

На правах рукописи



ФАЗЫЛЗЯНОВА ГУЛЬНУР РАФИСОВНА

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

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в 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»

Научный руководитель	Ганеева Юлия Муратовна , доктор химических наук, заведующий лабораторией 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»
Официальные оппоненты	Туманян Борис Петрович , доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии переработки нефти федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва) Аюпов Дамир Алиевич , доктор технических наук, доцент, ведущий инженер Службы по композиционным материалам Центра обслуживания бизнеса ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина (г. Альметьевск)
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ) (г. Томск)

Защита состоится «03» декабря 2026 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=597055>

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.2.312.06,

кандидат технических наук



С.М. Петров.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 разделному сбору, в промышленно развитых странах мира для получения битумполимерных 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 Уэльсы (UNU, Испания), Чанъаньский 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 нефтеновые 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 парафинонафтеновые 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 Web of Sciences, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность работы, сформулированы цель, задачи

исследования, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору методов регулирования свойств БПВ, анализу существующих модификаторов и способов обеспечения седиментационной стабильности. Установлено, что, несмотря на значительный интерес к теме, проблема седиментационной устойчивости БПВ остается нерешенной, а комплексные исследования в данном направлении практически отсутствуют. Выявленные пробелы в знаниях послужили основанием для постановки цели и задач диссертационного исследования.

Во второй главе приведена характеристика объектов исследования, описаны методы анализа их состава и физико-химических свойств.

В качестве объектов исследования выбраны 4 товарных битума различных марок: Битум 1 - БНК 40/180 (ООО «Киришинефтеоргсинтез»); Битум 2 - БНК 40/180 (АО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания»); Битум 3 - БНД 60/90 (АО «Газпромнефть – ОНПЗ»); Битум 4 - БНК-У 45/190 (ПАО «Славнефть-ЯНОС») и полимерные отходы класса полиэтиленов, предоставленные ООО «ТЭПС» (г. Казань). БПВ на основе товарных битумов готовили путем механического перемешивания верхнеприводной мешалкой при 180 °С в течение 90 минут со скоростью 1200 об/мин (эти условия далее будут именоваться базовыми). Содержание вторичного ПЭ в БПВ составляло 7 масс. %.

При проведении экспериментальных исследований состава битумов и структуры ПЭ применялись современные методы физико-химического анализа: ИК-Фурье спектроскопия, вискозиметрия, калориметрия, рентгенофазовый анализ (РФА), ГЖХ, масс-спектрометрия, ЭПР спектроскопия, элементный анализ. Пластические свойства битумных вяжущих оценивались по трем параметрам: температуре размягчения (ГОСТ 11506-73), температуре хрупкости (ГОСТ 11507-78) и интервалу пластичности (ГОСТ 11505-75).

Стабильность БПВ определяли согласно ГОСТ EN 13399-2013.

Степень сегрегации (R_d) оценивали по формуле¹ (1):

$$R_d = \left| \frac{P_1 - P_2}{(P_1 + P_2)/2} \right| \times 100\%, \quad (1)$$

где P_1 и P_2 - содержание ПЭ или асфальтенов в верхнем и нижнем слоях соответственно. В стабильных при высокотемпературном хранении БПВ степень сегрегации близка к 0%, при полном расслоении степень сегрегации равна 200%.

Глава три посвящена исследованию состава и свойств нефтяных битумов и структуры вторичных ПЭ, используемых в работе для получения БПВ.

3.1 Изучение состава и пластических свойств битумов

Компонентный состав и пластические свойства битумов приведены в таблице 1.

¹ Liu Xi-yin, Wang P. and etc. Identifying the thermal storage stability of polymer-modified asphalt with carbon nanotubes based on its macroporformance and micromorphology / Liu Xi-yin, Wang P., Lu Yu, Zhang Tian-tao, Wang Li-zhi, Wang Tong-fu // Advances in materials science and engineering. 2021. – V. 2021. – I. 1. – ID 6637999

Согласно композиционным параметрам, Битум 1 и Битум 3 являются коллоидно нестабильными (индекс Гастеля, $I_c \approx 0,9-1,0$; показатель растворимости, $P_r \approx 2,8-2,9$), Битум 2 и Битум 4 – коллоидно стабильными ($I_c \approx 0,3-0,4$, $P_r \approx 7,4-7,9$). Пластические свойства битумов соответствуют их маркам.

