворения было осуществлено разделение вторичных ПЭ. Растворение проводилось в толуоле при температуре 110 °С. Были рассчитаны доля полимера, перешедшего в растворитель (растворимая фракция), так и доля нерастворенного ПЭ. Выявлено, что вторичный ПЭВП проявляет наименьшую растворимость в органических растворителях, в то время ПЭНП – наибольшую. Для исследованных ПЭ доля растворимого полимера варьировалась в пределах от 66 до 79 %. Данные по растворимости ПЭ в органических растворителях приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Данные по растворимости полиэтиленов в толуоле

Образец ПЭ	Доля растворимого ПЭ, масс. %	Доля нерастворимого ПЭ, масс. %
ПЭВП	65,75	34,25
ЛПЭНП	72,02	27,98
ПЭНП	78,92	21,08

В ходе работы был предложен экспресс-метод подбора вторичных полиэтиленов для получения битумполимерных вяжущих. На примере эксперимента по определению совместимости ПЭ с битумными компонентами (растворимость ПЭ в толуоле) показана взаимосвязь между фазовой структурой вторичного ПЭ и совместимостью с битумом. Показано, что часть вторичного ПЭ с температурами плавления 95–125 °С (низкотемпературная фаза) растворяется в углеводородах ароматического типа (толуол). Другая часть с температурами плавления 120–135 °С (высокотемпературная фаза) не растворяется и сохраняет свою структуру. На рисунке 3.9 представлены термические характеристики растворимой и нерастворимой частей вторичного ПЭ.

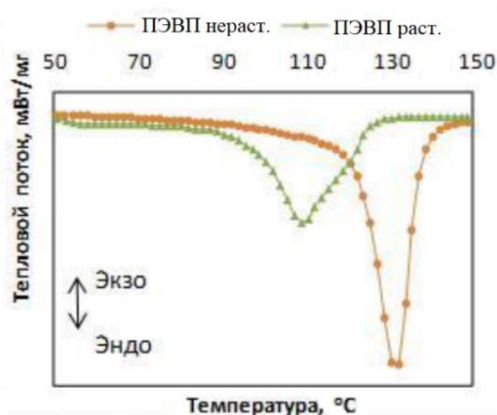


Рисунок 3.9 – Кривые теплового потока растворимой и нерастворимой частей ПЭВП.

ПЭ, средневзвешенная температура плавления (таблица 3.8) которых ниже 120 °С хорошо совмещаются с битумом, при этом происходит загущение дисперсионной среды битума низкотемпературной фазой ПЭ и за счет увеличения в битуме количества высокотемпературной фазы вторичного ПЭ. При подборе вторичных ПЭ для получения БПВ предлагается использовать показатель как средневзвешенная температура плавления. Показано, что ПЭ со средневзвешенной температурой плавления ниже 120 больше подходят для модификации битумов кровельного назначения °С [161].

Таким образом, в ходе работы проведено изучение структуры и физико-химических свойств вторичных полиэтиленов. Установлено, что выбранные полиэтилены различаются по структуре и свойствам, что должно влиять на их совместимость с углеводородными средами битумов.

4 ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ В БИТУМНОЙ МАТРИЦЕ

Стабильность БПВ при высокотемпературном хранении зависит от совместимости полимеров с битумом. Совместимость в свою очередь определяется способностью полимеров набухать (при ограниченном набухании) или растворяться (при неограниченном набухании) в компонентах битума.

В рамках данной работы проведено изучение совместимости вторичных полиэтиленов с со средами, моделирующими компоненты битумов. Для исключения влияния отдельных факторов в качестве моделирующих компоненты битумов были выбраны индивидуальные углеводороды различных классов, такие как *n*-декан, декалин и *o*-ксилол. Данные углеводороды являются представителями класса алканов, нафтеновых и ароматических углеводородов. В качестве сред, моделирующих дисперсионную среду битумов были использованы минеральные масла, и минеральные масла с добавлением САК.

4.1 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с индивидуальными углеводородами различных классов

Растворители, такие как *n*-декан, декалин и *o*-ксилол в рамках данного эксперимента выбраны в качестве упрощенной модели алканов, нафтеновых и ароматических углеводородов битума.

Изучены термодинамические характеристики вторичных ПЭ в среде индивидуальных углеводородов методом калориметрии в цикле нагрева и охлаждения. В ходе охлаждения на кривых теплового потока регистрировался экзотермический эффект кристаллизации полиэтилена в среде углеводородных растворителей [162]. Термодинамические характеристики вторичных ПЭ в среде индивидуальных углеводородов приведены в таблице 4.1, кривые теплового потока на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 – Термодинамические характеристики процесса кристаллизации

ПЭ	Среда, растворитель	Нагревание				Охлаждение			
		$T_{н.пл.},$ °C	$T_{пл.},$ °C	$\Delta H,$ Дж/г	$\chi_k, \%$	$T_{н.кр.},$ °C	$T_{кр.},$ °C	$\Delta H,$ Дж/г	$\chi_k, \%$
ПЭВП	о-ксилол	96,8	113,0	141,3	51,7	90,7	81,6	-148,2	54,3
	декан	108,1	121,9	128,6	47,1	99,0	92,7	-140,7	51,5
	декалин	96,8	116,8	137,7	50,4	85,7	75,2	-135,6	49,7
ЛПЭНП	о-ксилол	71,0	86,3	16,4	18,6	81,0	76,3	-36,1	13,2
			101,8	34,2					
	декан	76,5	101,8	16,6	19,2	93,5	88,3	-35,9	13,1
			110,7	35,4					
	декалин	66,2	88,1	19,3	22,8	77,2	73,0	-34,0	12,4
			98,8	42,7					
ПЭНП	о-ксилол	69,1	83,5	61,1	22,4	77,6	73,7	-6,8	15,5
							56,8	-35,4	
	декан	80,1	96,0	52,4	19,2	92,7	87,2	-2,2	7,3
							71,9	-17,5	
	декалин	70,9	82,6	47,3	17,3	76,0	70,8	-5,0	9,5
							51,1	-20,9	

Примечание. $T_{н.пл.}$ – температура начала плавления, $T_{пл.}$ – температура плавления, $T_{н.кр.}$ – температура начала кристаллизации, $T_{кр.}$ – температура кристаллизации.

Анализ кривых теплового потока (процесс охлаждения) выявил экзотермические пики, связанные с кристаллизацией ПЭ в различных углеводородных растворителях. Для ПЭВП (рис.4.1а) и ЛПЭНП (рис. 4.1б) наблюдаются выраженные узкие пики процесса кристаллизации. Разница между температурой начала кристаллизации ($T_{н.кр.}$) и ее минимальным значением ($T_{кр.}$) не превышает 4-11°C, при этом фиксируется один минимум. ПЭНП (рис.4.1в), напротив, демонстрирует значительно более широкий температурный интервал кристаллизации, и отличается наличием двух отчетливо выделяющихся минимумов.

Отмечено, что высокотемпературный минимум эффекта кристаллизации совпадает с минимумом эффекта кристаллизации ЛПЭНП. Это доказывает, что в среде углеводородных растворителей вторичный ПЭ кристаллизуется в виде отдельных фаз. Минимум эффекта кристаллизации ПЭ в среде углеводородных растворителей смещен в сторону более низких температур по сравнению с минимумом эффекта кристаллизации в воздушной среде. Установлено, что величина данного сдвига зависит от состава среды. Минимальный сдвиг (22-25 °C) наблюдается в среде н-декана, максимальный сдвиг (40-46 °C) наблюдается в среде нафтового УВ (декалина).

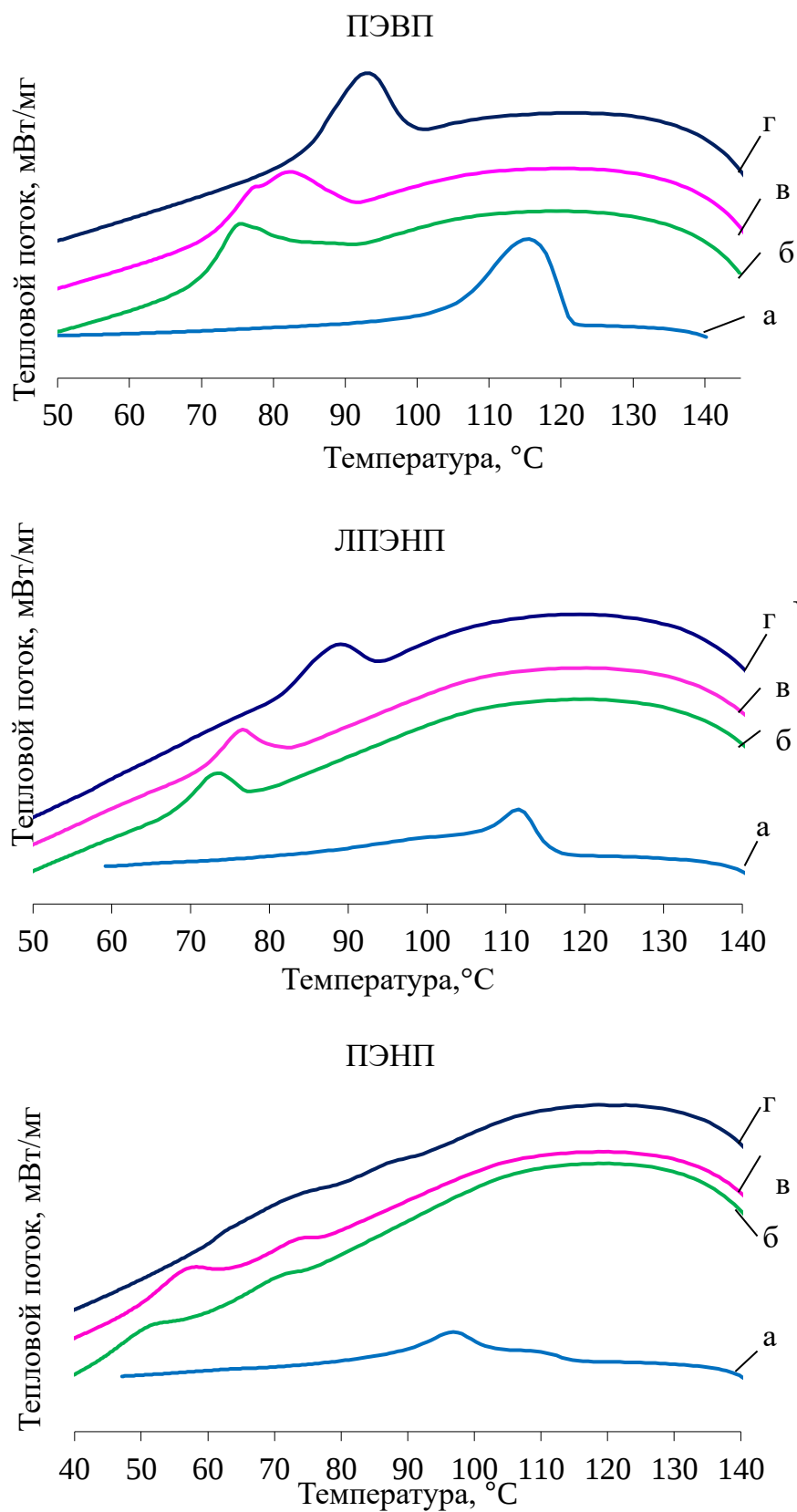


Рисунок 4.1 – Кривые теплового потока чистого ПЭ (а) и смесей «ПЭ + индивидуальный углеводород»: б) ПЭ+декалин, в) ПЭ+о-ксилол, г) ПЭ+декан

Так как на совместимость ПЭ с компонентами битума важную роль играет способность полимеров набухать в компонентах битума (в его дисперсионной среде), были определены сорбционные свойства вторичных ПЭ, а именно степень набухания ПЭ.

В работе определена степень набухания вторичных полиэтиленов в среде индивидуальных углеводородов при 25 °С (рисунок 4.2) и при 130 °С (рисунок 4.3). Степень набухания полиэтиленов рассчитана по формуле 2.1 [154].

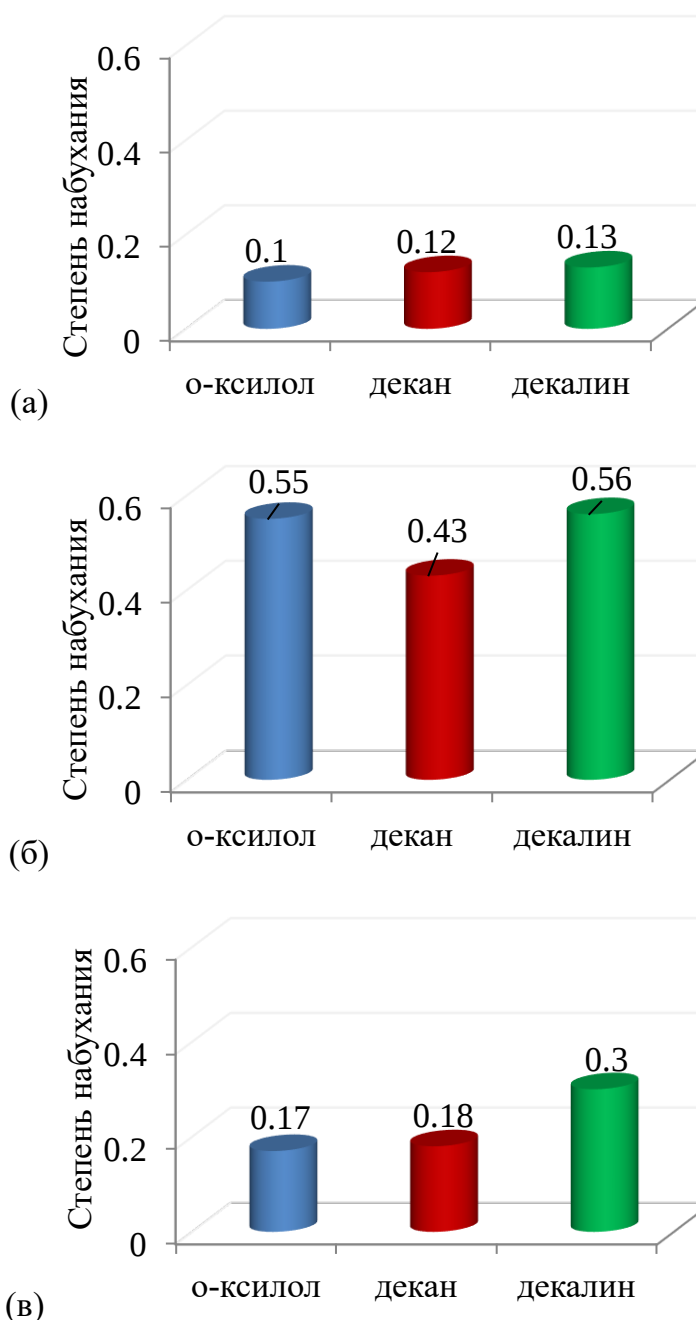


Рисунок 4.2 – Степень набухания вторичных полиэтиленов:

(а) ПЭВП, (б) ЛПЭНП и (в) ПЭНП в индивидуальных растворителях при 25°С

Определено, что при 25 °С во всех классах углеводородов (алканах, нафтеновых и ароматических углеводородах) высокую степень набухания имеет ЛПЭНП.

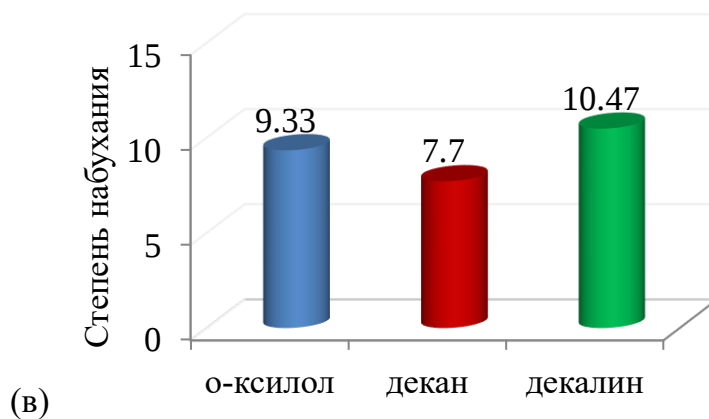
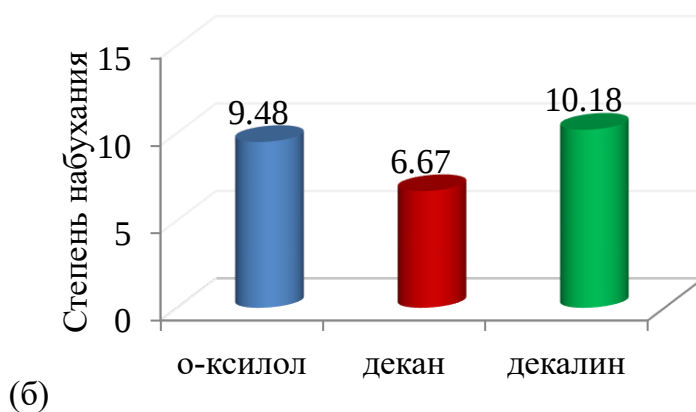
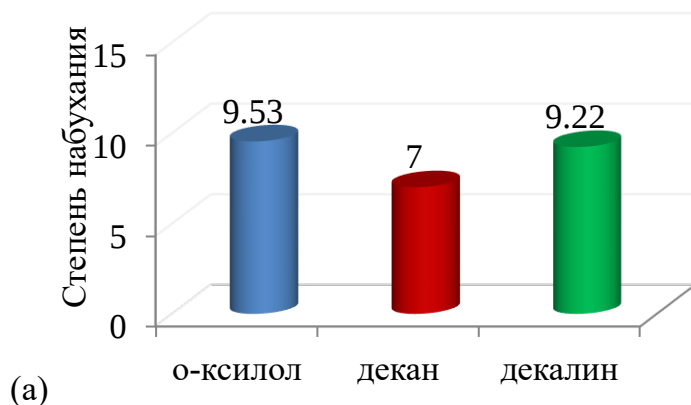


Рисунок 4.3 – Степень набухания вторичных полиэтиленов (а) ПЭВП, (б) ЛПЭНП и (в) ПЭНП в индивидуальных растворителях при 130 °С

Установлено, что: 1) степень набухания вторичных ПЭ практически не зависит от их структуры; 2) при повышении температуры до 130 °С степень набухания всех вторичных ПЭ существенно увеличивается; 3) наибольшая степень набухания вторичных ПЭ наблюдается в среде ароматических и нафтеновых углеводородов; 4)

происходит смещение температуры кристаллизации в сторону более низких температур из-за сорбции молекул растворителя молекулами ПЭ (рисунок 4.1).

В работе методом термогравиметрического анализа определена удерживающая способность вторичных полиэтиленов (рисунок 4.4).

Замечено, что вторичные ПЭ в ксилоле сильно набухают, однако после высушивания в течение суток, ксилол в ПЭ не обнаруживается. Удерживающая способность по отношению к декалину – максимальная, по отношению к о-ксилолу – минимальная. По-видимому, в среде насыщенных УВ происходит внутрискруктурное, а в среде ароматических УВ – межструктурное набухание ПЭ.

