

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ФИРСИН АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ
ВТОРИЧНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНАМИ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

1.4.12. Нефтехимия

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Башкирцева Наталья Юрьевна

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРАМИ	9
1.1 Производство, основные характеристики и возможности применения нефтяных битумов как строительных и гидроизоляционных материалов	9
1.1.1 Состав нефтяных битумов.....	11
1.1.2 Дисперсная структура нефтяных битумов	14
1.2 Модификация битумов.....	16
1.2.1 Основные принципы модификации битума полимерами	17
1.2.2 Совместимость полимера и компонентов битума	21
1.2.3 Современные методы исследования битумов и битумных материалов	22
1.3 Полимеры, использующиеся для модификации битума.....	26
1.3.1 Применение термоэластопластов для модификации.....	26
1.3.2 Модификация полиолефинами	27
1.4 Особенности применения вторичных полимеров для модификации битумов	28
1.4.1 Типы вторичных полимеров для модификации битума.....	30
1.4.2 Влияние полимера на эксплуатационные свойства битума.....	31
1.4.3 Новые подходы к исследованию битума и битум-полимерных материалов ...	33
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1 Объекты исследования	36
2.2 Методы исследования	36
2.2.1 Определение показателей битума и битум-полимерных композиций	36
2.2.2 Инструментальные методы исследований	37
2.2.3 Математические методы исследования	39
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. БИТУМЫ И БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	40
3.1 Исследование влияния состава на пластичные и эксплуатационные свойства битума	40

3.1.1 Эксплуатационные и пластичные свойства исходных битумов	40
3.1.2 Определение фракционного, структурно группового и элементного состава битума и его компонентов	43
3.1.3 Исследование влияния групповых компонентов битума на его внутреннюю структуру	52
3.1.4 Модельные битумные системы	59
3.1.5 Исследование базовых битумов	68
3.1.6 Влияние условий хранения на эксплуатационные свойства битума и битум-полимерных композиций	70
3.2 Битум-полимерные композиции на основе вторичных полиэтиленов.....	76
3.2.1 Исследование и отбор полимерных модификаторов.....	76
3.2.2 Определение пластических свойств битум-полимерных композиций.....	82
3.2.3 Методика программной оценки качества битум-полимерных смесей.....	88
3.2.4 Особенности применения вторичных полиэтиленов для производства битум-полимерных материалов.....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Активный рост темпов строительства гражданских и промышленных объектов с применением кровельных материалов нового поколения, кратное увеличение объемов дорожного строительства приводит к существенному повышению спроса на базовые битумы и битумные материалы с высоким уровнем эксплуатационных характеристик. Вместе с тем ежегодно увеличивается количество отходов полимерной промышленности, в частности полиэтиленовой пленки, тары и упаковки, раздельный сбор которых в последнее время дает возможность их промышленной переработки. Комплексное решение данных задач позволяет решить проблемы расширения ассортимента битумных материалов, увеличения объема их производства и снижения экологической нагрузки в регионе.

В дорожном строительстве в качестве модификаторов для получения вяжущего обычно применяются такие полимеры как стирол-бутадиен-стирол (СБС), атактический полипропилен (АПП) и другие стандартные модификаторы. Их применение ограничивается возможностями производственных мощностей химических предприятий, кроме того, большая часть используется в производстве вяжущих для дорожного строительства или идет на экспорт. Поэтому для других отраслей, таких как производство кровли и гидроизоляции, необходимо искать альтернативные модификаторы для получения битумных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами. Одним из вариантов решения этой проблемы является вовлечение переработанных (вторичных) полимеров в качестве модификатора либо его составной части для производства битумных материалов с высоким уровнем качества. При этом возникают определенные трудности с подбором оптимальных рецептур, так как состав и характеристики вторичных полимеров нестабильны, что требует постоянного контроля и корректировки составов в процессе производства битумных материалов. Это вызвано тем, что в отличие от исходных (чистых) полимеров на свойства модификаторов на основе вторичных полимеров сильное влияние оказывает происхождение полимера, условия его сортировки и вторичной переработки, а также частичная дегградация, деструкция полимера, возникающая во время эксплуатации, что неизбежно приводит к постоянному изменению его характеристик. В связи с этим, для вовлечения вторичных полимеров в производство и обеспечения стабильного качества выпускаемых битумных материалов необходима разработка методик экспресс контроля и быстрой адаптации рецептур в зависимости от состава и характеристик базовых битумов и отходов полиэтиленов.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования по совмещению модифицирующих добавок с базовыми битумами для улучшения их свойств ведутся уже достаточно долгое время. Изучение современной научной

литературы по данной тематике показало, что сейчас исследователи сконцентрированы на разработке технологий применения различных модификаторов, в том числе, основанных на математических моделях. Используя такой подход, можно оптимизировать подбор известных полимеров и их композиций в качестве модификаторов. Такие исследования проводятся научными группами в России: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина (Москва), Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова (Казань), Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, так и за рубежом: Восточный Китайский политехнический университет (Шанхай), Университет Сиань Цзяотун (Китай), Университет Калабрии (Италия), Университет Альберты (Канада) и др. При применении вторичных полимеров для модификации битумов, характеристики которых меняются от партии к партии, классический подход не всегда может дать адекватный результат.