Таблица 1 – Компонентный состав битумов и их пластические свойства

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
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)	0,9	0,3	1,0	0,4
Показатель растворимости, P_r	2,8	7,4	2,9	7,9
Смолы/Асфальтены,	1,9	5,2	2,2	1,9
<i>Пластические свойства:</i>				
Температура размягчения, °С	42	39	44	47
Температура хрупкости, °С	-25	-12	-12	-22
Интервал пластичности, °С	67	51	56	69
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	154	172	92	144

Комплексный анализ выявил существенные различия в компонентном составе битумов (Битум 1 характеризуется повышенным содержанием парафинонафтеновых углеводородов (ПНУ), Битум 3 – твердых парафинов, Битум 4 – ароматических углеводородов, Битум 2 отличается пониженным содержанием асфальтенов), а также в химическом составе битумных компонентов, что подтверждает правильность их выбора для исследования влияния состава на свойства БПВ.

3.2 Изучение структуры вторичных ПЭ

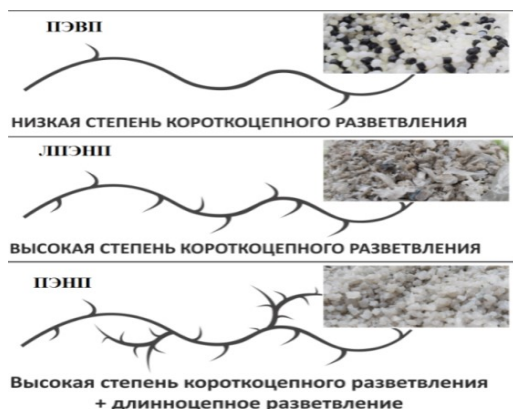


Рисунок 1 – Внешний вид и структура вторичных ПЭ

Исследуемые образцы полимерных отходов были сгруппированы в три категории на основе структурного сходства с ПЭ высокой плотности (ПЭВП), линейным ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП) и ПЭ низкой плотности (ПЭНП). Внешний вид и ориентировочные структуры представлены на рисунке 1.

В таблице 2 приведены физико-химические и структурные характеристики вторичных ПЭ, рассчитанные по данным ИК спектроскопии, РФА и калориметрии. В ряду ПЭВП - ЛПЭНП - ПЭНП увеличивается деградация кристаллической структуры: снижаются температура

плавления и размер кристаллитов, при этом параметры ячейки увеличиваются.

Таблица 2 – Физико-химические и структурные характеристики вторичных ПЭ

Характеристика	ПЭВП	ЛПЭНП	ПЭНП
Физико-химические характеристики			
Плотность, г/см ³	0,959	0,937	0,915
Показатель текучести расплава, г/10 мин при 180 °С	0,36	1,77	2,34
Температура стеклования, °С	-14	-33	-37
Температура текучести, °С	132	112	113
Данные ИК спектроскопии			
Степень кристалличности, %	54	33	31
Разветвленность структуры, СН ₃ /100С	0,22	1,49	4,27
Полнопрофильный анализ по данным РФА			
Степень кристалличности, %	63,6	46,6	46,2
Параметры ячейки, Å	a=7,4205 b=4,9525 c=2,5462	a=7,4311 b=4,9536 c=2,5477	a=7,4577 b=4,9614 c=2,5479
Средний размер кристаллита, нм	31,0	23,9	18,0
Данные калориметрии			
Температура начала плавления, Т _{н. пл.} , °С	124,8	89,7	90,8
Температура плавления, Т _{пл.} , °С	133,9	127,5	113,2
Энтальпия теплового процесса, Дж/г	168,5	82,6	61,7
Степень кристалличности, %	62,1	30,4	22,7

Установлены различия в молекулярно-массовом распределении образцов: ПЭВП имеет широкое распределение (64–222 тыс. а.е.м.), ЛПЭНП — более узкое и однородное (125–195 тыс. а.е.м.). Анализ ПЭНП не выполнен ввиду сильного загрязнения пробы.

Таким образом, комплексный анализ полимерных отходов показал, что выбранные для исследования образцы относятся к разным типам ПЭ (ПЭВП, ЛПЭНП, ПЭНП) и различаются по структуре, физико-химическим свойствам и термическим характеристикам.

Глава четыре посвящена изучению совместимости вторичных ПЭ с соединениями, моделирующими отдельные битумные компоненты, а также с модельными битумами.