Таким образом, показано, что вторичные ПЭ, представляющие собой смесь ПЭВП, ЛПЭНП и ПЭНП, в УВ растворителях формируют отдельные фазы, образованные молекулами линейного и разветвленного строения.

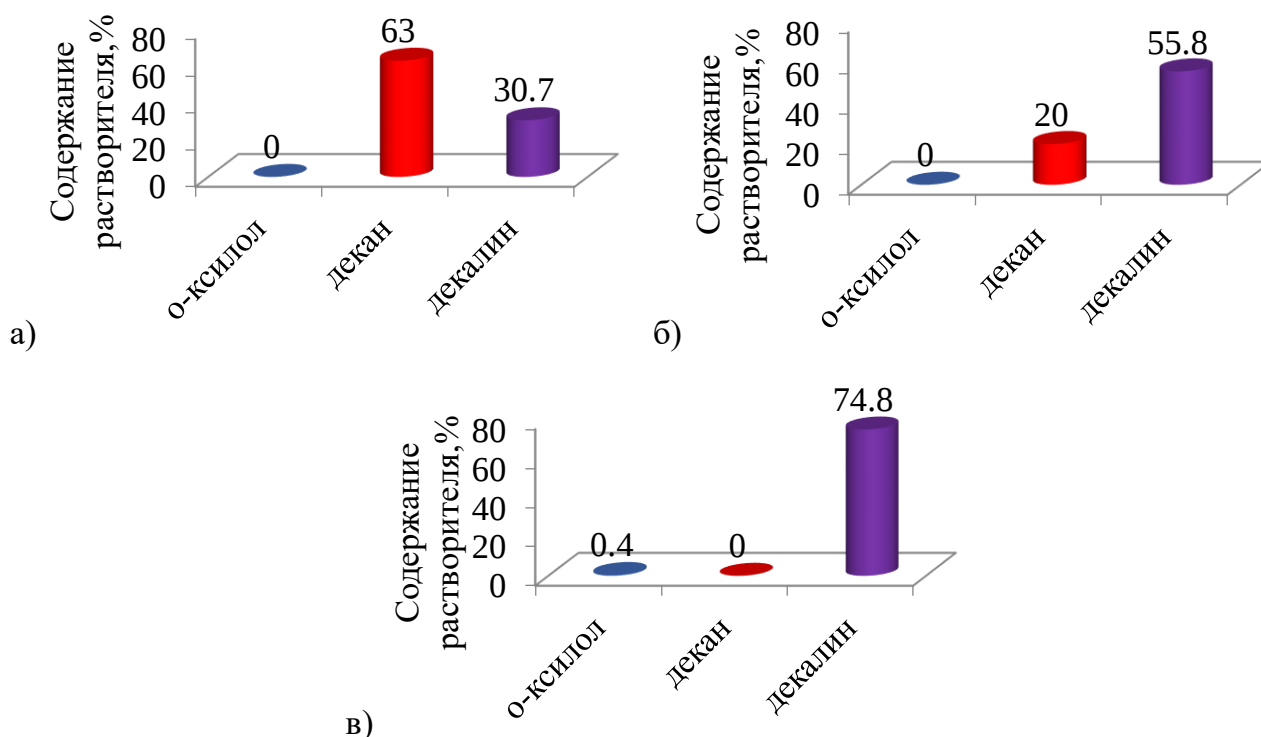


Рисунок 4.4 – Удерживающая способность вторичных полиэтиленов: ПЭВП (а), ЛПЭНП (б) и ПЭНП (в) в растворителях

Было изучено поведение вторичных ПЭ в среде индивидуальных углеводородов, представляющих собой классы алканов, нафтеновых, и ароматических углеводородов [163].

Таким образом, установлено, что:

- степень набухания практически не зависит от структуры полиэтилена;
- при повышении температуры до 130 °С степень набухания всех вторичных полиэтиленов существенно увеличивается;
- наибольшая степень набухания полиэтиленов наблюдается в среде ароматических и нафтяных углеводородов;
 - сорбция молекул растворителя молекулами ПЭ приводит к смещению температуры кристаллизации в сторону более низких температур.

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что в среде нафтяных УВ происходит существенная структурная реорганизация ПЭ. Это свидетельствует о его высокой совместимости с нафтяными УВ по сравнению с другими классами углеводородных соединений.

Следующим этапом было изучение совместимости ПЭ со средами, моделирующими дисперсионную среду битума, основным компонентом которой являются масла.

4.2 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с минеральными маслами различного состава

4.2.1 Характеристика минеральных масел

В рамках исследования для приготовления модельных битумов были выбраны минеральные масла: индустриальное масло марки И-40А (далее Масло 1) и масло гидрокрекинга марки ГК (далее Масло 2).

Выбранные в работе минеральные масла существенно отличаются по составу и плотности (таблица 4.2). Масло 1 содержит практически равное количество ПНУ и ароматических углеводородов. В то же время, Масло 2 преимущественно представлено ПНУ. Следует отметить, что в составе обоих масел алканы нормального строения и высокомолекулярные парафиновые углеводороды практически отсутствуют. Компонентный состав масел приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Физико-химические свойства масел

Образец	Содержание, % масс		
Масло	Парафинонафтеновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Плотность, кг/м ³
Масло 1	45	55	921
Масло 2	88	12	859

По данным ИК-спектроскопии установлен структурно-групповой состав Масла1 и Масла2, данные масла значительно отличаются по структурно-групповому составу (таблица 4.3), а именно по показателям алифатичности (для Масла 1 алифатичность равна 4,2, а для Масла 2 алифатичность составляет 14,3) и разветвленности (для Масла 1 разветвленность равна 2,2, для Масла2 данный показатель вдвое больше). Структурно-групповой состав приведен в таблице 4.3. ИК-спектры Масла 1 и Масла 2 представлены на рисунке 4.5.

Таблица 4.3 – Структурно групповой состав масел

Образец	Содержание структурных групп относительно C=C (аром)				А (CH ₂ + CH ₃)	R (CH ₂ / CH ₃)	О (CO+ SO)
	CH ₂	CH ₃	CO	SO			
Масло 1	1,31	2,86	0,49	0,95	4,17	2,18	1,44
Масло 2	2,66	11,62	0	1,24	14,28	4,38	1,24

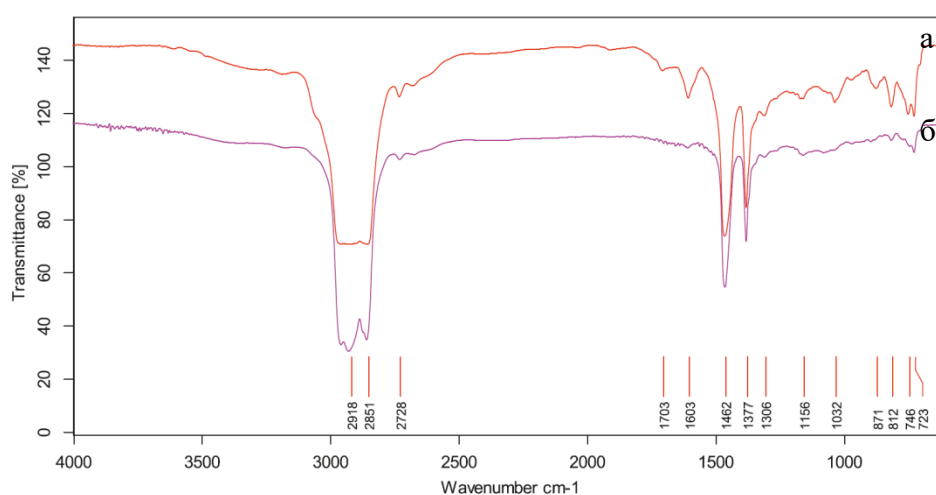


Рисунок 4.5 – ИК-спектры масел: а) Масло 1, б) Масло 2

Таким образом, показано, что выбранные масла значительно отличаются по

составу. Масло 1 содержит примерно равное количество ПНУ и ароматических углеводородов, Масло 2 содержит повышенное содержание ПНУ. Показано, что масла также отличаются по плотности.

4.2.2 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с Маслом 1 с равным содержанием парафинонафтяных и ароматических углеводородов в составе

Для изучения совместимости вторичных полиэтиленов с ПНУ и ароматическими углеводородами также были приготовлены смеси «масло + вторичный ПЭ».

Смешение масла и ПЭ при температурах 180 °С приводит к образованию коллоидной смеси «масло+ вторичный ПЭ». ПЭ ограниченно набухает в масляных компонентах, что сопровождается увеличением его массы и изменением структуры. Визуально смесь «масло + вторичный ПЭ» имеет гелеобразную структуру, и состоит из двух фаз: первая – это раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, а вторая – это раствор полимера в жидкости [153]. Внешний вид смесей «масло1 + вторичный ПЭ» приведен на рисунке 4.6.



Масло 1+ ПЭВП



Масло 1+ ЛПЭНП



Масло 1+ ПЭНП

Рисунок 4.6 – Внешний вид смесей «Масло 1+ вторичный полиэтилен»

Определена степень набухания вторичных ПЭ как при 25 °С, так и при 150 °С в среде углеводородных компонентов. Данные степени набухания вторичных ПЭ приведены в таблице 4.4.

Степень набухания вторичного ПЭВП в Масле 1 составляет 1,25, а ЛПЭНП и ПЭНП – порядка 2,3 и 1,9, т.е. за счет сорбции масляных компонентов масса ПЭВП увеличивается в 2 раза, а ЛПЭНП и ПЭНП – более чем в 3 раза (для ПЭВП масса увеличивается с 200 мг до 460 мг, для ЛПЭНП и ПЭВП до 665 и 586 мг соответственно). ЛПЭНП характеризуется наибольшей степенью набухания в Масле 1, ПЭВП – наименьшей. Более высокая степень набухания ЛПЭНП по сравнению с ПЭНП

обусловлена особенностями структуры кристаллической и аморфной фаз, позволяющими осуществлять как внутримолекулярное, так и межмолекулярное захватывание компонентов масел. Таким образом, показано, что сорбция масла во вторичных ПЭ увеличивается при уменьшении доли в них кристаллической фазы.

Для изучения поведения вторичных полиэтиленов в условиях, приближенных к технологическим режимам приготовления БПВ (отличных от стационарных), разработана методика определения степени набухания ПЭ в условиях интенсивного перемешивания ($\alpha_{\text{нп}}$, таблица 4.4), который состоит из двух этапов. На первом этапе происходит приготовление смесей «масло + вторичный ПЭ» (методика приготовления смесей приведена в главе 2). Второй этап представляет собой извлечение полимерной фазы через сутки после приготовления смеси. Степень набухания $\alpha_{\text{нп}}$ также рассчитывали по формуле (1). В условиях интенсивного перемешивания степень набухания ЛПЭНП и ПЭНП в Масле 1 и в Масле 2 также выше по сравнению с ПЭВП.

Таблица 4.4 – Сорбционные свойства вторичных полиэтиленов при 25 и 150 °С

Образец ПЭ	Степень набухания при 25 °С в статических условиях, $\alpha_{\text{н0}}$	Степень набухания при 150 °С в статических условиях, $\alpha_{\text{н1}}$	Степень набухания при 150 °С в условиях интенсивного перемешивания, $\alpha_{\text{нп}}$
ПЭВП	0,001	1,25	1,0
ЛПЭНП	0,029	2,24	2,3
ПЭНП	0,054	1,87	2,3

На рисунке 4.7 и 4.8 приведены результаты изучения термического поведения смесей «Масло 1 + вторичный ПЭ» методами вискозиметрии и калориметрии.

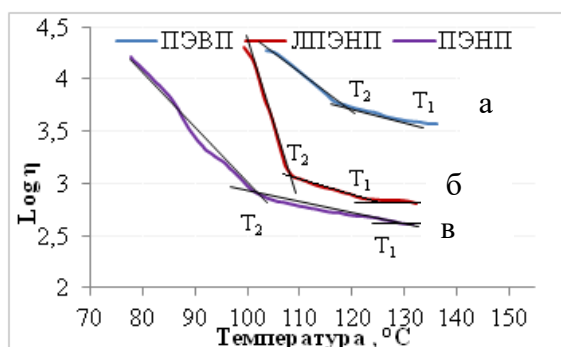


Рисунок 4.7 – Вязкостно-температурные зависимости смесей «Масло 1 + вторичный полиэтилен»: а) ПЭВП, б) ЛПЭНП, в) ПЭНП

Вязкостно-температурные зависимости смесей «Масло 1 + вторичный ПЭ» представлены на рисунке 4.7. На вязкостно-температурных зависимостях выделяются участки, которые отличаются по значениям энергии активации вязкого течения (таблица 4.5). Энергия активации, в свою очередь, зависит от структуры вторичного полиэтилена в растворе. Изменение энергии активации позволяет фиксировать перестройку структуры полимера, например при образовании сплошной сетки или гелеобразовании. При температурах выше T_1 (выше 132 °С) значения энергии активации вязкого течения образцов с ЛПЭНП и ПЭНП совпадают, а образца с ПЭВП лишь незначительно превышает значение энергии активации вязкого течения чистого Масла 1 (12 кДж/моль). При температурах $T_1 - T_2$ начинается формирование структуры полимера в растворе, обусловленное образованием зародышей кристаллов. При этом энергия активации увеличивается в 3 – 4 раза. При температурах выше T_2 (102 – 116 °С) происходит резкое увеличение энергии активации вязкого течения до значений 117 – 393 кДж/моль. Увеличение значений энергии активации свидетельствует об образовании в растворе упорядоченной прочной структуры. Чем выше значение энергии активации, тем выше прочность образованной полимерной структуры.

Таблица 4.5 – Температуры фазовых переходов и энергии активации вязкого течения смесей «Масло 1 + вторичный полиэтилен»

Образец ПЭ	T_1 , °С	T_2 , °С	$E_{\text{акт}} (>T_1)$, кДж/моль	$E_{\text{акт}} (T_1-T_2)$, кДж/моль	$E_{\text{акт}} (<T_2)$, кДж/моль
ПЭВП	133	116	17,0	33,8	116,9
ЛПЭНП	132	109	11,3	43,0	392,5
ПЭНП	133	102	12,2	26,7	144,2

Примечание. T_1 и T_2 – температуры фазовых переходов, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации вязкого течения.

Образование кристаллической структуры вторичных ПЭ подтверждено методом калориметрии. Кривые теплового потока системы «Масло1 + вторичный ПЭ» изображены на рисунке 4.8.

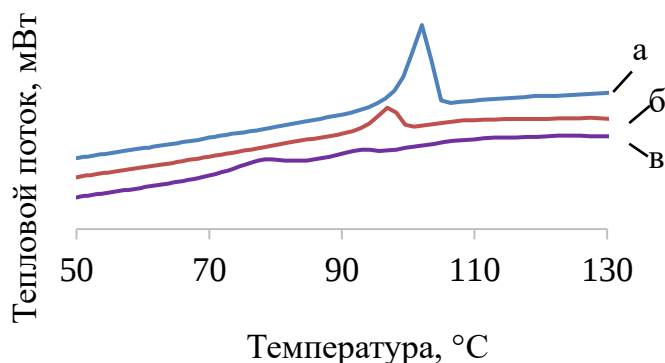


Рисунок 4.8 – Кривые теплового потока смеси «Масло 1 + вторичный полиэтилен»:

а) ПЭВП, б) ЛПЭНП, в) ПЭНП

На кривых теплового потока образца с ПЭВП регистрируется один экзотермический эффект кристаллизации с максимумом при 102 °C. На кривых теплового потока образцов с ЛПЭНП и ПЭНП фиксируется два экзотермических эффекта различной интенсивности: 1 эффект низкой интенсивности при температурах 109 и 93 °C, 2 эффект – при температурах 97 и 78 °C, соответственно. Наблюдается смещение максимума температуры кристаллизации в сторону более низких температур по сравнению с максимумом кристаллизации исходных ПЭ на 13 - 14 °C для образцов с ПЭВП и ЛПЭНП, и на 21 °C – для образца с ПЭНП. Сдвиг температуры кристаллизации в сторону более низких температур связан с повышением дефектности кристаллов за счет сорбции полиэтиленом масляных компонентов. Повышение дефектности кристаллитов отражается также в снижении степени кристалличности ПЭ в системе «масло + вторичный ПЭ». Замечено, что степень снижения доли кристаллической фазы ПЭ в смеси увеличивается при переходе от линейной к разветвленной структуре макромолекул. Так, в случае образца с ПЭВП, содержащего преимущественно линейные макромолекулы ПЭВП, степень кристалличности по сравнению с исходным ПЭ снижается всего на 2,4%, а в случае в случае обр. с ПЭНП, имеющего разветвленную структуру, – на 13,2 %. Таким образом, при набухании ПЭ с линейной структурой макромолекул, и, следовательно, более совершенными кристаллитами, масляные компоненты проникают между элементами структуры ПЭ, вызывая, так называемое, межструктурное набухание, а в случае более разветвленных макромолекул – проникают внутрь структур, раздвигая их и повышая степень их дефектности (внутриструктурное набухание). Термодинамические характеристики процесса кристаллизации вторичных

ПЭ в смеси «Масло 1 + вторичный ПЭ» приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Термодинамические характеристики процесса кристаллизации вторичных полиэтиленов в смеси «Масло1+ вторичный полиэтилен»

Смесь	Эффекты	$T_{н.кр.}, ^\circ C$	$T_{кр.}, ^\circ C$	$\Delta H, Дж/г$	$\chi_k, \%$
Масло 1 + ПЭВП		104,6	102,2	-12,9	68,0
Масло 1 + ЛПЭНП	1 эффект	118,2	108,6	-0,9	24,7
	2 эффект	99,8	97,0	-3,8	
Масло 1 + ПЭНП	1 эффект	96,3	92,8	-0,8	15,0
	2 эффект	83,6	78,0	-2,7	

Примечание. $T_{н.кр.}$ - температура начала кристаллизации, $T_{кр.}$ - температура кристаллизации, ΔH – энтальпия кристаллизации, χ_k – степень кристалличности

Для полученных смесей была определена стабильность при высокотемпературном хранении. Оценку стабильности проводили весовым методом. Для данных смесей была рассчитана степень сегрегации ПЭ по формуле 2.2:

$$R_d = \left| \frac{P_1 - P_2}{(P_1 + P_2)/2} \right| \times 100\%, \quad (2.2)$$

в качестве P_1 и P_2 содержание ПЭ в верхнем и нижнем слоях соответственно при определении стабильности БПВ весовым методом. Значения степени сегрегации ПЭ в смесях «Масло 1 + вторичный ПЭ» приведены на рисунке 4.9.