4.1 Изучение совместимости вторичных ПЭ с индивидуальными углеводородами различных классов

При изучении сорбционных свойств вторичных ПЭ (степень набухания и способность удерживать растворитель) по отношению к ароматическим углеводородам (УВ) (*о*-ксилол), алканам (*н*-декан) и нафтеновым УВ (декалин) установлено (таблица 3), что:

– степень

набухания практически не зависит от структуры ПЭ;

– при повышении температуры до 130 °С степень набухания всех

Таблица 3 – Степень набухания вторичных ПЭ в индивидуальных растворителях при комнатной температуре (25 °С) и при 130 °С

ПЭ \ Растворитель	ПЭВП		ЛПЭНП		ПЭНП	
	25 °С	130 °С	25 °С	130 °С	25 °С	130 °С
<i>О</i> -ксилол	0,1	9,5	0,5	9,5	0,2	9,3
Декан	0,1	7,0	0,4	6,7	0,2	7,7
Декалин	0,1	9,2	0,6	10,2	0,3	10,5

ПЭ существенно увеличивается;

– наибольшая степень набухания ПЭ наблюдается в среде ароматических и нафтеновых углеводородов.

Сорбция молекул растворителя полимером приводит к смещению температуры его кристаллизации в сторону более низких температур. Величина данного сдвига зависит от состава среды: в случае декана сдвиг минимальный (на 22–25 °С), в случае декалина – максимальный (на 40–46 °С).

По данным термического анализа (по потере массы при нагревании до 200°С), удерживающая способность ПЭ по отношению к декалину - максимальная, по отношению к о-ксилолу - минимальная. По-видимому, в среде насыщенных УВ происходит внутримолекулярное, а в среде ароматических УВ – межструктурное набухание ПЭ.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о высокой совместимости ПЭ с нафтовыми 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 ПЭ с минеральными маслами различного состава

Выбранные минеральные масла (масло индустриальное марки И-40А – далее Масло 1 и масло трансформаторное гидрокрекинга ГК – далее Масло 2) значительно различаются по плотности и составу (таблица 4): Масло 1 содержит практически равные количества ПНУ и ароматических УВ, в Масле 2 преобладают ПНУ.

Таблица 4 – Состав и плотность масел

Масло	Компонентный состав, масс. %		Плотность, кг/м ³
	ПНУ	Ароматические УВ	
Масло 1	45	55	921
Масло 2	88	12	859

При изучении влияния состава масел на сорбционные свойства вторичных ПЭ (таблица 5), установлено, что наиболее

высокой степенью набухания при комнатной температуре ($\alpha_{н0}$) и при температуре 150 °С ($\alpha_{н1}$) обладают ЛПЭНП и ПЭНП, при этом в Масле 2 с повышенным содержанием ПНУ степень набухания значительно выше, что говорит о его большей совместимости с ПЭ.

Для изучения поведения полимера в условиях, приближенных к технологическим режимам приготовления БПВ, разработана методика определения степени его набухания при интенсивном перемешивании. С этой целью оценивалась степень набухания ПЭ, извлеченного из модельной смеси «Масло + вторичный ПЭ», полученной при базовых условиях, через сутки после приготовления ($\alpha_{нП}$, таблица 5).

При интенсивном перемешивании степень набухания ЛПЭНП и ПЭНП в маслах разного состава так же выше по сравнению с ПЭВП. Снижение степени набухания ($\alpha_{\text{нп}}$) в Масле 2 при интенсивном перемешивании, вероятно, обусловлено его частичным растворением. Это подтверждается данными ИК спектроскопии (усиление полосы поглощения при 720 см^{-1} в масляной фазе) и калориметрии, согласно которым структура ЛПЭНП в маслах восстанавливается лишь частично, а структура ПЭНП подвергается полной аморфизации.