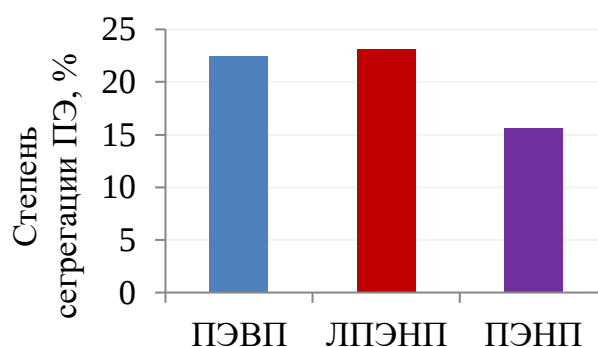


Рисунок 4.9 – Стабильность смесей «Масло 1 + вторичный полиэтилен»

Было установлено, что смеси с маслом с равным содержанием ПНУ и ароматических углеводородов не расслаиваются при высокотемпературном длительном хранении. Степень сегрегации ПЭ для смесей с ПЭВП и ЛПЭНП с равным содержанием ПНУ и ароматических углеводородов составила менее 25 % и практически одинакова. Степень сегрегации ПЭ в смеси с ПЭНП составляет 15% [163].

Таким образом, было установлено, что в среде с практически равным содержанием ПНУ и ароматических углеводородов ПЭ также обладают высокими сорбционными свойствами. Наиболее высокое значение степени набухания наблюдается у ЛПЭНП. Установлено, что смеси с практически равным содержанием ПНУ и ароматических углеводородов также имеют степени сегрегации ПЭ менее 25%, что говорит об их стабильности при высокотемпературном хранении [164, 165, 166].

4.2.3 Изучение совместимости вторичных полиэтиленов с Маслом 2 с преобладанием парафинонафтовых углеводородов в составе

Смеси «Масло 2+вторичный ПЭ» готовили по той же процедуре, что и смеси с Маслом 1 (раздел 2.1.4). Внешний вид смесей «Масло 2+вторичный ПЭ» приведен на рисунке 4.10.



Масло 2+ ПЭВП



Масло 2 + ЛПЭНП



Масло 2 + ПЭНП

Рисунок 4.10 – Внешний вид смесей «Масло 2+ вторичный полиэтилен»

Оценено изменение степени набухания вторичных ПЭ при увеличении ПНУ в масле (таблица 4.7). Определено, что при повышении содержания в смеси ПНУ приводит к увеличению сорбции вторичными ПЭ. Также как и в смесях «Масло 1+ вторичный полиэтилен» высокие значения степени набухания показали ЛПЭНП и ПЭНП. Наиболее выражена степень набухания у ЛПЭНП, она составляет 3,2. Более низкие значения степени набухания ($\alpha_{\text{НП}}$) в Масле 2, скорее всего, свидетельствуют о том, что в условиях приготовления БПВ происходит не только набухание ПЭ, но и его частичное растворение.

Таблица 4.7 – Сорбционные свойства вторичных полиэтиленов

Образец ПЭ	Степень набухания при 25 °С в статических условиях, $\alpha_{н0}$	Степень набухания при 150 °С в статических условиях, $\alpha_{н1}$	Степень набухания при 150 °С в условиях интенсивного перемешивания, $\alpha_{нП}$
ПЭВП	0,03	1,96	0,70
ЛПЭНП	0,47	3,19	1,10
ПЭНП	0,25	2,7	1,00

Термическое поведение смесей «Масло 2 + вторичный ПЭ» исследовано методами вискозиметрии и калориметрии. Вязкостно-температурный зависимости изображены на рисунке 4.11, кривые теплового потока изображены на рисунке 4.12, температуры фазовых переходов приведены в таблице 4.8.

На вязкостно-температурных зависимостях для ПЭВП можно выделить 2 участка. Выше температуры T_1 (118 °С) смесь с ПЭ находится еще в гелеобразном состоянии. Ниже температуры T_1 начинается зародышеобразование кристаллов и сам процесс кристаллизации. При этом энергия активации увеличивается от 17,8 до 166 кДж/моль. Для смеси с ПЭНП температура начала кристаллизации составляет 85 °С, при этом энергия активации увеличивается до 111,4 кДж/моль. В случае смеси с ЛПЭНП на вязкостно-температурной зависимости (рис. 4.11б) можно выделить 3 участка с различными энергиями активации. При температуре ниже 93 °С энергия активации увеличивается до 581 кДж/моль, что говорит об образовании самой прочной объемной полимерной структуре. Данная смесь является самой прочной по сравнению с смесью «Масло 1 + вторичный ЛПЭНП», в котором энергия активации составляла более 380 кДж/моль. Также на вязкостно-температурной зависимости для образца с ЛПЭНП в интервале температур 93-107 °С фиксируются множественные наложенные эффекты, свидетельствующие о перестройке структуры смеси.

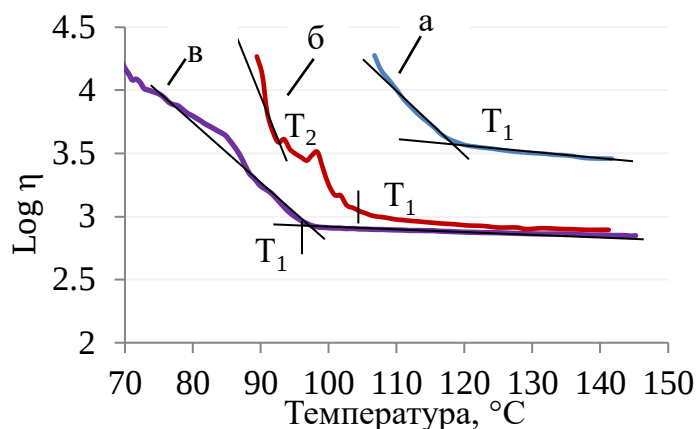


Рисунок 4.11 – Вязкостно-температурные зависимости смесей «Масло 2 + вторичный полиэтилен»: а) ПЭВП, б) ЛПЭНП, в) ПЭНП

Таблица 4.8 – Температуры фазовых переходов и энергии активации вязкого течения смеси «Масло 2+ вторичный полиэтилен»

Образец ПЭ	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{акт}} (>T_1),$ кДж/моль	$E_{\text{акт}} (T_1-T_2),$ кДж/моль	$E_{\text{акт}} (<T_2),$ кДж/моль
ПЭВП	118	—	17,8	166,0	—
ЛПЭНП	107	93	9,0	129,3	581,2
ПЭНП	85	—	4,2	111,4	—

В ходе анализа кривых теплового потока смесей «Масло 2 + вторичный ПЭ» было установлено, что образцы с ПЭВП и ЛПЭНП демонстрируют один экзотермический эффект кристаллизации, пик которого приходится на 98 °С и 94 °С соответственно (рисунок 4.12, таблица 4.9). Для образца с ПЭНП на кривой теплового потока наблюдается два экзотермических пика кристаллизации при 90 °С и 73 °С. Максимум температуры кристаллизации в образцах с ПЭВП и ЛПЭНП смещен в сторону более низких температур по сравнению с исходными ПЭ на 17-18 °С, а образца с ПЭНП на 25 °С.

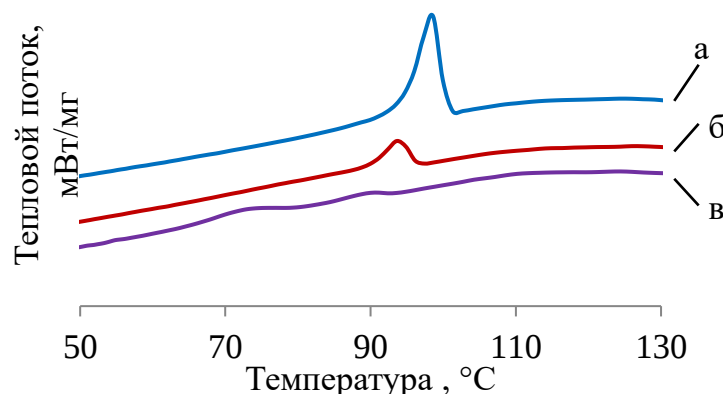


Рисунок 4.12 – Кривые теплового потока смеси «Масло 2 + вторичный полиэтилен»:

а) ПЭВП, б) ЛПЭНП, в) ПЭНП

Увеличение содержания ПНУ от 45 до 88% в масле приводит к смещению температур кристаллизации и прочности полимерной структуры. Термодинамические характеристики процесса кристаллизации приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Термодинамические характеристики процесса кристаллизации вторичных ПЭ в смеси «Масло 2 + вторичный полиэтилен»

Смесь	Эффекты	$T_{н.кр.}, ^\circ C$	$T_{кр.}, ^\circ C$	$\Delta H, Дж/г$	$\chi_k, \%$
Масло2 + ПЭВП	–	100,6	98,4	-13,8	72,6
Масло2 + ЛПЭНП	–	96,6	93,8	-4,5	23,7
Масло2 + ПЭНП	1 эффект	93,1	89,6	-0,7	13,8
	2 эффект	79,5	72,8	-2,5	

*Примечание. $T_{н.кр.}$ - температура начала кристаллизации, $T_{кр.}$ - температура кристаллизации, ΔH – энтальпия кристаллизации, χ_k – степень кристалличности

В смеси с ПЭВП степень кристалличности повышается до 72%. В случае ЛПЭНП и ПЭНП степень кристалличности практически не меняется в сравнении со смесями «Масло 1+ вторичный ПЭ». В сравнении с исходными ПЭ степень кристалличности для ЛПЭНП и ПЭНП снижается на 11 и 15% соответственно.

Для смесей с маслом с повышенным содержанием ПНУ также рассчитана степень сегрегации ПЭ (рисунок 4.13). Определено, что данные смеси более стабильные, чем смеси с равным содержанием ПНУ и ароматических углеводородов, степень сегрегации ПЭ менее 20%. Наиболее стабильными себя показали смеси с ПЭВП и ПЭНП со степенью сегрегации ПЭ 8,5 и 10,6% соответственно.

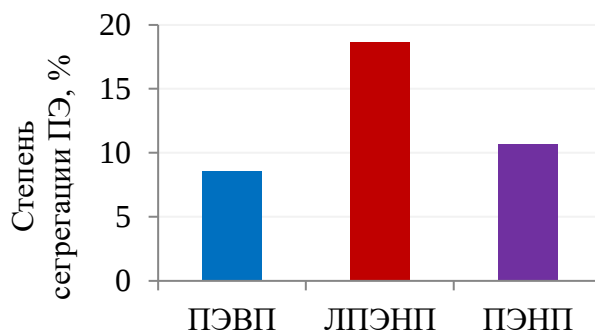


Рисунок 4.13 – Стабильность смесей «Масло 2 + вторичный полиэтилен»

Таким образом, показано, что степень набухания вторичных полиэтиленов зависит от состава окружающей среды, структуры полиэтилена и условий приготовления. Установлено, что при интенсивном перемешивании в масле, обогащенном ПНУ, происходит не только набухание ПЭ, но и его частичное растворение. Замечено, что чем выше степень набухания полиэтилена, тем выше степень сегрегации смеси, что связано с обеднением углеводородной среды легкими компонентами и увеличением различия в плотностях между набухшим полиэтиленом и модельной битумной средой.

По данным калориметрии установлено, что в смесях «Масло + вторичный ПЭ», приготовленных в статических условиях и при интенсивном перемешивании, структура ПЭВП с молекулами низкой разветвленности, полностью восстанавливается, структура ЛПЭНП, имеющего среднюю разветвленность молекул, восстанавливается частично, а структура ПЭНП, имеющего молекулы высокой разветвленности, практически полностью аморфизуется [167].

4.3 Изучение влияния смолистоасфальтовых компонентов на седиментационную стабильность битумполимерных вяжущих

Изучено влияние смолистоасфальтовых компонентов (САК) в смеси ПЭ с маслом на совместимость и стабильность модельных БПВ. Для данного исследования было выбрано Масло 1, как имеющего более приближенный состав к реальным битумам. В качестве модификатора был выбран ЛПЭНП, поскольку показал высокие значения степени набухания в минеральных маслах, а также высокую стабильность при высокотемпературном хранении.

Были приготовлены модельные битумы (МБ) на основе Масла 1 с различным содержанием смол (5 и 35 масс. %) или асфальтенов (5, 10 и 20 масс. %) (таблица 4.10). Модельные битумы были модифицированы ЛПЭНП в количестве 7 масс. %.

Таблица 4.10 – Компонентный состав модельных битумов

Модельный битум	Содержание компонентов, масс. %			
	Парафинонафтовые углеводороды	Ароматические углеводороды	Смолы	Асфальтены
МБ1	45	55	0	0
МБ2	43	52	5	0
МБ3	29	36	35	0
МБ4	43	52	0	5
МБ5	40	50	0	10
МБ6	36	44	0	20

Сорбционные свойства характеризовались весовым методом посредством определения степени набухания ЛПЭНП в компонентах МБ. Данные приведены в таблице 4.11. При смешении модельного битума и ЛПЭНП при температурах 150 °С ЛПЭНП ограниченно набухает, что сопровождается увеличением его массы и изменением структуры. В МБ, содержащих САК (МБ2–МБ6), степень набухания полиэтилена, определенная по общепринятой методике, выше ($\alpha_{н1} = 2,6–3,8$), чем в МБ1 ($\alpha_{н1} = 2,2$), при этом концентрация САВ не влияет на величину данного параметра. Известно, что набухание сопровождается также перераспределением компонентов битума. В связи с этим, повышенные значения $\alpha_{н1}$ могут быть связаны с адсорбцией смол и асфальтенов на поверхности полимерной фазы, а не их проникновением во внутреннюю структуру.

Таблица 4.11 – Сорбционные свойства вторичного ЛПЭНП по отношению к компонентам модельных битумов

Образец	Степень набухания ПЭ в статических условиях, $\alpha_{н1}$	Степень набухания ПЭ в условиях интенсивного перемешивания, $\alpha_{нП}$
МБ1 +ЛПЭНП	2,2	2,3
МБ2 +ЛПЭНП	2,6	0,4

Продолжение таблицы 4.11

МБ3 +ЛПЭНП	2,8	1,2
МБ4 +ЛПЭНП	3,8	0,5
МБ5 +ЛПЭНП	3,8	0,5
МБ6 +ЛПЭНП	3,8	0,2

Для того, чтобы подтвердить данное предположение, определена степень набухания полимера путем его выделения непосредственно из смеси ($\alpha_{\text{нп}}$), которая позволяет оценить количество битумных компонентов, удерживаемых во внутренней структуре полиэтилена. Показано, что для смесей, содержащих САК в ней, несмотря на высокие значения степени набухания, определенные по общепринятой методике, во внутренней структуре удерживается, значительно меньше битумных компонентов ($\alpha_{\text{нп}} = 0,4\text{--}1,2$), чем в полимерной фазе, выделенной из углеводородных смесей ($\alpha_{\text{нп}} = 2,3$).

Таким образом, показано, что в МБ, содержащих САК, происходит в большей степени их адсорбция на поверхности полимерной фазы, что препятствует проникновению битумных компонентов во внутреннюю структуру полиэтилена [169]. Эти выводы также подтверждаются данными калориметрии (рисунок 4.14).

Для характеристики структуры смесей «МБ+ЛПЭНП» использовались методы калориметрии и вискозиметрии. Первый позволяет оценивать степень совместимости полимера и битума [170], второй – отследить структурные изменения системы и их энергетические параметры [171]. Кривые теплового потока приведены на рисунке 4.14. На кривых теплового потока смесей «МБ+ЛПЭНП» (рисунок 4.14) фиксируются экзотермические эффекты кристаллизации ПЭ. Температуры начала кристаллизации ЛПЭНП в смесях смещены в сторону более низких температур по сравнению с температурой начала кристаллизации исходного ЛПЭНП на $14\text{--}18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 4.12). Смещение температуры кристаллизации в сторону более низких температур обусловлено частичным растворением компонентов МБ в полимерной фазе. Величина смещения температуры начала кристаллизации в углеводородных средах зависит от состава. С увеличением содержания САК в МБ величина смещения температуры начала кристаллизации становится меньше ($14\text{--}15\text{ }^{\circ}\text{C}$), что согласуется с полученными ранее данными о том, что присутствие смол и асфальтенов ограничивает проникновение битумных компонентов в полимерную фазу.

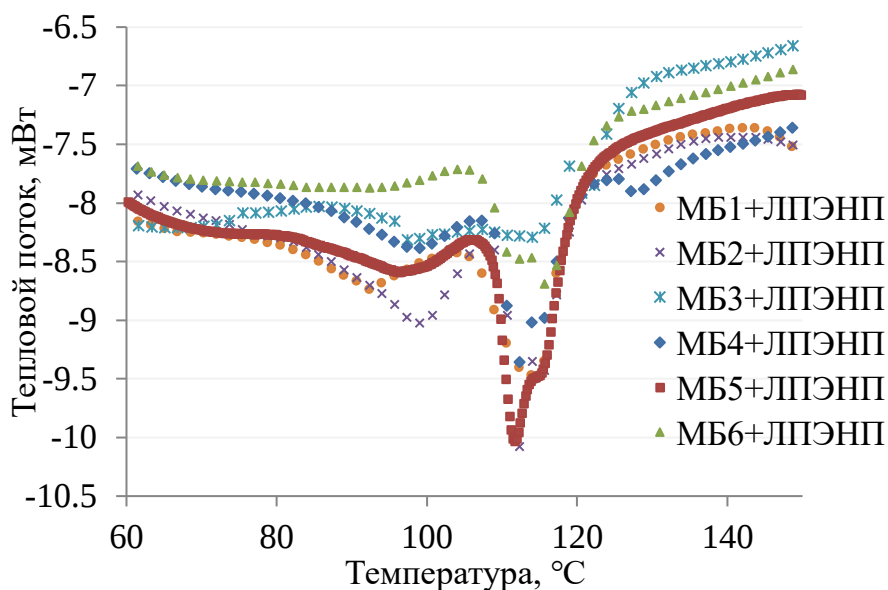


Рисунок 4.14 – Кривые теплового потока смеси «Модельный битум + ЛПЭНП»

Таблица 4.12 – Термодинамические характеристики процесса кристаллизации ЛПЭНП в среде модельных битумов

Образец	$T_{н.кр}$, °C	$T_{кр}$, °C	ΔH , Дж/г	χ_k , %
Исходный ЛПЭНП	117,9	111,6	-92,6	31,6
МБ1 + ЛПЭНП	99,8	97,0	-4,7	22,9
МБ2 + ЛПЭНП	100,2	97,6	-4,4	21,5
МБ3 + ЛПЭНП	103,5	101,0	-3,0	14,6
МБ4 + ЛПЭНП	99,6	96,97	-3,3	16,1
МБ5 + ЛПЭНП	99,5	96,9	-3,7	18,0
МБ6 + ЛПЭНП	102,3	98,9	-2,8	13,7

Примечание. ΔH – энтальпия кристаллизации, χ_k – степень кристалличности

Частичное растворение и адсорбция компонентов МБ в ПЭ приводит также к снижению его степени кристалличности в смеси, по сравнению с исходным полимером. Из литературы известно [158], что присутствие даже небольшого количества растворителя в ПЭ при его кристаллизации замедляет процесс распрямления цепей, и, следовательно, уменьшает совершенство образующихся кристаллитов. В модельных средах, содержащих только углеводородные компоненты и небольшое количество смол (5 масс. %) с вязкостью порядка 370 мПа*с, степень кристалличности снижается примерно на 40%. При увеличении содержания смол (35 % масс.) или асфальтенов (до 20 % масс.) в МБ, одновременно с увеличением вязкости до 900-1780 мПа*с, происходит большее снижение кристалличности (на 75–130 %). Таким образом, при увеличении вязкости среды в большей степени замедляется процесс распрямления

молекул ПЭ и происходит более существенное снижение кристалличности, т.е. аморфизация ПЭ.

При исследовании вязкостно-температурных зависимостей смесей на основе МБ определялись температура фазового перехода из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние (температура структурообразования) и количество энергии, затраченной на данный процесс (разница между энергиями активации вязкого течения до и после фазового перехода). Известно, что процесс структурообразования протекает в результате кристаллизации ПЭ [172] и формирования надмолекулярных образований с компонентами МБ (для МБ, содержащих САК) при снижении температуры [173]. Вязкостно-температурные зависимости смесей на основе МБ1-МБ6 приведены на рисунке 4.15. Данные температур фазового перехода приведены в таблице 4.13.

Для смесей на основе МБ1 анализ вязкостно-температурных зависимостях (рисунок 4.15, таблица 4.13) при 107 °С выявил резкое изменение наклона кривой. Энергия активации вязкого течения увеличивается с 32 до 402 кДж/моль. При температурах выше температуры фазового перехода энергии активации вязкого течения смесей с ПЭ практически соответствует значениям данного параметра чистого масла (12 кДж/моль). Такое стремительное повышение вязкости и энергии активации при охлаждении ниже температуры фазового перехода объясняется формированием в системе устойчивой полимерной сетки. Согласно калориметрическим данным, структура этой сетки образуется благодаря кристаллизации полимера в масляной среде, а также за счет частичного перехода полимерных цепей в аморфную фазу.

В смесях на основе МБ2 и МБ3, содержащих смолы (рисунок 4.15а), происходит, во-первых, смещение температуры структурообразования в сторону более высоких температур (118 и 124 °С), во-вторых, значительное снижение энергии активации в области температур ниже температуры фазового перехода (до 108 и 143 кДж/моль). В смесях на основе МБ4–МБ6 (рисунок 4.15б), содержащих асфальтены, характерная граница структурного перехода проявляется как «размытая» область. Постепенное изменение наклона зависимости вязкости от температуры оказывает на «размытую» границу фазовых состояний. Кроме того, при высоком содержании асфальтенов уменьшается разрыв в энергии активации вязкого течения до и после перехода. Это указывает на более мягкое и менее резкое изменение структуры в системе.

Таким образом, присутствие смол и, в большей степени, асфальтенов затрудняет

кристаллизацию полиэтилена в МБ, что, как следствие, приводит к снижению прочности полимерной сетки.

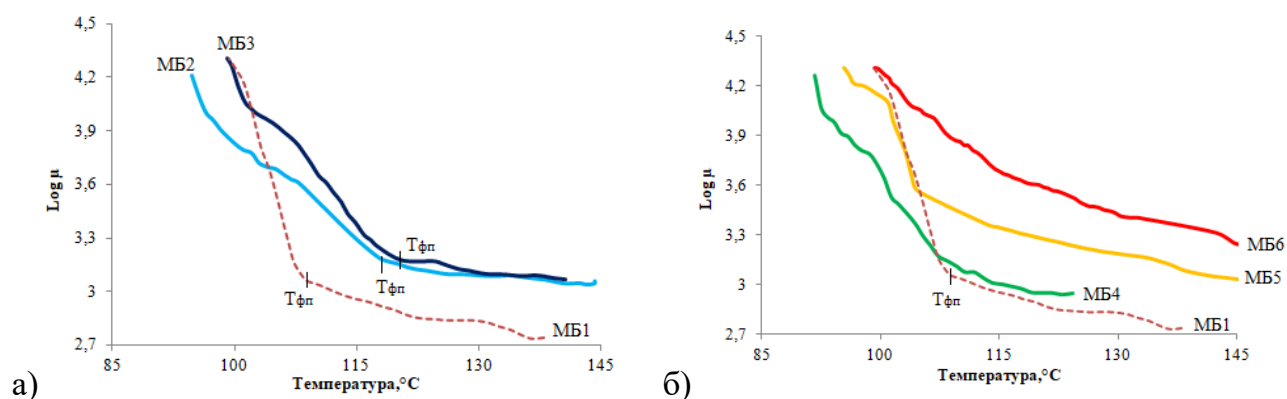


Рис. 4.15 – Вязкостно-температурная зависимость смесей «МБ+ЛПЭНП»:

а) МБ1, МБ2, МБ3; б) МБ1, МБ4, МБ5, МБ6

Таблица 4.13 – Температуры перестройки структуры и энергии активации вязкого течения смеси «МБ + ЛПЭНП»

Образец	$T_{ф.п.}, ^\circ\text{C}$	$E_{акт} (>T_{ф.п.}), \text{кДж/моль}$	$E_{акт} (<T_{ф.п.}), \text{кДж/моль}$
МБ1 + ЛПЭНП	107	31,9	401,5
МБ2 + ЛПЭНП	118	14,5	107,9
МБ3 + ЛПЭНП	124	20,8	143,4
МБ4 + ЛПЭНП	~113	38,8	175,5
МБ5 + ЛПЭНП	~116	33,8	147,3
МБ6 + ЛПЭНП	~119	51,7	103,3

Примечание. $T_{ф.п.}$ - температура фазового перехода, $E_{акт}$ – энергия активации.

Определена стабильность смесей «МБ + ЛПЭНП» при высокотемпературном хранении и рассчитана степень сегрегации ПЭ и асфальтенов по формуле 2 (таблица 4.14). Определено, что при повышении содержания смол от 5 до 35 масс. % степень сегрегации ПЭ практически не меняется, расслаивания при хранении не происходит. При увеличении в МБ содержания асфальтенов с 5 до 10 масс. % происходит резкое увеличение степени сегрегации ПЭ с 16 до 145%. Одновременно с этим наблюдается процесс осаждения асфальтенов, приводящий к увеличению их содержания в нижнем слое. Степень сегрегации асфальтенов в данном концентрационном интервале увеличивается от 25 до 172%. При увеличении содержания асфальтенов до 20 масс % наблюдается полное расслаивание модифицированного МБ с повышением степени сегрегации ПЭ до 200 % и практически полным осаждением асфальтенов (степень

сегрегации асфальтенов 187 %).

Таблица 4.14 – Степень сегрегации полиэтиленов и асфальтенов в смесях «МБ +ЛПЭНП»

Образец	Степень сегрегации полиэтиленов, %	Степень сегрегации асфальтенов, %
МБ1 + ЛПЭНП	43,9	–
МБ2 + ЛПЭНП	33,9	–
МБ3 + ЛПЭНП	35,7	–
МБ4 + ЛПЭНП	15,8	25,1
МБ5 + ЛПЭНП	144,9	172,2
МБ6 + ЛПЭНП	200,0	187,2

Таким образом, показано, что основным дестабилизирующим компонентом в битум-полимерных смесях являются асфальтены. Определена их критическая концентрация: резкое расслоение ПЭ происходит при увеличении содержания асфальтенов от 5 до 10 масс. %. Установлено, что в БПВ наряду с процессами сегрегации ПЭ происходит сегрегации асфальтенов, что может вносить существенную ошибку в методы определения стабильности.

Показано, что введение даже 35 масс. % смол не приводит к значительному снижению стабильности смесей, однако при увеличении содержания асфальтенов более 5 масс. % происходит резкое увеличение степени сегрегации как ПЭ, так и асфальтенов, что говорит о полном расслаивании смеси. Установлено, что именно асфальтены являются основными дестабилизирующими компонентами. Также показано, что смолистоасфальтеновые компоненты в основном адсорбируются на поверхности полиэтилена, затрудняя при этом проникание масляных компонентов в структуру полиэтиленов и снижая их способность к набуханию [169].

Таким образом, для модельных БПВ показано, что ПНУ лучше сорбируются на ПЭ, т.е. установлена большая совместимость ПЭ с ПНУ. При выборе нефтяного битума для получения стабильных БПВ следует ориентироваться на битумы с повышенным содержанием ПНУ.

Показано, что способность ПЭ сорбировать углеводороды определяется наличием в нем аморфной фазы. Показано, что смолы битумов способствуют аморфизации ПЭ и стабильности БПВ.

Установлено, что асфальтены являются основным дестабилизирующим компонентом битумов и способствует повышению сегрегации ПЭ и асфальтенов.

4.4 Изучение влияния отработанного нефтесодержащего сорбента на основе ЛПЭНП на получение битумполимерных вяжущих с улучшенными свойствами

В ходе изучения совместимости вторичных полиэтиленов с масляными компонентами, было замечено, что в среде масляных компонентов ЛПЭНП образует мелкодисперсный порошок, который можно использовать в качестве сорбентов при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Получение сорбента осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит приготовление гомогенной смеси «Масло1+ЛПЭНП». Масло 1 служит в качестве растворителя. Параметры приготовления смеси, следующие: температура 170 °С, время перемешивания 90 мин, скорость перемешивания 1000 об/мин. На втором этапе происходит извлечение Масла 1. Для этого смесь охлаждают до 25 °С. Охлаждение смеси способствует запуску процесса фазового разделения на две фазы, а именно: фаза растворителя и экстрагента, насыщенного растворителем. В качестве экстрагента для удаления Масла 1 был выбран уайт-спирит, из-за своей высокой растворяющей способностью и относительной дешевизной. При недостаточности одного этапа экстракции, данный процесс можно повторить. Наиболее эффективным является проведение экстракции до трех раз.

Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 4.16.

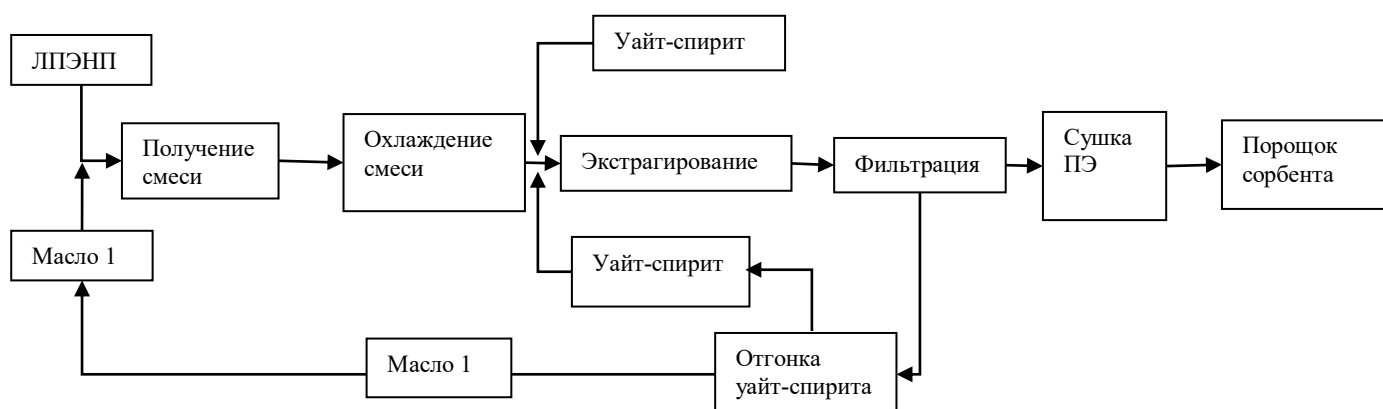


Рисунок 4.16 – Схема процесса получения сорбента

Наиболее подробно условия экстрагирования сорбента с Маслом 1 приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Условия получения сорбента с Маслом 1

Условия экстрагирования	
Кратность процесса	Трехкратное
Соотношение «смесь: экстрагент»	1:5
Скорость, об/мин	1000
Время, мин	30
Температура, °С	25

Установлено, что благодаря высоким сорбционным свойствам (степени набухания) ЛПЭНП обладает повышенной нефтеемкостью (4,94 г/г), что говорит о возможности использования ЛПЭНП в качестве сорбента. Однако отработанные сорбенты также требуют утилизации. В рамках данной работы представлен метод утилизации отработанного сорбента, полученного на основе ЛПЭНП. Для утилизации нефтесодержащего сорбента предлагается его применение в качестве модифицирующей добавки битумного вяжущего. В данной работе отработанный сорбент вводили в битумное вяжущее в количестве 7% по массе, где 2,44% составил вторичный ПЭ, а 4,56% - нефтепродукт.

Готовили БПВ на основе Битума 4. В предварительно нагретый битум до 180°С вводили отработанный нефтесодержащий сорбент. За счет наличия в структуре ПЭ сорбированных нефтепродукты, которые выполняли роль пластификатора, повышается растворимость ЛПЭНП в битуме и достигается равномерное распределение полимера в *БПВ_сорбент*, а также ускорение процесса его приготовления [174].

Характеристики исходного Битума 4 и полученного *БПВ_сорбент* приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Характеристики битума нефтяного кровельного и БПВ

Показатель	Битум 4	<i>БПВ_сорбент</i>
Глубина проникания иглы, 0,1 мм		
- при 25°С	144	60
- при 0°С	90	33
Температура размягчения, °С	46,8	70,6
Температура хрупкости, °С	-24,4	-36,0

Ведение в битум отработанного нефтесодержащего сорбента способствует понижению пенетрации готового продукта (*БПВ_сорбент*) (таблица 4.16). Кроме того,

отмечено в значительной степени расширение температурного диапазона применения материала, его высокотемпературной и низкотемпературной характеристик, а именно по температуре размягчения (на 23,2 °С) и по температуре хрупкости (на 11,6 °С). В результате, общий эксплуатационный интервал увеличился на 35°С.

Для демонстрации потенциала отработанного сорбента в улучшении эксплуатационных характеристик и производстве БПВ марки PG, приведены данные, соответствующие требованиям ГОСТ 58400.1-2019.

Физико-химические показатели качества Битума 4 и *БПВ_сорбент* для определения марок по PG согласно ГОСТ 58400.1-2019 представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Физико-химические показатели качества Битума 4 и *БПВ_сорбент* к маркам битумных вяжущих материалов по ГОСТ 58400.1-2019

			Битум4	ГОСТ 58400.1-2019	БПВ_сорбент	ГОСТ 58400.1-2019
Классификационные характеристики марок	PG	X	52		76	
		Y	-34		-34	
Показатели качества и требования для исходного битумного вяжущего						
Температура вспышки, °С, не ниже			235	230	235	230
Сдвиговая устойчивость (G*/sinδ) не менее 1 кПа, при 10 рад/с, при температуре испытания, °С			56,6	52 58	76,6	76 82
Показатели качества и требования для битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT						
Изменение массы после старения, %, не более			0,01	±1	0,01	±1
Сдвиговая устойчивость (G*/sinδ) не менее 2,2 кПа, при 10 рад/с, при температуре испытания, °С			60,7	58 64	77,5	76 82

Продолжение таблицы 4.17

Показатели качества и требования для битумного вяжущего, состаренного по методу PAV				
Усталостная устойчивость ($G^*/\sin\delta$) не более 5000 кПа, при 10 рад/с, при температуре испытания, °С	1,7	4 1	-1,0	+1,0 -2,0
Низкотемпературная устойчивость: Температура растрескивания, °С, не выше	-39,78	-34 -40	-37,50	-34

Анализ данных таблицы 4.17 демонстрирует переход марки битума PG 52-34 (Битум 4) к марке битума PG 76-34 (*БПВ_сорбент*). Происходит значительное увеличение рабочего температурного интервала битумного вяжущего, модифицированного отработанным нефтесодержащим сорбентом.

Предлагаемый подход к утилизации отработанных нефтесодержащих сорбентов помимо повышения эксплуатационных характеристик БПВ также снижает затраты на его производство и предотвращает негативное воздействие на природу. Это подтверждает целесообразность применения в качестве модификатора битумных вяжущих отработанных сорбентов.

5 ИЗУЧЕНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ТОВАРНЫХ БИТУМОВ

Были приготовлены (при базовых условиях) БПВ на основе четырех товарных битумов (Битум 1, Битум 2, Битум 3 и Битум 4) и вторичных ПЭ различной структуры (ПЭВП, ЛПЭНП, ПЭНП). Оценена седиментационная стабильность БПВ весовым методом и методом калориметрии. Установлено, что все БПВ, приготовленные при базовых условиях, полностью расслаиваются при высокотемпературном хранении (таблица 5.1), независимо от состава битума и структуры полиэтилена.

Поскольку весовой метод является трудоемким и требует большой расход растворителя для определения седиментационной стабильности БПВ нами разработан новый метод. С использованием метода калориметрии разработан экспресс-метод определения стабильности БПВ [175].

Метод калориметрии позволяет оценить содержание полиэтилена в БПВ на основании их значений энтальпий плавления и кристаллизации по формуле (2.3):

$$\omega_{\text{П}} = \frac{\Delta H_{\text{БПВ}}}{\Delta H_{\text{ПЭ}}} \times 100\%, \quad (2.3)$$

где $\omega_{\text{П}}$ – содержание ПЭ в БПВ (масс. %), $\Delta H_{\text{БПВ}}$ – энтальпия плавления или кристаллизации ПЭ в БПВ (Дж/г), $\Delta H_{\text{ПЭ}}$ – энтальпия плавления или кристаллизации ПЭ (Дж/г).

При расчете степени сегрегации по формуле 2.2 в качестве $P1$ и $P2$ были использованы содержания полиэтилена, определенные по формуле 2.3 в верхнем и нижнем слоях БПВ соответственно.

Рассчитанная по данным калориметрии степень сегрегации, $R_{d_ПЭ\ cal}$, достаточно хорошо соответствует данным, рассчитанным весовым методом, и также свидетельствует о полной сегрегации полимерной фазы в БПВ (таблица 5.1).

При исследовании стабильности БПВ весовым методом установлено, что помимо всплывания полимеров происходит сильное осаждение асфальтенов, степень сегрегации асфальтенов может достигать 180 % и выше (таблица 5.1).

На примере БПВ, приготовленных (при базовых условиях) на основе Битума 2 и Битума 3 соответственно, модифицированных ЛПЭНП, показано, что оценка стабильности БПВ по показателям, наиболее часто используемым на производстве и в научной литературе, а именно, по температуре размягчения, дает некорректные

результаты. Одновременная разнонаправленная сегрегации полимерной и асфальтеновой фаз, которая происходит при высокотемпературном хранении, приводит к полному расслоению БПВ при том, что верхняя часть, обогащенная полиэтиленом, и нижняя часть, обогащенная асфальтенами, будут иметь сравнимые температуры размягчения, на основании чего могут быть сделаны неверные выводы о стабильности БПВ (таблица 5.2).