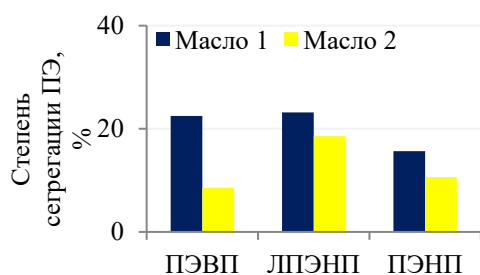


Рисунок 2 – Степень сегрегации ПЭ в смеси «Масло + вторичный ПЭ»

Таблица 5 – Степень набухания ПЭ в маслах в условиях различных технологических режимов

ПЭ	Масло 1			Масло 2		
	$\alpha_{\text{н0}}$	$\alpha_{\text{н1}}$	$\alpha_{\text{нп}}$	$\alpha_{\text{н0}}$	$\alpha_{\text{н1}}$	$\alpha_{\text{нп}}$
ПЭВП	0,001	1,2	1,0	0,03	1,96	0,70
ЛПЭНП	0,029	2,2	2,3	0,47	3,19	1,10
ПЭНП	0,054	1,8	2,3	0,25	2,70	1,00

При изучении стабильности смесей «Масло + вторичный ПЭ» (рисунок 2), было обнаружено, что степень сегрегации ПЭ в смеси на основе Масла 2 с повышенным содержанием ПНУ заметно ниже (не более 20%). Кроме того, установлено, что степень сегрегации смесей с использованием ЛПЭНП выше по сравнению со смесями с ПЭВП и ПЭНП.

Выявлена прямая корреляция между степенью набухания ПЭ и интенсивностью сегрегации смеси. Это обусловлено ростом градиента плотности между набухшим полимером и битумной средой.

4.3 Изучение влияния смолисто-асфальтовых компонентов на седиментационную стабильность битумполимерных вяжущих

Приготовлены модельные битумы на основе Масла 1 с добавлением 5 и 35 масс. % смол и 5, 10 и 20 масс. % асфальтенов, проведена их модификация ЛПЭНП в соответствии с базовыми условиями. Наличие в системе смолисто-асфальтовых компонентов приводит к снижению степени набухания ПЭ (таблица 6).

Депрессорное влияние смолисто-асфальтовых компонентов на степень набухания ПЭ в битумной среде подтверждается данными калориметрии: характеристические температуры тепловых эффектов ПЭ при

Таблица 6 – Сорбционные свойства вторичного ЛПЭНП по отношению к модельным битумам на основе Масла 1

№ образца	Модельный битум + ЛПЭНП	Степень набухания, $\alpha_{\text{нп}}$
1	Масло 1	2,3
2	Масло 1 + 5% смол	0,4
3	Масло 1 + 35% смол	1,2
4	Масло 1 + 5% асфальтенов	0,5
5	Масло 1 + 10% асфальтенов	0,5
6	Масло 1 + 20% асфальтенов	0,2

нагревании или охлаждении в присутствии смол и асфальтенов практически не меняются. Адсорбция этих компонентов на поверхности полиэтиленовых частиц затрудняет

проникновение низкомолекулярных УВ в объем полимера и снижает степень его набухания.

Установлено, что при содержании в системе смол до 35 масс. % и асфальтенов до 5 масс. % степень сегрегации ПЭ не превышает 30% (рисунок 3), что свидетельствует о достаточно высокой седиментационной стабильности данных смесей при высокотемпературном хранении. При содержании в системе асфальтенов более 5 масс. % происходит практически полная сегрегация не только ПЭ, но и асфальтенов.

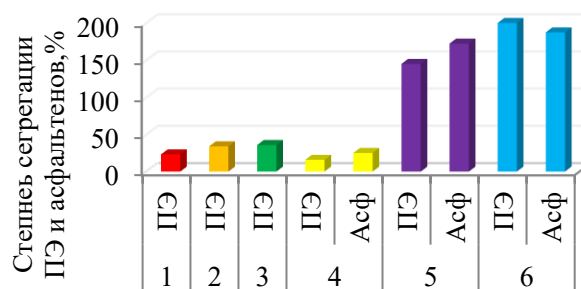


Рисунок 3 – Степень сегрегации ПЭ и Асфальтенов в образцах 1 - 6 (в соответствии с нумерацией в таблице 6)

Таким образом, на модельных битумных системах показано, что стабильность БПВ зависит от состава битума (ПНУ стабилизируют, а асфальтены дестабилизируют битумполимерные смеси), структуры ПЭ (меньшая совместимость замечена для ЛПЭНП), а также способа его введения (интенсивное перемешивание приводит к частичному растворению ПЭ).