Таблица 5.1 – Степень сегрегации полиэтилена (R_d ПЭ) и асфальтенов (R_d Асф) в БПВ

Образец БПВ	По весовому методу		По методу калориметрии
	R_d ПЭ, %	R_d Асф, %	$R_d_{ПЭ cal}$, %
Битум 1+ПЭВП	200	172	200
Битум 1+ЛПЭНП	200	164	200
Битум 1+ПЭНП	200	179	200
Битум 2+ПЭВП	200	148	200
Битум 2+ЛПЭНП	200	88	200
Битум 2+ПЭНП	200	167	200
Битум 3+ПЭВП	200	182	200
Битум 3+ЛПЭНП	200	170	200
Битум 3+ПЭНП	200	185	200
Битум 4+ПЭВП	200	175	200
Битум 4+ЛПЭНП	200	156	200
Битум 4+ПЭНП	200	117	200

Температуры размягчения верхних слоев исследуемых БПВ примерно одинаковы и составляют 111–112 °С. Температуры размягчения нижних слоев существенно отличаются от температуры размягчения верхних и друг от друга (62 и 94 °С для Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП соответственно). Степень сегрегации, рассчитанная по температуре размягчения (R_d тр), для Битум 2+ЛПЭНП составляет 58 %, Битум 3+ЛПЭНП – всего 16%. По формуле 2 рассчитана степень сегрегации ПЭ и асфальтенов по данным о содержании полиэтилена и асфальтенов в верхнем и нижнем слое (таблица 5.2). В Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП наблюдается практически полная сегрегация ПЭ (порядка 190 %). Кроме того, показано, что в БПВ при высокотемпературном хранении происходит осаждение асфальтенов. Содержание асфальтенов в верхнем слое БПВ уменьшается, а в нижнем слое увеличивается

относительно содержания асфальтенов в исходном битуме. Степень сегрегации асфальтенов для Битум 2+ЛПЭНП равна 88 %, для Битум 3+ЛПЭНП – 170 %. Таким образом, показано, что более высокие значения температуры размягчения нижнего слоя БПВ (Битум 2+ЛПЭНП), по сравнению с нижним слоем БПВ (Битум 3+ЛПЭНП), обусловлены не седиментационной стабильностью полимерной фазы, только повышенным содержанием асфальтенов в нижнем слое БПВ [175].

Таблица 5.2 – Степень сегрегации полиэтилена и асфальтенов в БПВ

Параметры		Битум 2 + ЛПЭНП		Битум 3 + ЛПЭНП	
		верхний слой	нижний слой	верхний слой	Нижний слой
Температура размягчения исходных битум-полимерных вяжущих, °С		104		99	
Температура размягчения, °С		112	62	111	94
Степень сегрегации по температуре размягчения, %		58		16	
Содержание полимера, масс. %		12,8	0,3	12,2	0,7
Степень сегрегации полиэтилена R_d пэ, % (весовой метод)		190		178	
Содержание асфальтенов, масс. %		5,4	13,9	2,4	29,3
Степень сегрегации асфальтенов R_d асф, % (весовой метод)		88		170	
Температура кристаллизации $T_{кр}$, °С	высокотемпературный эффект	100,3	-	100,5	-
	низкотемпературный эффект	89,3	-	89,7	-
Энтальпия кристаллизации ΔH , Дж/г		-12,4	0	-13,8	0
Содержание полимера, ω_p , %		13,4	0	14,9	0
Степень сегрегации ПЭ ($R_{d_пэ\ cal}$), % (метод калориметрии)		200		200	

Вывод о нестабильности БПВ делается на основании отсутствия эффекта плавления кристаллической фазы ПЭ в нижнем слое БПВ. В данной работе проведено изучение термического поведения верхнего и нижнего слоев БПВ в цикле охлаждения. Кривые теплового потока исследованных слоев БПВ приведены на рисунке 5.1.

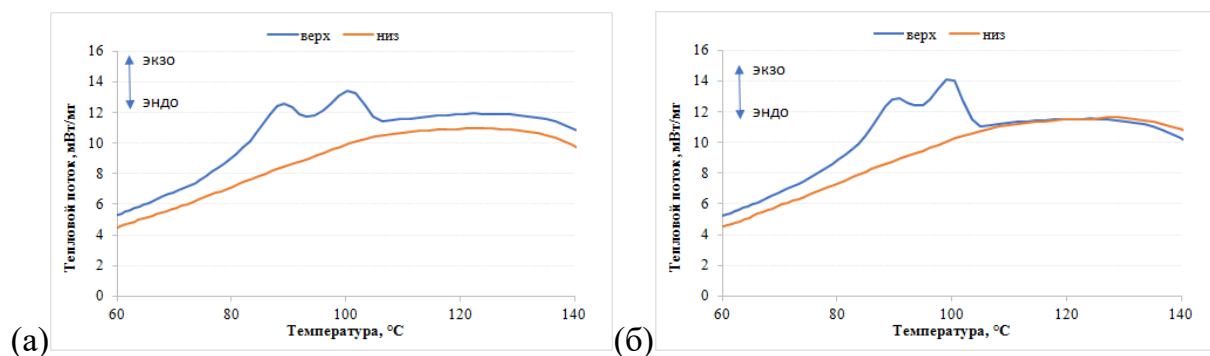


Рисунок 5.1 – Кривые теплового потока отдельных слоев: (а) Битум 2 + ЛПЭНП и (б) Битум 3 + ЛПЭНП

На кривых теплового потока верхнего слоя Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП в цикле охлаждения фиксируются экзо термические эффекты в широком температурном интервале, имеющие два ярко выраженных экстремума с максимумами при 100 и 89 °С. Энтальпия кристаллизации ПЭ в Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП составляет -12,4 и -13,8 Дж/г, соответственно. На кривых теплового потока нижних слоев Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП эффекты кристаллизации ПЭ отсутствуют, что подтверждает факт полной сегрегации полимерной фазы в БПВ. Характеристики термического поведения исследованных образцов собраны в таблице 5.2.

Содержание ПЭ в верхнем слое БПВ, рассчитанное по энтальпии кристаллизации, составляет 13,4 и 14,9 масс. % для Битум 2+ЛПЭНП и Битум 3+ЛПЭНП, соответственно. Таким образом, содержание ПЭ, определенное по энтальпии кристаллизации, практически соответствует содержанию ПЭ, определенному весовым методом. Так как на кривых теплового потока нижнего слоя БПВ отсутствуют эффекты кристаллизации ПЭ, то принимается, что полимер в нижнем слое отсутствует, а степень сегрегации ПЭ составляет 200 %.

Таким образом, показано, что параметры контроля седиментационной стабильности БПВ, в частности, температура размягчения, не отражает истинные изменения в составе битумных вяжущих, модифицированных вторичным ПЭ. Весовым методом показано, что при высокотемпературном хранении БПВ наряду с полной сегрегацией ПЭ происходит также сегрегация фазы асфальтенов, выражающаяся в концентрировании асфальтенов в нижнем слое БПВ. В связи с этим высокие значения температуры размягчения нижнего слоя Битум 3+ЛПЭНП обусловлены в большей степени высоким содержанием асфальтенов в образце, а не более равномерным

распределением ПЭ. Полная сегрегация ПЭ подтверждена также методом калориметрии, который позволяет достаточно точно оценить содержание ПЭ в БПВ на основании значения энтальпии экзотермического эффекта кристаллизации [169, 176.].

В данной работе изучена кинетика расслаивания битумполимерных вяжущих при высокотемпературном хранении, приготовленных при базовых условиях на примере Битума 4, модифицированного вторичными ПЭ различной структуры (ПЭВП, ЛПЭНП, ПЭНП). На рисунке 5.2 приведены изменения степени сегрегации ПЭ и асфальтенов в процессе высокотемпературного хранения.

Установлено, что процессы сегрегации как ПЭ, так и асфальтенов в БПВ начинаются уже через 2 часа высокотемпературного хранения. Показано, что через 2 часа хранения степень сегрегации ПЭ для Битума 4, модифицированного ПЭВП и ЛПЭНП составляет 100 %, а степень сегрегации асфальтенов равна 120 и 110% соответственно. В то время как для Битума 4, модифицированного ПЭНП степень сегрегации ПЭ через 2 часа хранения составляет всего 44 %, степень сегрегации асфальтенов равна 29%. Однако, спустя 6 часов высокотемпературного хранения БПВ, модифицированные различными ПЭ полностью расслаиваются. Степень сегрегации ПЭ достигает 200%, также наблюдается сильное осаждение асфальтенов (степень сегрегации асфальтенов более 125 % для Битума 4, модифицированного ПЭНП, а для Битумов, модифицированных ПЭВП и ЛПЭНП степень сегрегации асфальтенов составляет 182 и 161%. Битум, модифицированный ПЭНП показал себя более седиментационно стабильным при высокотемпературном хранении (степень сегрегации асфальтенов составила 125 %). Более быстрое расслаивание наблюдается в БВ, модифицированном ПЭВП, медленнее в БВ, модифицированном ПЭНП [177,180,181].

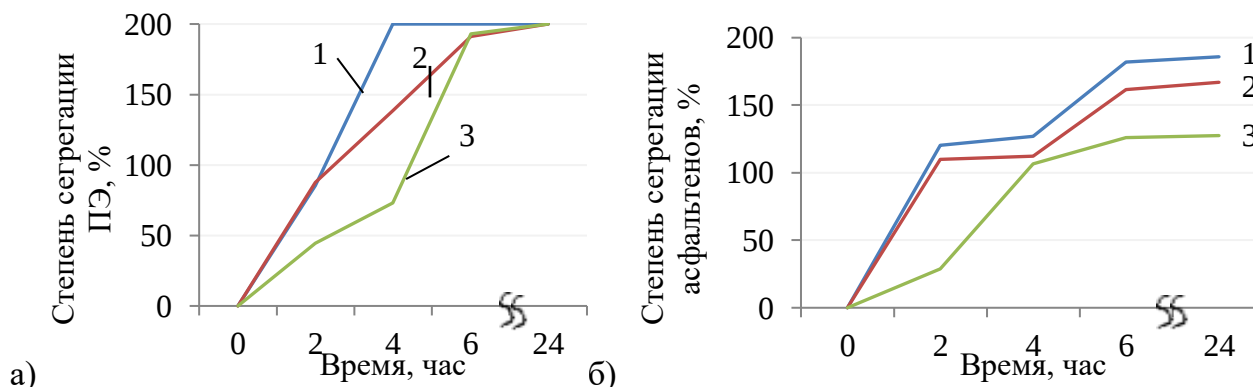


Рисунок 5.2 – Временная зависимость степени сегрегации ПЭ (а) и асфальтенов (б) в БПВ: 1) Битум 4+ПЭВП, 2) Битум 4+ЛПЭНП, 3) Битум 4+ПЭНП

Таким образом, в ходе работы установлено, что при высокотемпературном хранении БПВ происходит не только всплытие ПЭ, но и сильное осаждение асфальтенов. Рассчитаны степени сегрегации асфальтенов для БПВ после высокотемпературного хранения. Показано, что метод оценки седиментационной стабильности БПВ только по реологическим параметрам (по Tp) дает некорректные результаты из-за сильного осаждения асфальтенов в процессе хранения БПВ. Предложен новый способ оценки седиментационной стабильности БВ, модифицированных поликристаллическими полимерами методом калориметрии. Данный метод имеет явные преимущества и по сравнению с весовым методом: Метод калориметрии не требует большого расхода растворителей для определения степени сегрегации ПЭ в БПВ. Главным преимуществом данного метода также является его экспрессность.

Показано, что при базовых условиях приготовления (скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 90 мин, температура перемешивания 180 °С) стабильность БПВ не зависит от состава битума и от структуры ПЭ – БПВ полностью расслаиваются.

Сделан вывод, что возможность регулирования стабильности БПВ за счет варьирования состава битума и структуры полиэтилена ограничена. Среди вариантов повышения седиментационной стабильности БПВ можно рассматривать снижение содержания асфальтенов в битуме или пластификацию полиэтилена маслами с повышенным содержанием ПНУ. В связи с этим, более целесообразно изменение технологических параметров приготовления стабильных БПВ.

6 ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СОСТАВА БИТУМОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ, СЕДИМЕНТАЦИОННО СТАБИЛЬНЫХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХРАНЕНИИ

Ранее мы определили, что при базовых условиях приготовления БПВ (скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 90 мин, температура перемешивания 180 °С) седиментационная стабильность БПВ практически не зависит ни от состава битума, ни от структуры вторичных ПЭ. Все полученные при базовых условиях БПВ полностью расслаиваются. Сделан вывод, что для получения седиментационно стабильных БПВ необходимо изменить технологические параметры их приготовления.

6.1 Изучение влияния технологических параметров приготовления и состава битумов на получение стабильных при высокотемпературном хранении битумполимерных вяжущих

В ходе данной работы готовили БПВ путем механического перемешивания верхнеприводной мешалкой при 180°С, время перемешивания составляло от 90 до 600 минут, скорость перемешивания 350 или 1200 об/мин (рисунок 6.1). БПВ были приготовлены на основе Битума4, модифицированного ПЭВП, ЛПЭНП и ПЭНП в количестве 7 масс. %. Седиментационная стабильность БПВ (степень сегрегации ПЭ) определялась методом калориметрии и весовым методом. Степени сегрегации ПЭ и асфальтенов рассчитывались по формуле 2.2.

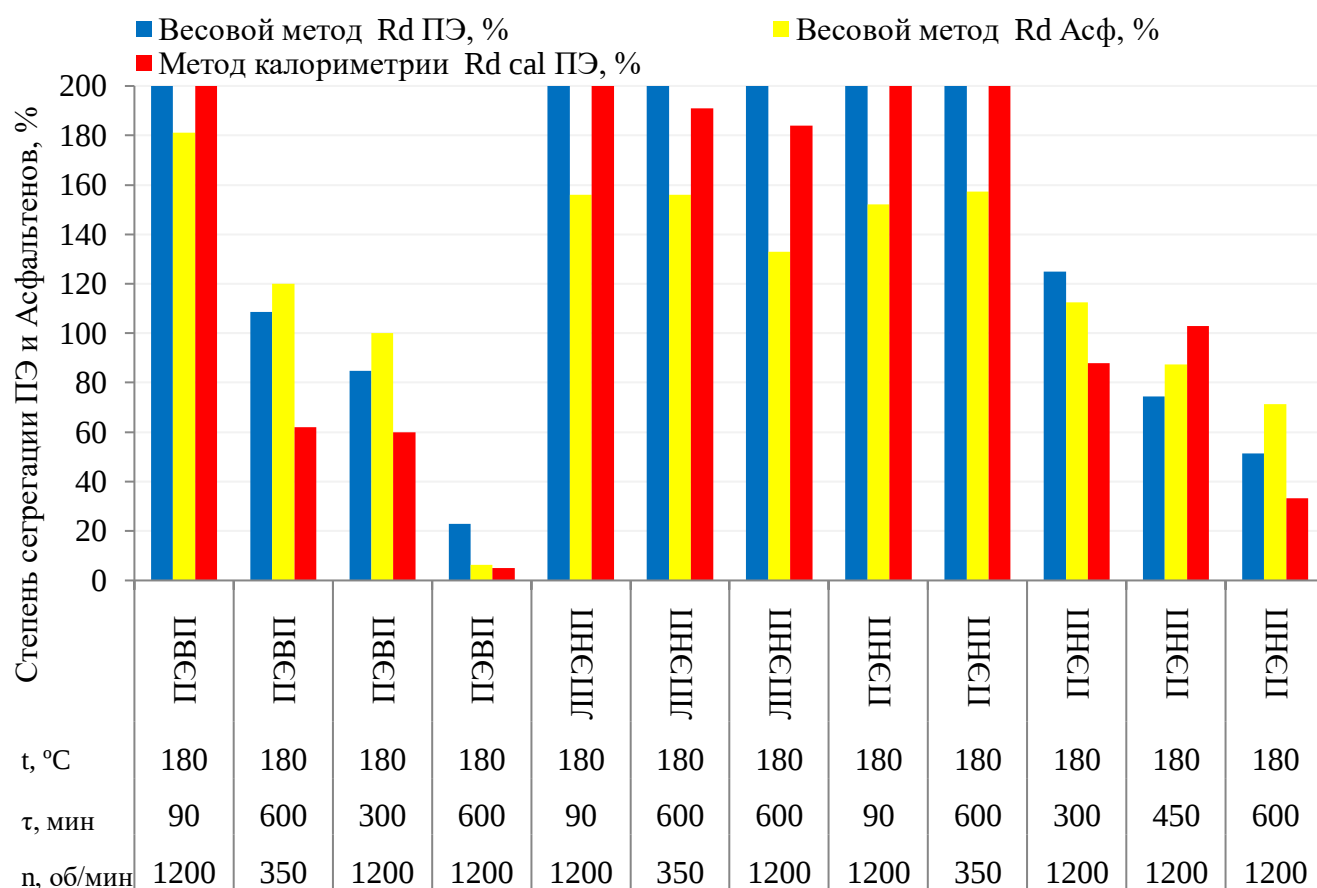


Рисунок 6.1 – Влияние условий приготовления на стабильность БПВ на основе Битума 4

При изучении влияния технологических параметров приготовления БПВ на их седиментационную стабильность при высокотемпературном хранении, показано, что увеличение времени (до 600 мин) и высокая скорость перемешивания (1200 об/мин) приводят к увеличению стабильности модифицированного вяжущего (рисунок 6.2). Зафиксирована возможность увеличения стабильности БПВ (со степенью сегрегации ПЭ меньше 60%) с использованием вторичных ПЭВП и ПЭНП. Кроме того, установлено, что повышение стабильности битумных вяжущих, модифицированных ПЭВП, наблюдается уже через 300 мин перемешивания, а для битумных вяжущих, модифицированных ПЭНП, – через 450 мин перемешивания. Для вторичного ЛПЭНП изменение условий приготовления практически не влияет на стабильность БПВ [177, 182].

В связи с этим для исследования влияния состава и свойств битумов на получение однородных и стабильных БПВ, модифицированных ПЭНП, были выбраны следующие условия приготовления: температура 180°C, скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 600 мин [178, 179].

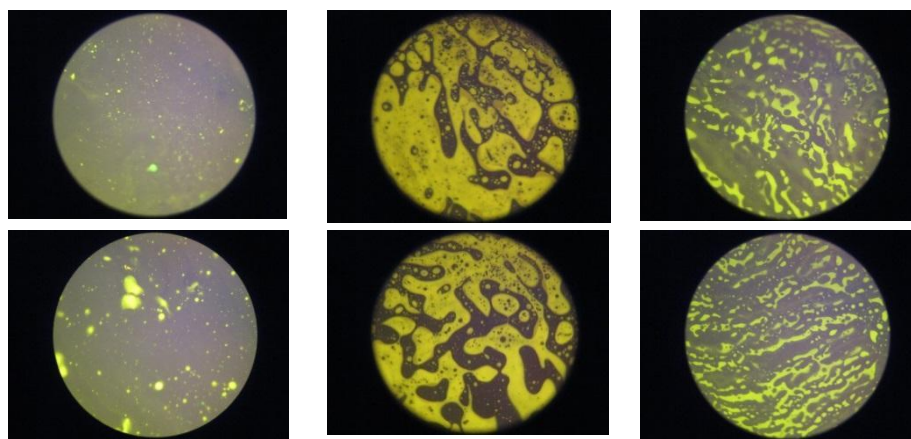
На основе трех товарных битумов различного назначения и с различными составом и пластическими свойствами (таблица 3.1 и таблица 3.2) получены БПВ с добавлением вторичного ПЭНП в количестве 7 масс. %. По данным калориметрии оценена степень сегрегации ПЭ ($R_{d_ПЭ\ cal}$) БПВ (таблица 6.2): БПВ на основе Битума 2 (Битум 2 +ПЭНП) является нестабильным (практически полное расслоение, степень сегрегации ПЭ $R_{d_ПЭ\ cal} = 183\%$), БПВ на основе Битума 3 (Битум 3 +ПЭНП) со степенью сегрегации ПЭ $R_{d_ПЭ\ cal} = 5,5\%$ можно отнести к стабильному материалу, поскольку считается, что если расхождение показателей верхней и нижней третей образца не превышает 8%, то БПВ являются седиментационно стабильными. В БПВ на основе Битума 4 (Битум 4 +ПЭНП), происходит незначительное расслоение со степенью сегрегации ПЭ $R_{d_ПЭ\ cal} = 50\%$.