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

В ходе изучения совместимости вторичных ПЭ с маслами разного состава было замечено, что в масляной среде ЛПЭНП образует мелкодисперсный порошок, обладающий высокими сорбционными свойствами, в частности, высокой нефтеемкостью, который пригоден для использования в качестве сорбента при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. С целью утилизации отработанного сорбента предлагается его использовать в качестве модификатора битумного вяжущего. Модификация Битума 4 отработанным сорбентом в количестве 7 масс. % (2,4% - ЛПЭНП, 4,6% - нефтепродукт) приводит к снижению пенетрации (на 28%), увеличению эксплуатационного интервала (на 35°C), повышает устойчивость к деформациям на 23,2°C и трещиностойкость вяжущего на 11,6°C.

Пятая глава посвящена изучению седиментационной стабильности БПВ на основе товарных битумов и вторичных ПЭ различной структуры, приготовленных при базовых условиях. Седиментационная стабильность полученных БПВ оценена весовым методом (таблица 7). Установлено, что все приготовленные при базовых условиях БПВ полностью расслаиваются при высокотемпературном хранении, независимо от состава битума и структуры ПЭ ($R_{d_ПЭ} = 200\%$).

С использованием метода калориметрии разработан экспресс-метод определения

стабильности БПВ. Расчет степени сегрегации (формула 1) осуществляется с использованием величин энтальпии плавления ПЭ в верхнем и нижнем слоях БПВ (Р1 и Р2 соответственно). Рассчитанная по данным калориметрии степень сегрегации, R_{d_Cal} , достаточно хорошо соответствует данным, рассчитанным весовым методом, и так же свидетельствует о полной сегрегации ПЭ в БПВ (таблица 7).

Таблица 7 – Степень сегрегации (R_d) БПВ, рассчитанная разными методами

Образец БПВ	По весовому методу		По методу калориметрии, R_{d_Cal} , %
	$R_{d_ПЭ}$, %	$R_{d_Асф}$, %	
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

При исследовании стабильности БПВ весовым методом установлено, что при высокотемпературном хранении помимо всплытия полимера ($R_{d_ПЭ} = 200\%$) происходит осаждение асфальтенов ($R_{d_Асф} = 88 - 185\%$) (таблица 7).

На примере БПВ, приготовленных на основе Битума 2 и Битума 3,

модифицированных ЛПЭНП, показано, что оценка стабильности БПВ по реологическим показателям, а именно, по температуре размягчения, дает некорректные результаты (таблица 8).

Таблица 8 – Высокотемпературная стабильность БПВ, определенная по температуре размягчения, весовым методом и по данным калориметрии

Параметры	Битум 2+ЛПЭНП		Битум 3+ЛПЭНП	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
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 ПЭ, $R_{d_ПЭ}$, % (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	
Степень сегрегации ПЭ (R_{d_Cal}), % (метод калориметрии)	200		200	

Одновременная разнонаправленная сегрегация полимерной и асфальтеновой фаз, которая происходит при высокотемпературном хранении этих БПВ ($R_{d_ПЭ} = 190$ и 178% , $R_{d_Асф} = 88$ и 170% ; $R_{d_Cal} = 200\%$, соответственно), приводит к их полному расслоению. При этом верхняя, обогащенная ПЭ, и нижняя, обогащенная асфальтенами, части могут иметь

сравнимые температуры размягчения, на основании чего могут быть сделаны неверные выводы о стабильности БПВ (таблица 8).

Изучена кинетика расслоения БПВ при высокотемпературном хранении. На примере Битума 4 показано, что практически полная сегрегация ПЭ (190–200%) и достаточно высокая сегрегация асфальтенов (130–180%) происходит в течение 6 часов. Наиболее быстрое расслоение происходит в битумном вяжущем, модифицированном ПЭВП, замедленное – в битумном вяжущем, модифицированном ПЭНП.

Таким образом, при базовых условиях приготовления стабильность БПВ практически не зависит от состава битума и от структуры ПЭ: в течение суток после приготовления в БПВ происходит полная сегрегация ПЭ (200%) и достаточно высокая сегрегация асфальтенов (>100%).

Считаем целесообразным исследовать влияние технологических параметров производства БПВ на седиментационную стабильность БПВ.

В главе шесть приведены результаты по подбору технологических параметров приготовления БПВ с улучшенными свойствами.

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

Показано, что увеличение времени (от 90 до 600 мин) и скорости перемешивания (от 350 до 1200 об/мин) приводят к повышению стабильности БПВ, модифицированных вторичными ПЭВП и ПЭНП (рисунок 4): для ПЭВП существенное снижение степени сегрегации наблюдается уже через 300 мин перемешивания, а для ПЭНП - через 450 мин перемешивания со скоростью 1200 об/мин. При этом изменение условий приготовления практически не влияет на стабильность БПВ, модифицированного ЛПЭНП.

Выявлено влияние состава битума на седиментационную стабильность БПВ, приготовленных при перемешивании в течение 600 мин со скоростью 1200 об/мин. На примере битумных вяжущих, приготовленных на основе Битума 2, Битума 3 и Битума 4, модифицированных ПЭНП, установлено, что стабильность вяжущих увеличивается в ряду БПВ 2 – БПВ 4 – БПВ 3 со снижением степени сегрегации ПЭ (R_{d_Cal}) 183,1, 50,0 и 5,5 % соответственно. Структурная организация БПВ при этом меняется от неоднородной дисперсии полимера в битуме через со-непрерывную структуру и далее до инверсии фаз (рисунок 5).

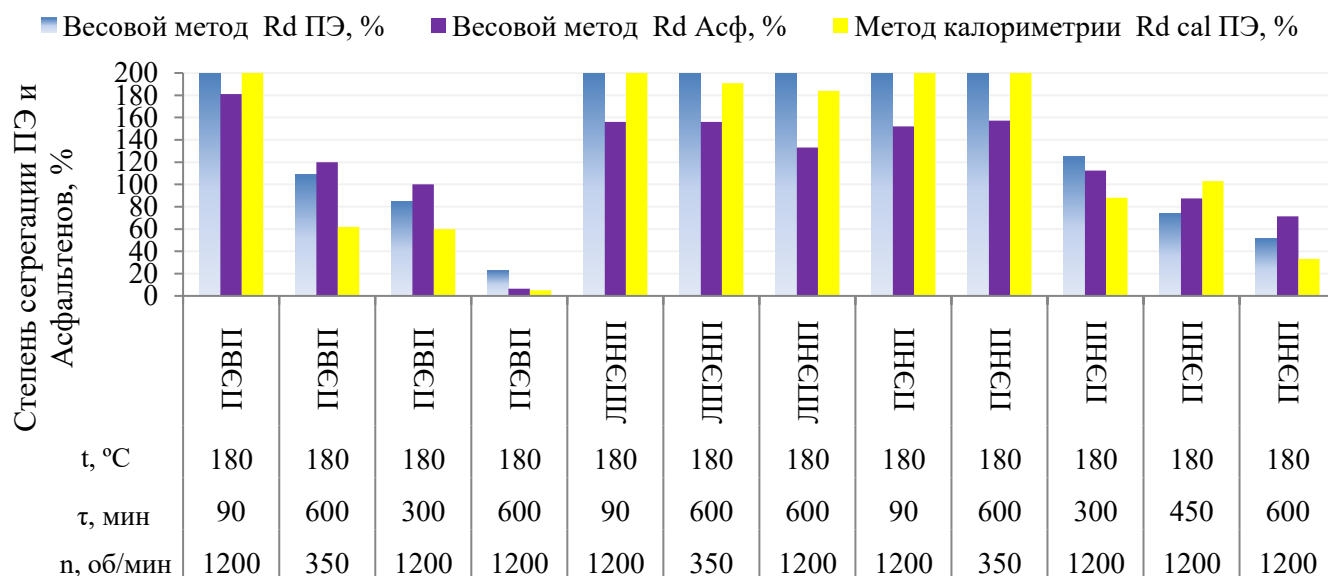
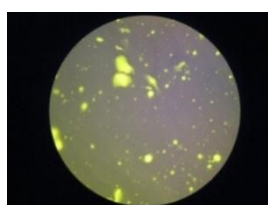
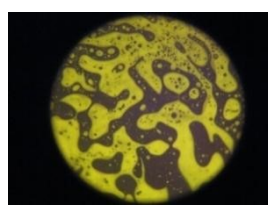


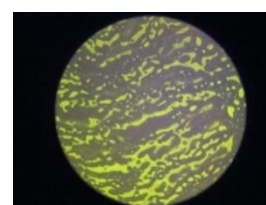
Рисунок 4 - Влияние условий приготовления на стабильность БПВ на основе Битума 4