Выявлено влияние состава битума на седиментационную стабильность БПВ при высокотемпературном хранении, приготовленных при перемешивании в течение 600 мин. Установлено, что седиментационная стабильность БПВ увеличивается в ряду (Битум 2 + ПЭНП) – (Битум 4 + ПЭНП) – (Битум 3 + ПЭНП) (таблица 6.1), при этом структурная организация БПВ меняется от неоднородной дисперсии полимера в битуме через со-непрерывную структуру и далее до инверсии фаз (рисунок 6.2). Определено, что совместимость ПЭНП с компонентами Битума 4 и Битума 3 выше по сравнению с компонентами Битума 2.

Таблица 6.1 – Степень сегрегации полиэтилена

БПВ	Энтальпия плавления, Дж/г		Степень сегрегации ПЭ, $R_{d_ПЭ\ cal}, \%$
	Верхняя часть	Нижняя часть	
Битум 2 +ПЭНП	18,7	0,8	183
Битум 3 +ПЭНП	5,3	5,6	5,5
Битум 4 +ПЭНП	6,8	4,1	50

Непрерывной фазой в Битум 2 +ПЭНП является битум (рисунок 6.2а). Дисперсность частиц полимерной фазы и их неравномерное распределение свидетельствуют об отсутствии какого-либо взаимодействия полимера с компонентами битума.



а) Битум 2 + ПЭНП б) Битум 3 +ПЭНП в) Битум 4 + ПЭНП

Рисунок 6.2 – Микрофотографии (БПВ) (с двух разных участков поверхности образца), приготовленных на основе товарных битумов различных марок: Битум 2 +ПЭНП на основе Битума 2 (а), Битум 3 +ПЭНП на основе Битума 4 (б) и Битум 4 +ПЭНП на основе Битума 3 (в). Условия приготовления: температура 180°C, скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 600 мин

Морфология БПВ4, как уже говорилось выше, является достаточно однородной и со-непрерывной (рисунок 6.2б). В Битум 3 +ПЭНП, по-видимому, произошла инверсия фаз: частицы полимера настолько разбухли, что полимерная фаза стала непрерывной (рисунок 6.1в). На изображении отчетливо просматриваются участки асфальтенобогатенной фазы неправильной формы, в которой сконцентрированы битумные компоненты, не мигрировавшие в полимер.

Показано, что присутствие в структурно-групповом составе молекул битумов фрагментов простых эфиров, а также низкое содержание нафтеновых углеводородов не способствует формированию стабильных БПВ при его модификации вторичными полиэтиленами низкой плотности. Сделано предположение, что высокая стабильность БПВ* на основе битума, коллоидно нестабильного и обогащенного твердыми парафинами (Битум 3), обусловлена более высокой совместимостью вторичного полиэтилена с парафинонафтеновой фракцией битума, а также его повышенной вязкостью (о чем говорит низкое значение пенетрации) за счет полидисперсности и гетерогенности дисперсной фазы, представленной кристаллитами парафинов и компактными асфальтеновыми агрегатами с пониженным содержанием гетеро- и микроэлементов. Низкая стабильность БПВ на основе Битума 2 может быть связана с низкой совместимостью ПЭНП с битумом, обедненного нафтеновыми углеводородами и

обогащенными соединениями с эфирными группами [157].

6.2 Альтернативный способ повышения седиментационной стабильности битумполимерных вяжущих при высокотемпературном хранении

Показано, что изменение технологических параметров не позволяет повысить седиментационную стабильность битумного вяжущего, модифицированного ЛПЭНП. В связи с этим в качестве стабилизирующей добавки предлагается использовать отход свеклосахарной промышленности, свекловичный жом (далее биополимер). Известно, что биополимеры используются в производстве битумных вяжущих как стабилизирующая добавка, увеличивающая его вязкость и предотвращающая стекание битума.

Биополимер в данной работе представляет собой свекловичный жом, полученный после экстракции пектина из сахарной свеклы. Элементный состав биополимера: С – 42,5%, Н – 6,2%, N – 1,5%, О – 49,7%. В БПВ вводилась фракция биополимера с размерами частиц менее 1 мм. Внешний вид биополимера представлен на рисунке 6.3.



Рисунок 6.3 – Внешний вид биополимера

Основной проблемой применения биополимера является сложность его введения в процессе приготовления БПВ, которая заключается в термодеструкции биополимера. Нами разработан способ введения биополимера в БПВ, заключающийся в постадийном введении его в битум [181].

На рисунке 6.4 представлена блок-схема введения биополимера в БПВ.

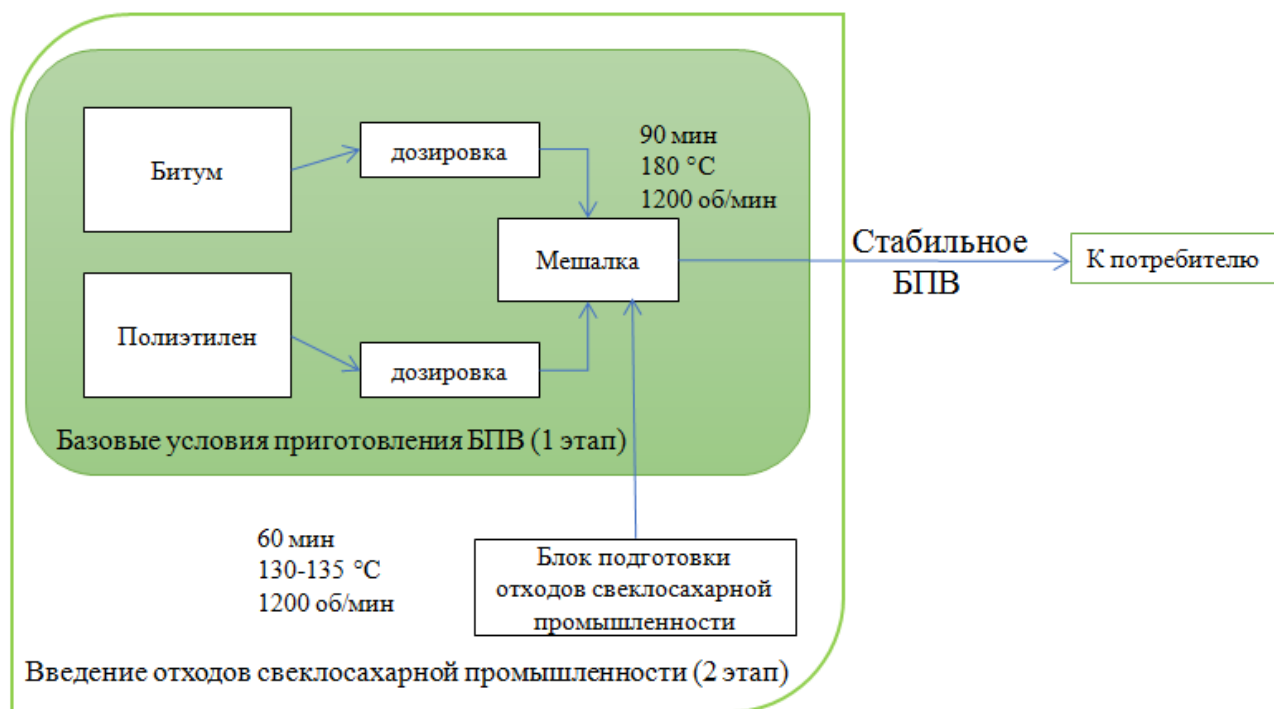


Рисунок 6.4 – Блок-схема приготовления БВ, модифицированного ЛПЭНП

Согласно рисунку 6.4, приготовление БПВ состоит из следующих этапов:

1. Модификация битумного вяжущего ЛПЭНП при стандартных условиях приготовления (время перемешивания 90 минут, скорость перемешивания 1200 об/мин, температура перемешивания 180 °C).
2. Охлаждение полученного БПВ до 130-135 °C. При достижении температуры 130–135 °C вводится предварительно высушенный биополимер в количестве 20% масс. Далее идет перемешивание при температуре 130-135 °C со скоростью 1200 об/мин в течение 60 минут.

Методом калориметрии была изучена способность полученного БПВ сохранять стабильность при высокотемпературном хранении. В таблице 6.5 приведены результаты стабильности БПВ. Установлено, что введение биополимера позволяет получить БПВ стабильное при высокотемпературном хранении. Наблюдается значительное снижение степени сегрегации как ПЭ с 200 до 42 %, так и асфальтенов с 167 до 21%, что говорит о повышении стабильности БПВ. Предполагается, что при введении биополимера повышение стабильности в данном случае идет за счет повышения вязкости, и при снижении разницы между плотностью битума и плотностью полимера.

Таблица 6.5 – Степень сегрегации полиэтилена и асфальтенов после введения биополимера в БПВ

Степень сегрегации полиэтилена и асфальтенов, %	БПВ без добавления биополимера	БПВ с добавлением биополимера
Степень сегрегации полиэтилена, %	200	42
Степень сегрегации асфальтенов, %	167	21

Таким образом, разработанный способ введения биополимера не приводит к его термодеструкции при высоких температурах приготовления БПВ, а также позволяет получить стабильное битумное вяжущее, модифицированное ЛПЭНП [182].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе данной работы разработаны научно обоснованные подходы к получению седиментационно стабильных битумных вяжущих, модифицированных вторичным ПЭ. Сделаны следующие выводы:

1. Показано, что химический состав битума оказывает существенное влияние на стабильность БПВ в условиях высокотемпературного хранения. Для обеспечения стабильности БПВ при выборе нефтяного битума рекомендуется отдавать предпочтение материалам с повышенным содержанием парафинафтовых углеводородов. Основной причиной снижения стабильности является наличие в битуме асфальтенов. Коллоидная стабильность битума не влияет на седиментационную стабильность БПВ. Установлено, что расслоение БПВ сопровождается не только всплыванием ПЭ, но и осаждением асфальтенов. Одновременная разнонаправленная сегрегация полимеров и асфальтенов приводит к некорректным данным о стабильности БПВ, рассчитанным по реологическим параметрам.

2. Установлено, что три типа вторичного ПЭ, структурно аналогичные ПЭВП, ЛПЭНП и ПЭНП проявляют различную степень совместимости с битумами. Эта разница обусловлена их фазовым поведением: ПЭВП полностью восстанавливает свою кристаллическую структуру, ЛПЭНП – частично, а ПЭНП практически полностью переходит в аморфное состояние.

3. Разработана экспресс-методика оценки стабильности БПВ по данным калориметрии с количественным определением ПЭ в верхнем и нижнем слоях. Результаты определения степени сегрегации ПЭ по предложенной экспресс-методике согласуются с данными весового метода.

4. Подобраны технологические параметры процесса получения БПВ, седиментационно стабильных при высокотемпературном хранении. Показано, что скорость перемешивания 1200 об/мин и увеличение времени перемешивания до 600 мин позволяют существенно повысить седиментационную стабильность БПВ на основе вторичных ПЭВП и ПЭНП.

5. Разработаны альтернативные способы получения БПВ с улучшенными свойствами. С целью повышения эксплуатационных характеристик битумных вяжущих предложено использовать отработанный нефтесодержащий сорбент на основе ЛПЭНП,

повышающий интервал пластичности БПВ в 1,5 раза. С целью получения стабильного вяжущего, модифицированного ЛПЭНП, разработана методика введения в товарное БПВ свекловичного жома с сохранением его структуры.

Результаты исследования могут применяться при производстве седиментационно стабильных БВ, модифицированных ПЭВП и ПЭНП, при производстве БПВ с улучшенными свойствами. Дальнейшие исследования предполагается проводить для изучения седиментационной стабильности БВ, модифицированных ЛПЭНП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ambrose, C. T. The conquest of pus – a history of bitumen, creosote and carbolic acid / C. T. Ambrose // *Journal of Ancient Diseases and Preventive Remedies*. – 2018. – V. 6. – №. 2.
2. Bikadi, Z. Bitumen: A history / Z. Bikadi // *Saudi Aramco World*. – 1984. – V.35. – N 6. – P. 2–9.
3. Connan, J. Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: molecular archaeology reveals secrets of past civilizations / J. Connan // *Philosophical Transactions B*. – 1999. – №. 354. – P. 33–50.
4. Губницкий, В. М. Природные битумы: состояние ресурсов, особенности освоения и возможности использования / В. М. Губницкий // *Геология нефти и газа*. – 1997. – № 2. – С.16–19.
5. Зубков, П. О. Классификация битумов. Способы транспортировки битумов / Сборник статей по итогам шестой международной научной конференции «Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство» / П. О. Зубков // Казань. – 2019. – Т. 1. – Ч. 1. – С. 135–138. ID 40868157
6. Никишина, М. Ф. Производство битумов / М. Ф. Никишина, В. А. Захаров // *Труды СоюздорНИИ*. – 1980. – №. 46. – С. 187–194.
7. Benbouzid, M. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens / M Benbouzid, S. Hafsi // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – №. 8–9. – P. 1585–1590.
8. Firoozifar, S. H. The effect of asphaltene on thermal properties of bitumen / Sanaz Foroutan, Sara Foroutan // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2011. – V. 89. – №. 10. – P. 2044–2048.
9. Redelius, P. Relation between bitumen chemistry and performance / P. Redelius, H. Soenen // *Fuel*. – 2015. – V. 140. – P. 34–43.
10. Wang, J. Modelling of rheological and chemical properties of asphalt binder considering SARA fraction / J. Wang, T. Wang, X. Hou, F. Xiao // *Fuel*. – 2019. – V. 238. – P. 320–330.
11. Shi, H. Combustion mechanism of four components separated from asphalt binder / H. Shi, T. Xu, R. Jiang // *Fuel*. – 2017. – V. 192. – P. 18–26.

12. Shi, H. Combustion properties of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in asphalt binder / H. Shi, T. Xu, P. Zhou, R. Jiang // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 136. – P. 515–523.
13. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / D. Lesueur // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 145. – P. 42–82.
14. Topal, A. Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens / A. Topal // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – V. 91. – №. 1. – P. 45–51.
15. Sengoz, B. Analysis of styrene – butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods / B. Sengoz, G. Isikyakar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – V. 150. – №. 2. – P. 424–432.
16. Yang, C., Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen / C. Yang, J. Xie, S. Wu, S. Amirkhanian, X. Zhou, Q. Ye, D. Yang, R. Hu // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 235. – ID 117437.
17. Mouazen, M., Rheological, structural and chemical evolution of bitumen under gamma irradiation / M. Mouazen, A. Poulesquen, F. Bart, J. Masson, M. Charlot, B. Vergnes // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 114. – P. 144–153.
18. Filippelli, L., Structural change of bitumen in the recycling process by using rheology and NMR/ L. Filippelli, L. Gentile, C. O. Rossi, G. Ranieri, F. E. Antunes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51. – №. 50. – P. 16346–16353.
19. Pfeiffer, J. Ph. Asphaltic bitumen as colloid system / J. Ph. Pfeiffer, R. N. J. Saal // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1940. – V. 44. – №. 2. – P. 139–149.
20. Luke, W. Corbett Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization / W. Luke // *Analytical Chemistry*. – 1969. – V. 41. – №. 4. – P. 576 – 579.
21. Chao, Y. Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen / Y. Chao, X. Jun, S. Wu, S. Amirkhanian, X. Zhou, Q. Ye, R. Hu // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 235. ID 117437.
22. Sedghi, M. Role of resins on asphaltene stability / M. Sedghi, L. Goual // *Energy and Fuels*. – 2009. – V. 24. – №. 4. – P. 2275–2280.

23. Fakher, S. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil / S. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2020. – V. 10. – P. 1183–1200.
24. Gonzalez, O. Rheology and stability of bitumen EVA blends / O. Gonzalez, M. Munoz E., A. Santamaria, M. Garcia-Morales, F.J. Navarro, P. Partal // *European Polymer Journal*. – 2004. – V. 40. – №. 10. – P. 2365–2372.
25. Porto, M. The Structure of Bitumen: Conceptual Models and Experimental Evidences / M. Porto, R. Angelico, P. Caputo, A. A. Abe, B. Teltayev, C. O. Rossi // *Materials*. – 2022. – V. 15. – №. 3. – ID 905.
26. Lu, X. Analysis of asphaltenes and maltenes before and after long-term aging of bitumen / X. Lu, H. Soenen, P. Sjoval, G. Pipintakos // *Fuel*. – 2021. – V. 304. – ID 121426.
27. Saboor, A. Performance of asphaltene stability predicting models in field environment and development of new stability predicting model (ANJIS) / A. Saboor, N. Yousaf, J. Haneef, S. I. Ali, S. M. Lalji // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2022. – V. 12. – P. 1423–1436.
28. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // *Успехи Химии*. – 2011. – Т. 80. – №. 10. – С. 1034–1050.
29. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева // *Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. Новосибирск*. – 1995. – 192 с.
30. Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // *Energy and Fuels*. – 2010. – V. 24. – №. 4. – P. 2179–2207.
31. Groenzin, H. Asphaltene molecular size and structure / H. Groenzin, O. C. Mullins // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – V. 103. – №. 50. – P. 11237–11245.
32. Masson, J.F. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy / J.F. Masson, V. Leblond, J. Margeson // *Journal of Microscopy*. – 2006. – V. 221. – P. 17.
33. Jager, A. Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy (AFM) / A. Jager, R. Lackner, Ch. Eisenmenger-Sittner, R. Blab // *Road Material and Pavement Design. EATA*. – 2004. – V. 9. – P. 400–401.

34. Рудаков, Е.О. Структурно-морфологический анализ битумного вяжущего, модифицированного коллоидной добавкой / Е.О. Рудаков, Л.А. Урханова, Н.В. Шадрин, А.А. Борисова // Строительные материалы. – 2019. – №. 11. – С. 26–29.
35. Ганеева, Ю.М. Структурная организация асфальтенов / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Доклады академии наук. – 2009. – №. 5. – С. 629–631.
36. Охотникова, Е.С. Высокомолекулярная фракции асфальтенов и ее влияние на структуру и устойчивость окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, В. И. Морозов, И. Н. Фролов, Г. В. Романов // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – №. 3. – С. 199–203.
37. Представления о нефти как об НДС. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://moodle.kstu.ru/mod/book/view.php?id=181589>.
38. Koots, J. A. Relation of petroleum resins to asphaltenes / J. A. Koots, J. G. Speight // Fuel. – 1975. – V. 54. – P. 11315–11387.
39. Ferry, J. D. Viscoelastic properties of polymers / J. D. Ferry // 3rd Ed. Wiley & Sons. New York. – 1980. – 672 p.
40. Anderson, D. A. Binder characterization and evaluation. Volume 3: Physical Characterization, SHRP report A-369 / D. A. Anderson, D. W. Christensen, H. U. Bahia // National Research Council, Washington D. C. – 1994.
41. Lesueur, D. Evidence of the colloidal structure of bitumen / D. Lesueur, N. Kringos ed. // Delft Univ. – 2009. – P. 39–48.
42. Park, S.J. Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes / S. J. Park, G. A. Mansoori // International Journal of Energy Sources. – 1988. –V. 10. – P. 109–125.
43. Petersen, J. C. Characterization and evaluation / J.C. Petersen, R.E. Robertson, J. F. Branthaver // SHRP report A-367. National Research Council, Washington D. C. – 1994. – V. 1.
44. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces / J. N. Israelachvili // 2nd Ed., London. Academic Press. – 1992.
45. Mullins, O. C. Structures and dynamics of asphaltenes / O. C. Mullins, E. Y. Sheu // 1st edition. – 1998. – 438 p.

46. Rogel, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry / E. Rogel // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1995. – V. 104. – P. 85–93.
47. Redelius, P. The structure of asphaltenes in bitumen / P. Redelius // *Road Materials and Pavement Design*. – 2006. – P. 143–162.
48. Redelius, P., Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter / P. Redelius // *Energy Fuels*. – 2004. – V. 18. – P. 1087–1092.
49. Roux, J.-N. Study of asphaltene aggregation: Concentration and solvent quality effects / J.-N. Roux, D. Broseta, B. Demésans, // *Langmuir*. – 2001. – V.17. – P. 5085–5092.
50. Лашин, М. В. Асфальтены, как основной элемент нефтяных дисперсных систем / М. В. Лашин, Д. П. Литовченко, А. О. Ширяев // *Сборник трудов конференции «Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Белгород. – 2020. – С. 1442–1450. – ID 44101753.*
51. Черепанов, В. Д. Трансформация нефтяных дисперсных систем в процессе эксплуатации / В. Д. Черепанов, С. Г. Дьячкова, И. Е. Кузора, Д. А. Дубровский, В. И. Лукина // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2021. – Т. 11. – №. 3. – С. 481–490.
52. Гурвич, Л. Г. Научные основы переработки нефти / Л. Г. Гурвич // 2-е изд. – М., Л.: Сов. нефт. пром-сти. – 1925. – 626 с.
53. Фукс, Г. И. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов / Г. И. Фукс // Москва: Знание. – 1984. – 63 с.
54. Поконова, Ю. В. Химия нефти / Ю. В. Поконова, А. А. Гайле, В. Г. Спиркин, под ред. З. И. Сюняева. - Ленинград: Химия: Ленингр. отд-ние. – 1984. – 360 с.
55. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы: монография / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев // М.: Химия – 1990. – 224 с.
56. Бодан, А. Н. Поликвазисферическая структура нефтяных битумов / А. Н. Бодан // *Химия и технология топлив и масел*. – 1982. – №. 12. – С. 22–24
57. Батуева, И. Ю. Химия нефти / под редакцией З. И. Сюняева, И. Ю. Батуева, А. А. Гайле, Ю. В. Поконова // Л.: Химия. – 1984. – 360 с.
58. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Под ред. Кошелева В. Н. – М: Химия. – 1998. – 448 с.

59. Кемалов, А. Ф. Фундаментальные аспекты производства битумов / А. Ф. Кемалов, Р. А. Кемалов // Монография. Серия: битумы и битумные материалы. – 2024. – №. 4.
60. Охотникова, Е. С. Идентификация структуры нефтяных окисленных битумов по их реологическому поведению / Е. С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, И. Н. Фролов, Г. В. Романов, В. И. Морозов, Н. А. Аббакумова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №. 3. – С. 11–15. – ID 15250852.
61. Печеный, Б. Г. Битумы и битумные композиции / Б. Г. Печеный // М.: Химия. – 1990. – 231 с.
62. Колбановская, А. С. Дорожные битумы: монография / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов // Москва: Транспорт. – 1973. – 261 с.
63. Green, J. B. Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates: 1. An improved nonaqueous ion exchange method / J. B. Green, R. J. Hoff, P. W. Woodward, L. L. Stevens // Fuel. – 1984. – V. 63. – №. 9. – P. 1290–1301.
64. Посадов, И. А. Коллоидная структура битумов / И. А. Посадов. // Коллоидный журнал. – 1985. – Т. 47. – №. 2. – С. 315–325.
65. Фролов, И. Н. Релаксационные и фазовые переходы при формировании структуры нефтяных битумов по данным модулированной ДСК / И. Н. Фролов, Т. Н. Юсупова, М. А. Зиганшин, Е. С. Охотникова, А. А. Фирсин // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №. 5. – С. 67–72.
66. Gaestel, C. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers / C. Gaestel, R. Smadja, K. A. Lamminan // Revue Générale des Routes et des Aérodrômes. – 1971. – V. 466. – P. 85–97.
67. Mansourkhaki, A. Chemical composition and rheological characteristics of binders containing RAP and rejuvenator / A. Mansourkhaki, A. M. ASCE, M. Habibpour, S. M. ASCE, B. Shane Underwood // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2020. – V. 32. – №. 4. ID 04020026.
68. Siddiqui, M. N. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts / M. N. Siddiqui, M. F. Ali // Fuel. – 1999. – V. 78. – №. 9. – P. 1005–1015.
69. Highthaus, J. J. Journal of the Institute of Petroleum / J. J. Highthaus // Institute of Petroleum. Energy institute. – 1962 – V. 48. – P. 31.

70. Pauli, A. T. Report of the 212th ACS National Assembly Orlando. Florida. – 1996. – V. 41. – P. 1276.
71. Escobedo, J. Analysis of heavy organic deposits / J. Escobedo, G. A. Mansouri // SPE Production and Facilities. – 1997. – V. 116. – №. 12.
72. Fawcett, A. H. Blends of bitumen with various polyolefins / A. H. Fawcett, T. McNally // Polymer. – 2000. – V. 41. – №. 14. – P. 5315–5326.
73. Porto, M. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances / M. Porto, P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C. O. Rossi // Applied Sciences. – 2019. – V. 9. – №. 4. – ID 742.
74. Nuha Salim, M. Performance evaluation of crumb rubber modified stone mastic asphalt pavement in Malaysia / M. Nuha Salim, A. H. Ali, K. Suhana, K. Mohamed Rehan // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 2013. – №. 1. ID 304676.
75. Fang, C. Preparation process to affect stability in waste polyethylene-modified bitumen / C. Fang, P. Liu, X. Liu // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 54. – P. 320–325.
76. Wu, J. Investigation of lignin as an alternative extender of bitumen for asphalt pavements / J. Wu, Q. Liu, C. Wang, W. Wu, W. Han // Journal of Cleaner Production. – 2021. – V. 283. – ID 124663.
77. Wreczycki, J. Bitumen binders modified with sulfur/organic copolymers / J. Wreczycki, Yu. Demchuk, D.M. Bielinski, M. Bratychak, V. Gunka, R. Anyszka, T. Gozdek // Materials. – 2022. – V. 15. – №. 5. – ID 1774.
78. Liang, M. Effects of polymerized sulfur on rheological properties, morphology and stability of SBS modified asphalt / M. Liang, X. Xin, W. Fan, H. Wang, S. Ren, J. Shi // Construction and Building Materials. – 2017. – V. 150. – P. 860–871.
79. Zhang, F. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts / F. Zhang, J. Yu, J. Han // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 25. – №. 1. – P. 129–137.
80. Chen, J. S. Fundamental characterization of SBS-modified asphalt mixed with sulfur / J. S. Chen, C. C. Huang // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – V. 103. – №. 5. – P. 2817–2825.

81. Singh, S. K. Effect of additives on the thermal stability of SBS modified binders during storage at elevated temperatures / S. K. Singh, A. Pandey, S. S. Ravindranath // *Construction and Building Materials*. – 2022. – V. 314. – ID 125609.
82. Mehrnaz, Mi. Laboratory evaluation of dynamic performance and viscosity improvement in modified bitumen by combining nanomaterials and polymer / Mi. Mehrnaz, T. Javad, G. Seyed Alireza // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 230. – ID 117183.
83. Riran, W. Investigating the effectiveness of carbon nanomaterials on asphalt binders from hot storage stability, thermodynamics, and mechanism perspectives / W. Riran, X. Yuchao, Y. Mingjing, H. Meimei, Y. Jinchao // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 276. – ID 124180.
84. Ramez, A. Al-Mansob The performance of epoxidised natural rubber modified asphalt using nano-alumina as additive / R. A. Al-Mansob, I. Amiruddin , O. K. Rahmat Riza Atiq , B. M. Nazri , J. M. A. Alsharef, I. A. Shaban, K. Mohamed Rehan // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 155. – P. 680–687.
85. Bhat, F. S. A study investigating the influence of nano Al₂O₃ on the performance of SBS modified asphalt binder / F.S. Bhat, M.S. Mir // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 271. – ID 121499.
86. Rouzbeh, G. Effect of laboratory-produced cellulose nanofiber as an additive on performance of asphalt binders and mixes / G. Rouzbeh , C. M. Paulo Pereira // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 286. – ID 122922.
87. Amini, B. Investigating the influence of using nano-composites on storage stability of modified bitumen and moisture damage of HMA / B. Amini, M. J. Rajablookat, A. Abdi, R. Salehfard // *Petroleum Science and Technology*. – 2017. – V. 35. – №. 8. – P. 800–805.
88. Bianca, Viana de S., Study of the effect of cobalt content in obtaining olefins and paraffins using the Fischer-Tropsch reaction / Viana de S. Bianca, F.R. Meiry Gláucia, C. L. Andrés, C. M. Virginia, F. B. José, M. Sérgio Gustavo, P. Gina // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 172. – №. 1. – P. 152–157.
89. Szabina, T. Hydrocracking of Fischer–Tropsch paraffin mixtures over strong acid bifunctional catalysts to engine fuels / T. Szabina, L. Ferenc, V. Jozsef, W. Anett, H. Jenő // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5. – №. 41. – P. 26413–26420.

90. Tasdemir, Y. High temperature properties of wax modified binders and asphalt mixtures / Y. Tasdemir // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 23. – №. 10. – P. 3220–3224.
91. Mingyuan, C. A review of phase structure of SBS modified asphalt: Affecting factors, analytical methods, phase models and improvements / C. Mingyuan, G. Jiuguang, X. Caiyun, He Leilei, L. Zhuo // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 294. – ID 123610.
92. Rajiv, K. Effect of warm mix additives on creep and recovery response of conventional and polymer modified asphalt binders / K. Rajiv, S. Nikhil, K. Praveen, C. Satish // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 23. – №. 10. – P. 3220–3224.
93. Farahmandjou, M. Synthesis of cerium oxide (CeO₂) Nanoparticles using simple CO-precipitation method / M. Farahmandjou, M. Zarinkamar, T. P. Firoozabadi // *Revista Mexicana de Fisica*. – 2016. – V. 62. – №. 5. ID 0035-001X
94. González, V. Thermomechanical properties of bitumen modified with crumb tire rubber and polymeric additives / V. González, F. J. Martínez-Boza, F. J. Navarro, C. Gallegos, A. Pérez-Lepe, A. Páez // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – V. 91. – №. 9. – P. 1033–1039.
95. Yong, W. The engineering, economic, and environmental performance of terminal blend rubberized asphalt binders with wax-based warm mix additives / W. Yong, Y. Wang, K. Zhao, D. Chong, W. Huang, G. Hao, S. Mo // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – V. 184. – P. 985–1001.
96. Min, L. Utilization of wax residue as compatibilizer for asphalt with ground tire rubber/recycled polyethylene blends / L. Min, S. Changjun, Y. Zhanyong, J. Hongguang, Z. Jizhe, R. Shisong // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 230. – ID 116966.
97. Белова, Н. А. Добавки в битумы / Н.А. Белова, Л.П. Кортовенко, Н.А. Страхова // *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. – 2018. – Том 45. – № 3. – С. 175–184.
98. Zhou, T. Comparing effects of physisorption and chemisorption of bio-oil onto rubber particles in asphalt / T. Zhou, Sk F. Kabir, C. Luping, H. Luan, Z. Dong, E. H. Fini // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 273. – ID 123112.

99. Luo, W. Investigation on physical and high temperature rheology properties of asphalt binder adding waste oil and polymers / W. Luo, Y. Zhang, P. Cong // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 144. – P. 13–24.
100. Marisol, B. Ternary gels of a polymer blend and a recycled oil: their use as bitumen modifiers / B. Marisol, S. Anton, J. P. Juan, M. Eugenia // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2003. – V. 288. – №. 12. – P. 951–956.
101. Ahmed, H. Monitoring separation tendency of partial asphalt replacement by crumb rubber modifier and guayule resin / H. Ahmed, A. Magdy // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 251. – ID 118967.
102. Ming, L. Thermo-stability and aging performance of modified asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR / L. Ming, X. Xue, F. Weiyu, R. Shisong, S. Jingtao, L. Hui // *Materials and Design*. – 2017. – V. 127. – P. 84–96.
103. Khedoudja, S. Rheological characterization of bitumen modified with waste nitrile rubber (NBR) / S. Khedoudja, C. Veronique, H. Smail // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 104. – P. 126–133.
104. Ji, Z. Evaluation of the improved properties of SBR/weathered coal modified bitumen containing carbon black / Z. Ji, W. Junlong, Y. Wu, W. Youpeng, W. Yunpu // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 23. – №. 7. – P. 2678–2687.
105. Zhang, B. The effect of styrene–butadiene–rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt / B. Zhang, Xi Man, D. Zhang, H. Zhang, B. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2009. – V. 23. – №. 10. – P. 3112–3117.
106. Avani, C. Major application and impact after modified bituminous with Nitrile rubber and Thermoset: An analysis / Avani C., Sandeep S. // *Materialstoday: Proceedings*. – 2022. – V. 51. – P. 977–987.
107. Yuge, Z. Flame retardancy, thermal, and mechanical properties of mixed flame retardant modified epoxy asphalt binders / Z. Yuge, P. Xingyu, S. Yifan, Xu Wei, P. Youqiang, H. Xie, C. Rongshi // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 68. – P. 62–67.
108. Qing, Lu Alternate uses of epoxy asphalt on bridge decks and roadways / Lu Qing, J. Bors // *Construction and Building Materials*. – 2015. – V. 78. – P. 18–25.

109. Motamedi, M. Performance enhancement of the oxidized bitumen binder using epoxy resin / M. Motamedi, M. M. Attar, M. Rostami // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – V. 102. – P. 178–185.
110. Li, J. Fabrication and properties of wide temperature domain pavement seaweed modified bio-bitumen / J. Li, F. Zhang, Y. Muhammad, Yu Liu, Y. Wei, H. Chen // *Construction and Building Materials*. – 2019. – V. 227. – ID 117079.
111. Ren, S. Experimental characterization of viscoelastic behaviors, microstructure and thermal stability of CR/SBS modified asphalt with TOR / S. Ren, X. Liu, M. Li, W. Fan, J. Xu, S. Erkens // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 261. – ID 120524.
112. Liu, J. Partially replacing Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) with other asphalt binder modifier: Feasibility study / J. Liu, K. Yan, W. Liu, X. Zhao // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 249. – ID 118752.
113. Fu, H. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer / H. Fu, L. Xie, D. Dou, L. Li, M. Yu // *Construction and Building Materials*. – 2007. – V. 21. – №. 7. – P. 1528–1533.
114. Wieser, M. Polymer-bitumen interaction: a correlation study with six different bitumens to investigate the influence of SARA fractions on the phase stability, swelling, and thermo-rheological properties of sbs-pmb / M. Wieser, A. Schaur, S.H. Unterberger, M. Wieser, A. Schaur // *Materials*. – 2021. – V. 14. – №. 5. – ID 1273.
115. Осовская, И.И. Термопласты. Новейшие достижения в технологии и переработке полимеров/ И.И. Осовская, А.А. Новикова // *М-во науки и высшего образования РФ, ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. : ВШТЭ СПбГУПТД. – 2019. – С. 135.*
116. Chen, S. Preliminary study of modified asphalt binders with thermoplastics: The Rheology properties and interfacial adhesion between thermoplastics and asphalt binder / S. Chen, T. Che, A. Mohseni, H. Azari, P. A. Heiden, Z. You // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 301. – ID 124373.
117. Akkouri, N. Recycled thermoplastics modified bitumen improved with thermoplastic elastomer / N. Akkouri, S. Simou, K. Baba, A. Nounah // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – V. 150. – ID 02015.
118. Baumgardner, G.L. Responsible use of polyphosphoric acid (PPA) modification of asphalt binders / G.L. Baumgardner, A. Hand, E. Y. Aschenbrener Hajj // *U.S. Department of Transportation*. – 2023. – P. 1–12.

119. Fernandes, Sara R. M. Developing enhanced modified bitumens with waste engine oil products combined with polymers / S. R. M. Fernandes, M. R. D. Silva Hugo, R. M. Oliveira Joel, R. M. Joel // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 160. – P. 714–724.
120. Rani, S. Effect of Polyphosphoric Acid on Stress Sensitivity of Polymer-Modified and Unmodified Asphalt Binders / S. Rani, R. Ghabchi, M.Zaman, S.A. Ali // *Conference: Airfield and Highway Pavements: Testing and Characterization of Pavement Materials*. At: Chicago, IL. – 2019.
121. Lubis, A. S. The effects of low-density polyethylene (LDPE) addition to the characteristics of asphalt mixture / A. S. Lubis, Z. A. Muis, N. A. Siregar // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2nd International Conference on Civil & Environmental Engineering 20th - 21st November 2019, Langkawi, Kedah, Malaysia (IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.). – 2020. – V. 476.
122. Nizamuddin, S. Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: a comprehensive review / S. Nizamuddin, Y. J. Boom, F. Giustozzi // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – №. 19. – ID 3242.
123. Sharma, S. Composition based physicochemical analysis of modified bitumen by high-density polyethylene (HDPE) and low-density polyethylene (LDPE) / S. Sharma, S. Sharma, N. Upadhyay // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 35. – №. 3. – P. 1167–1173.
124. Tian, X. Rheology and thermal stability of polymer modified bitumen with coexistence of amorphous phase and crystalline phase / X. Tian, L. Zhou, J. Xu, Y. Qin, W. Chen, J. Dai // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 178. – P. 272–279.
125. Aravind, K. S. Effect of HDPEH polymer on viscoelastic properties of SBS modified asphalt / K. S. Aravind, D. R. Uma, K. J. Pramod // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 136. – P. 230–236.
126. Ahmedzade, P. Effect of Gamma-irradiated recycled low-density polyethylene on the high- and low-temperature properties of bitumen / P. Ahmedzade, A. Fainleib, T. Günay, O. Starostenko, T. Kovalinska // *International Journal of Polymer Science*. – 2013. – V. 2013. – № 1. – ID 141298.