Битум 2 +ПЭНП



Битум 3 +ПЭНП



Битум 4 +ПЭНП

Рисунок 5 – Микрофотографии БПВ, приготовленных на основе: Битума 2, Битума 3, Битума 4 и ПЭНП (скорость перемешивания 1200 об/мин, время перемешивания 600 мин при T=180°C)

Высокая стабильность БПВ на основе Битума 3, коллоидно-нестабильного и обогащенного твердыми парафинами, обусловлена более высокой совместимостью вторичного ПЭ с парафинонафтеновой фракцией битума, а также его повышенной вязкостью (о чем говорит низкое значение пенетрации). Низкая стабильность БПВ на основе Битума 2 может быть связана с низкой совместимостью ПЭНП с битумом, обедненным ПНУ, и низкой вязкостью.

Таким образом, для ПЭНП и ПЭВП за счет варьирования технологических параметров могут быть получены седиментационно стабильные БПВ.

6.2 Альтернативный способ повышения седиментационной стабильности БПВ при высокотемпературном хранении

Изменение технологических параметров процесса приготовления БПВ не позволило улучшить седиментационную стабильность битумных вяжущих, модифицированных ЛПЭНП. В качестве альтернативной стабилизирующей добавки предлагается использовать свекловичный жом - отход свеклосахарной промышленности. Для решения проблемы

термодеструкции свекловичного жома при повышенных температурах получения БПВ разработан метод его поэтапного введения в битум, позволяющий сохранить его свойства.

Первый этап включает приготовление БПВ, модифицированного ЛПЭНП в условиях базового эксперимента. На втором этапе предварительно высушенный жом (20 масс. %) вводится в БПВ, охлаждённое до 130-135 °С (чуть выше температуры плавления ЛПЭНП) при постоянном перемешивании со скоростью 1200 об/мин в течение 60 мин. Такой подход приводит к стабилизации полимерной ($R_{d_ПЭ} < 25\%$) и асфальтовой ($R_{d_Асф} < 50\%$) фаз и существенно снижает время приготовления седиментационно стабильного БПВ.

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 парафинонафтеновых 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 битумных вяжущих, модифицированных ПЭВП и ПЭНП, при производстве БПВ с улучшенными свойствами. Дальнейшие исследования предполагается проводить для изучения седиментационной стабильности БВ, модифицированных ЛПЭНП.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. 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.
2. 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.
3. **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. P. 633–640.
4. 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.
5. **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. 621–632.
6. 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.
7. **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.

Публикации в сборниках научных трудов

8. **Фазылзянова, Г.Р.** Кристаллизация вторичных полиэтиленов в углеводородных средах различного состава / Г.Р. Фазылзянова, Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 17-20 мая, Томск. – 2021. – С. 275–276.
9. **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!», 25–28 мая, Уфа / отв. ред. С. Л. Хурсан. – Уфа : Башк. энцикл. – 2021 – С. 187.
10. 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», 5-9 октября, Москва. – 2021. – С. 762–765.
11. **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, Томск. – 2022. – С. 301–302.
12. 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, Казань. – 2022. – С. 94–97.
13. **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 // Материалы XII Международной конференции «Химия нефти и газа», 26–30 сентября, Томск. – 2022. – С. 101–102.
14. Кузнецова, Т.И. Получение сорбентов нефти и нефтепродуктов из полиэтиленовых отходов / Т.И. Кузнецова, Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, **Г.Р. Фазылзянова** // Сборник материалов IX Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», 01-02 декабря, Чебоксары. – 2022. – С. 100–101.
15. **Фазылзянова, Г.Р.** Влияние состава дисперсионной среды на устойчивость полимерно-битумных вяжущих / Г.Р. Фазылзянова, Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева //

Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 15–19 мая, Томск. – 2023. – С. 395–396.

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

17. **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, Казань. – 2023. – С. 276.

18. **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, Томск. – 2024. – С. 388–389.

19. **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, Федеральная территория «Сириус». – 2024. – С. 577.

20. **Фазылзянова, Г.Р.** Условия стабильности битумных вяжущих, модифицированных вторичными полиэтиленами / Г.Р. Фазылзянова, Ю.М. Ганеева, Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова // Материалы XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 19–23 мая, Томск. – 2025. – С. 352–353.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ганеевой Ю.М. и д.х.н. Юсуповой Т.Н., к.х.н. Охотниковой Е.С. и к.х.н. Барской Е.Е. за помощь в проведении экспериментов, а также ценные советы и консультации при обсуждении данной работы.