127. Ahmedzade, P. Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene / P. Ahmedzade, A. Fainleib, T. Günay, O. Grygoryeva // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 69. – P. 1–9.
128. Carreño Gómez, N.H. Chemical modification of bitumen with novel isocyanate-based additive to enhance asphalt performance / N. H. Carreño Gómez, M. Oeser, O. Fleischel // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 301. – ID 124128.
129. Nashriq, J. Chemical and physical properties of poly (lactic) acid modified bitumen / J. Nashriq, A. N. I. Hakimi, R. Abdur, A. H. Norhidayah, Md. Y. Nur Izzi // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2021. – V. 12. – №. 3. – P. 2631–2642.
130. Ахмадова, Х. Х. Модифицирование битумов различными добавками – как способ улучшения дорожных битумов / Х. Х. Ахмадова, А. А. Ибрагимов, Ж. Т. Хадисова, Э. У. Идрисова // *Сборник научных статей по итогам Международной научно-практической конференции. Санкт-Петербург, 2019.* – С.104–109.
131. Золотарев, В. А. Технические свойства вязких дорожных битумов с добавками парафиновых восков / В. А. Золотарев, Я. И. Пыриг, А. В. Галкин // *Сучасні будівельні матеріали*. – 2009. – № 1. – С. 10–19.
132. Абубакарова, А. С. Исследование структурно-механических свойств парафинсодержащих нефтепродуктов / А. С. Абубакарова, Ж. Т. Хадисова, Э. А. Александрова, Б. Е. Красавцев // *Химическая технология топлив и масел*. – 2014. – № 2. – С. 38–42.
133. Аюпов, Д. А. Седиментационно-стабильные битумполимерные дисперсии строительного назначения: дисс. д т. н.:1.4.12: защищена: утв./ Д. А. Аюпов // *Казань*. – 2024.
134. Singh, S. K., Thermal degradation of SBS in bitumen during storage: Influence of temperature, SBS concentration, polymer type and base bitumen / S. K. Singh, Y. Kumar, S. S. Ravindranath // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – V. 147. – P. 64–75.
135. Luo, Wen-qian Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer / Wen-qian Luo, Jiu-cun Chen // *Construction and Building Materials*. – 2011. – V. 25. – №. 4. – P. 41830–1835.
136. Wang, R. Investigating the effectiveness of carbon nanomaterials on asphalt binders from hot storage stability, thermodynamics, and mechanism perspectives / R. Wang,

Y. Xiong, M. Yue, M. Hao, J. Yue // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 276. – ID 124180.

137. Ruimeng, S. Polyphosphoric acid and plasticizer modified asphalt: Rheological properties and modification mechanism / S. Ruimeng, S. Aimin, Ke Shi, J. Li, X. Li, F. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 309. – ID 125158.

138. Qian, C. Influence of polyphosphoric acid (PPA) on properties of crumb rubber (CR) modified asphalt / C. Qian, W. Fan, F. Ren, X. Lv, B. Xing // *Construction and Building Materials*. – 2019. – V. 227. – ID. 117094.

139. Jailani, N. Chemical and physical properties of poly (lactic) acid modified bitumen / N. Jailani, A. N. Hakimi Ibrahim, A. Rahim, N. Abdul Hassan, N. Izzi Md. Yusoff // *Ain Shams Engineering Journal*. – 2021. – V. 12. – №. 3. – P.2631–2642.

140. Li, J. The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen / J. Li, Y. Zhang, Y. Zhang // *Construction and Building Materials*. – 2008. – V. 22. – №. 6. – P. 1067–1073.

141. Polacco, G. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers / G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, L. Zanzotto // *European Polymer Journal*. – 2005. – V. 41. – №. 12. – P. 2831–2844.

142. Sarkari, N. M. Silane crosslinkable polyethylene waste as bitumen modifier: A new fortunate destiny by in time recycling of thermoplastic waste before conversion to thermoset end-of-life unrecyclable polymer / N. M. Sarkari, P. Ayar, M. Hatefi Oskouei, F. K. Khosrowshahi, M. Mohseni // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 287. – ID 122999.

143. Yu, R. Storage stability and rheological properties of asphalt modified with waste packaging polyethylene and organic montmorillonite / R. Yu, C. Fang, P. Liu, X. Liu, Y. Li // *Applied Clay Science*. – 2015. – V. 104. – P. 1–7.

144. Hubbe, M., Cellulosic nanocomposites: A review / M. Hubbe, O.J. Rojas, L.A. Lucia, M. Sain // *BioResources*. – 2008. – V. 3. – P. 929–980.

145. Tingaut, P. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose / P. Tingaut, T. Zimmermann, F. Lopez-Suevos // *Biomacromolecules*. – 2010. – V. 11. – №. 2. – P. 454–464.

146. Desseaux, S. Improved mechanical properties of bitumen modified with acetylated cellulose fibers / S. Desseaux, S. dos Santos, T. Geiger, P. Tingaut, T.

Zimmermann, M. N. Partl, L. D. Poulikakos // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – V. 140. – P. 139–144.

147. Gallo, P. Asphalt mix reinforced with vegetable fibers / P. Gallo // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – V. 236. – ID. 012024.

148. Ghabchi, R. Effect of laboratory-produced cellulose nanofiber as an additive on performance of asphalt binders and mixes / R. Ghabchi, M. P. Pereira Castro // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 286. – ID 122922.

149. Singh, G. Exploration of sisal fibre for modification of bituminous mix / G. Singh, S. Singh, R. Kumar, J. Chohan Singh // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 48. – №. 5. – P. 1352–1355.

150. Eskandarsefat, S. Fundamental properties of bitumen binders containing novel cellulose-based poly-functional fibres / S. Eskandarsefat, B. Hofko, C. O. Rossi, S. Cesare // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – V. 163. – P. 339–350.

151. Rahman, Md Tareq Possible use of cigarette butt fiber modified bitumen in stone mastic asphalt / Md Tareq Rahman, A. Mohajerani, F. Giustozzi // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 263. – ID 120134.

152. Галимова, Г.А. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов дисперсных нефтяных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д.А. Ибрагимова, И.Р. Якупов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2005. – Т. 18. – №. 20. – С. 60–64.

153. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров. / А.А. Тагер // М.: Химия. – 1968. – С. 536.

154. Шачнева, Е. Ю. Расчет степени набухания высокомолекулярного соединения / Е.Ю. Шачнева // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2017. – № 1. – С. 28–30.

155. Liu, Xi-yin Identifying the thermal storage stability of polymer-modified asphalt with carbon nanotubes based on its macroperformance and micromorphology / Xi-yin Liu, P. Wang, Yu Lu, Tian-tao Zhang, Wang Li-zhi, Wang Tong-fu // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2021. – V. 2021. – №. 1. – ID 6637999.

156. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. // М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1979. – 240 с.

157. Фазылзянова, Г. Р. Влияние структурно-группового состава асфальтенов на технологические свойства битумов / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 2. – С. 70-73.
158. Ганеева, Ю. М. Влияние состава окисленного битума на получение стабильных битумных вяжущих, модифицированных вторичным полиэтиленом / Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, А. А. Фирсин, В. И. Морозов, Т. Н. Юсупова // Журнал прикладной химии. – 2025. – Т.98. – №. 9–10. – С. 496–509.
159. Охотникова, Е. С. К вопросу о молекулярных основах устойчивости асфальтенов / Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Е. Е. Барская, Г. Р. Фазылзянова, Т. Н. Юсупова, В. И. Морозов, Д. С. Иванов // Петролеомика. – 2024. – Т. 4. – С. 64–74. [Okhotnikova, E. S. Molecular basis of asphaltene stability // E.S. Okhotnikova, Yu. M. Ganeeva, E. E. Barskaya, G. R. Fazylzyanova, T. N. Yusupova, V. I. Morozov, D. S. Ivanov // Petroleum Chemistry. – 2024. – V. 4. – P. 570–579].
160. Okhotnikova, E. S. Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes / E. S. Okhotnikova, Yu. M. Ganeeva, I. N. Frolov, T. N. Yusupova, G. R. Fazylzyanova // Construction and Building Materials. – 2022. – V. 316. – ID 126118.
161. Охотникова, Е. С. Экспресс-метод выбора вторичных полиэтиленов для получения битумных вяжущих материалов / Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, И. Н. Фролов, А. А. Фирсин, Т. Н. Юсупова, Г. Р. Фазылзянова // Сборник тезисов докладов XII Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», Москва. – 2021. – С. 762–765.
162. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Б. Вундерлих // Москва: Мир. – 1979. – 574 с.
163. Фазылзянова, Г. Р. Устойчивость и структурообразование смесей «масло – вторичный полиэтилен» / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова Ю. М. Ганеева // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Вершины науки – покорять молодым!», Уфа, 25–28 мая 2021 г. / отв. ред. С. Л. Хурсан, Башк. энцикл., 2021 – С. 187–188.

164. Фазылзянова, Г. Р. Кристаллизация вторичных полиэтиленов в углеводородных средах различного состава / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск, 17-20 мая 2021. – С. 275–276.

165. Фазылзянова, Г. Р. Сорбционные свойства вторичных полиэтиленов и их термическое поведение в смеси с маслом / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, И. Н. Фролов, Ю. Л. Карабут // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – №. 6. – С. 433–440. [Fazylzyanova, G.R. Sorption properties of recycled polyethylenes and their thermal behavior in the mixture with oil / G.R. Fazylzyanova, E.S. Okhotnikova, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, I.N. Frolov, Yu. L. Karabut // Polymer Science. Ser. A. – 2022. – V. 64. – №. 6. – P. 633–640].

166. Фазылзянова, Г. Р. Термическое поведение вторичных полиэтиленов в углеводородных средах различного состава / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Т. И. Кузнецова // Химия нефти и газа. Материалы XII Международной конференции. Томск, 26–30 сентября 2022. – С. 101–102.

167. Охотникова, Е. С. Битумные вяжущие с улучшенными пластическими свойствами / Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. Р. Фазылзянова, И. Н. Фролов // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков», 10–11 ноября 2022, Казань, 2022. – С. 94–97.

168. Фазылзянова, Г. Р. Влияние состава дисперсионной среды на устойчивость полимерно-битумных вяжущих // Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Томск, 15–19 мая 2023. – С. 395–396

169. Фазылзянова, Г. Р. Оценка совместимости модельных и товарных битумов переменного состава и вторичных полиэтиленов // Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова,

Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т.97. – № 9–10. – С. 9–20.

170. Okhotnikova, E. S. Assessing the structure of recycled polyethylene-modified bitumen using the calorimetry method / E. S. Okhotnikova, Yu. M. Ganeeva, I. N. Frolov, A. A. Firsin, T. N. Yusupova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – V. 138. – P. 1243–1249.

171. Okhotnikova, E. S. The relationship between bitumen microstructure and viscous flow / E. S. Okhotnikova, T. N. Yusupova, Yu. M. Ganeeva, I. N. Frolov, G. V. Romanov, S. A. Ziganshina // Petroleum Science and Technology. – 2015. – V. 33. – №. 4. – P. 467–472.

172. Okhotnikova, E.S Optimization of the composition of bitumen-polymer compounds based on bitumens with various disperse structures / E. S. Okhotnikova, T. N. Yusupova, Yu. M. Ganeeva, I. N. Frolov, G. V. Romanov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – V. 85. – P. 825–829.

173. Охотникова, Е. С Идентификация структуры нефтяных окисленных битумов по их реологическому поведению/ Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, И. Н. Фролов, Г. В. Романов, Морозов В. И., Н. А. Аббакумова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №. 3. – С. 11–15.

174. Кузнецова, Т. И. Получение сорбентов нефти и нефтепродуктов из полиэтиленовых отходов / Т. И. Кузнецова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева, Г.Р. Фазылзянова // В сборнике: Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Сборник материалов IX Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Чебоксары, 01-02 декабря 2022. – С. 100–101.

175. Фазылзянова, Г. Р. Определение стабильности полимер-битумных вяжущих с использованием метода калориметрии / Г. Р. Фазылзянова, Т. Н. Юсупова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 16–19 мая 2022, Томск, 2022. – С. 301–302.

176. Ganeeva, Yu. M. Thermal Characteristics of polymer modified bitumen according to simultaneous thermal analysis and microcalorimetry investigation / Yu. M. Ganeeva, E. S. Okhotnikova, T. N. Yusupova, N. I. Bryzgalov, G. R. Fazylzyanova, E. E.

Barskaya, A. R. Khamatgalimov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2025. – P. 4075–4082.

177. Фазылзянова, Г. Р. Изучение факторов, влияющих на стабильность полимерно-битумных / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева // Сборник тезисов Всероссийской с международным участием школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», 30 ноября – 2 декабря 2023, Казань. – 2023. – С. 276.

178. Фазылзянова, Г. Р. Технологические приемы получения стабильных битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами / Г. Р. Фазылзянова, Ю. М. Ганеева, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова // Сборник тезисов докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 7–12 октября 2024, Федеральная территория «Сириус». – 2024. – С. 577

179. Фазылзянова, Г. Р. Влияние условий приготовления на стабильность полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Ю. М. Ганеева // Материалы XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 20–24 мая 2024, Томск. – 2024. – С. 388–389.

180. Heydari, S. The use of plastic waste in asphalt: a critical review on asphalt mix design and Marshall properties / S. Heydari, H. Ailar, S. J. Nioushasadat Haji, K. Nasser // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 309. – ID 125185.

181. Фазылзянова, Г. Р. Стабильность полимерно-битумных вяжущих: влияние условий приготовления и оценка скорости расслаивания / Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Ю. М. Ганеева // В книге: Академический форум молодых ученых стран Большой Евразии "Континент науки". Сборник тезисов докладов. 01-04 ноября 2023, Москва, 2023. – С. 270–271.

182. Фазылзянова, Г. Р. Условия стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами / Г. Р. Фазылзянова, Ю. М. Ганеева, Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева. В 2-х томах. 19–23 мая 2025, Томск, 2025. – С. 352–353.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПРАВКА

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного сотрудника лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Фазылзяновой Гульнур Рафисовны, выполненной по теме «Повышение седиментационной стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

При хранении и транспортировке битумполимерного вяжущего (БПВ) в горячем виде вне зависимости от типа полимерного модификатора наблюдается явление обратной седиментации, т.е. всплывание полимерного модификатора. В диссертационной работе установлено, что всплывание полимера сопровождается осаждением асфальтенов. Одновременная разнонаправленная седиментация усугубляет неоднородность битумно-полимерных вяжущих (БПВ) и накладывает ограничения на время их хранения и транспортировки без перемешивания, что отражено в ГОСТ 52056-2003.

По данным работы Фазылзяновой Г.Р. выявлены ключевые закономерности и сформулированы следующие рекомендации для получения стабильных битумполимерных материалов, отвечающих требованиям ГОСТ по пластическим свойствам:

- 1) Применение вторичных полиэтиленов высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП);
- 2) Использование битумов с повышенным содержанием парафинонафтеновых углеводородов;
- 3) Увеличение времени перемешивания до 300-600 минут.

Использование этих рекомендаций позволит минимизировать последствия расслоения продукта при хранении и транспортировке и увеличить среднюю дальность перевозок БПВ без механического перемешивания и эффективной циркуляции.

Директор ООО «Контур»



А.А. Кварандзия

АЖ «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»

ТАТАРСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

420061, г.Казань, ул. Н. Ершова, д. 29, а/я 113

тел/факс: (843) 272-41-74, 272-05-45

АО «ТАТНЕФТЕХИМИНВЕСТ-ХОЛДИНГ»

РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН

р/с 40702810800020000274, к/с 30101810000000000805

БИК 049205805, «Ак Барс» Банк г. Казани

ИНН 1653010285, ОКПО 36641789, ОКОНХ 96190

СПРАВКА

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного сотрудника лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Фазылзяновой Гульнур Рафисовны, выполненной по теме:

«Повышение седиментационной стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Определение седиментационной стабильности битумполимерного вяжущего (БПВ) при высокотемпературном хранении осуществляется в соответствии с ГОСТ EN 13399-2013 «Битумы и битуминозные вяжущие. Определение стабильности модифицированных битумов при хранении». Согласно сложившейся практике, для сравнительного анализа свойств верхней и нижней третей БПВ преимущественно используются реологические показатели.

Результаты диссертационного исследования продемонстрировали ограничения реологических методов в оценке седиментационной устойчивости битумных вяжущих (БПВ) и позволили разработать экспресс-методику оценки седиментационной стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами, по данным калориметрии с количественным определением полиэтилена в верхнем и нижнем слоях БПВ.

Высокая сходимость результатов седиментационной стабильности, полученных весовым и калориметрическим методами, подтверждает эффективность предложенной Фазылзяновой Г.Р. экспресс-методики. Это дает основания рекомендовать разработанную Фазылзяновой Г.Р. экспресс-методику для внедрения в практику рутинных измерений.

С уважением,

кандидат химических наук
заместитель генерального директора



И.З. Салихов



ООО "ТЭПС"

Общество с ограниченной ответственностью «ТЭПС»
420127, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Михаила Миля 63Б, офис 220-М
тел.: +7(960) 034-87-87
ИНН 1658111897 / КПП 168301001
E-mail: tpm2006@mail.ru

Исх. № 04_от «17» апреля 2026г.

Справка

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного сотрудника лаборатории химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Фазылзяновой Гульнур Рафисовны, выполненной по теме «Повышение седиментационной стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

ООО «ТЭПС» является производителем термопластичных полиолефиновых модификаторов битума, предназначенных для расширения эксплуатационного диапазона битумнополимерных гидроизоляционных материалов (в том числе рулонных), гибкой черепицы, а также мастик горячего нанесения и полимернобитумных вяжущих, которые позиционируются как премиальные и имеющие большой срок службы.

Проблема седиментационной стабильности битумнополимерных вяжущих, исследованная в диссертационной работе Фазылзяновой Г.Р., является не новой, но до сих пор не нашла своего решения. Производителям битумнополимерных вяжущих хорошо известно, что независимо от типа полимерного модификатора, наблюдается его склонность к обратной седиментации, проявляющейся во всплывании при хранении и транспортировке в нагретом состоянии. Более того, в рамках исследования установлено, что расслоение модифицированного битума сопровождается не только всплыванием полиэтилена, но и осаждением асфальтенов, что усугубляет неоднородность конечного продукта. Таким образом, разработка седиментационно стабильных битумнополимерных вяжущих представляет собой задачу, имеющую существенное практическое значение.

Полученные в диссертационной работе практические и теоретические результаты, а именно влияние состава окисленного битума и структуры вторичного полиэтилена на повышение стабильности битумнополимерного вяжущего учитываются при выборе пластификаторов при производстве модификатора марки «ТПМ» на основе полиолефинов.

Генеральный директор



Л.Р. Хадиева