Цель работы:

Разработка критериев получения высококачественных битум-полимерных композиций для производства кровельных строительных материалов с применением вторичных полимеров с учетом состава базовых битумов и отходов полиэтиленов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- выявить закономерности влияния состава битума и времени термического воздействия на его надмолекулярную структуру и фазовые переходы и установить взаимосвязь с эксплуатационными характеристиками;
- определить влияние состава вторичных полиэтиленов на совместимость с различными по составу базовыми битумами, изучить процессы формирования микроструктуры дисперсной системы битум-полимерных материалов и ее устойчивость;
- разработать критерии получения стабильных битум-полимерных композиций для производства кровельных строительных материалов с применением отходов полиэтиленов на основании анализа закономерностей формирования их микроструктуры с учетом особенностей группового состава базовых битумов;
- определить оптимальные параметры состава вторичных полиэтиленов, технологические режимы для разработки технологии производства полимерно-битумных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Научная новизна:

Впервые методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ТМДСК) без нарушения физической структуры битума получена информация о фазовых переходах и переходах стеклования групповых компонентов битума, вносящих наибольший вклад в формирование надмолекулярных структур, на основе которой определены

закономерности создания новых композиционных материалов с применением вторичных полиэтиленов с заданными физико-химическими и технологическими свойствами.

Выявлены особенности формирования микроструктуры битума и битум-полимерных материалов в зависимости от температурно-временных условий для образования устойчивых дисперсных систем, которые являются определяющим фактором производства и хранения кровельных материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Обоснован научный подход по подбору композиций из отдельных фракций вторичных полиэтиленов к различным по составу базовым битумам. Показано, что на основе сопоставления данных ТМДСК для битума и для модификатора можно подобрать модификатор совместимый с конкретным битумом.

На основе изучения надмолекулярных структур и установления закономерностей фазовых и структурных переходов битумных композиций, включающих вторичные полиэтилены, определены оптимальные составы модификаторов для различных по составу битумов, и обоснованы концентрационные пределы их внесения, обеспечивающие устойчивость систем при ее самоорганизации.

Разработан алгоритм оценки равномерности распределения полимерного модификатора в битуме на основе данных флуоресцентной микроскопии и их последующей цифровой обработки, которая определяет стабильность получаемых смесей и их эксплуатационные свойства.

На основании представлений о формировании микроструктуры при совместной кристаллизации групповых компонентов битума и вторичного полиэтилена, определены оптимальные критерии производства битум полимерных композиций для кровельных материалов, обеспечивающие стабильность системы в технологическом процессе и высокий уровень эксплуатационных характеристик, соответствующих требованиям действующих стандартов. Разработанная технология позволит утилизировать порядка 420 тысяч тонн вторичных полиэтиленов ежегодно. Использование отходов позволит получить конкурентный продукт за счет снижения себестоимости на 20% по сравнению со стандартными модификаторами.

Методология и методы исследования. В рамках данной работы применялся широкий комплекс методов исследования, в который входили методы определения показателей битумов согласно действующим стандартам, ТМДСК, жидкостная и газожидкостная хроматография, термомеханический и динамический механический анализ, инфракрасная спектроскопия, флуоресцентная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования влияния отдельных групповых компонентов, модельных систем, базовых битумов и битум-полимерных композиций на температурные диапазоны фазовых и релаксационных переходов;
- данные исследований микроструктуры битума и битум-полимерных композиций оптическими методами, изучения устойчивости и реологических характеристик образующихся дисперсных систем;
- результаты оценки эксплуатационных характеристик полученных битум-полимерных материалов и их стабильности во времени при горячем хранении;
- технология получения кровельных материалов с вовлечением вторичных полиэтиленов.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных стандартными методами исследований с использованием сертифицированного оборудования, согласованностью полученных результатов с опубликованными работами других исследователей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015» (Уфа, 2015), International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Санкт-Петербург, 2016), Международная конференция «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2018), XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2018), Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), XII Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 26 работах, включая 5 статей в журналах из списка, рекомендованного ВАК Минобрнауки России, 12 статей в журналах, индексируемых в WoS и SCOPUS, 1 статья – в прочих рецензируемых изданиях, 8 публикаций в трудах конференций различного уровня.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, в постановке цели и задач, планировании и проведении экспериментов, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 168 наименований. Работа изложена на 118 страницах, включая 24 таблицы и 34 рисунка.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.т.н. И.Н. Фролову за консультацию, ценные советы и содействие в проведении экспериментальных и аналитических работ.

Автор выражает благодарность к.х.н. Е.С. Охотниковой и к.х.н. Е.Е. Барской, сотрудникам лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, за помощь в организации и проведении исследований.

Автор также выражает благодарность д.х.н. М.А. Зиганшину, директору химического института КФУ, за проведение термических исследований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРАМИ

1.1 Производство, основные характеристики и возможности применения нефтяных битумов как строительных и гидроизоляционных материалов

Битум представляет собой сложную смесь углеводородов с незначительным содержанием соединений серы, кислорода, азота и металлов. По происхождению различают природный, который образовался в процессе миграции нефтяных залежей к поверхности земли и искусственный (нефтяной) битум, который образуется в процессах переработки нефти.

С начала 20 века, благодаря развитию нефтяной промышленности, битум начал широко применяться для устройства дорожных и аэродромных покрытий, гидроизоляции мостов и зданий, сооружений и трубопроводов, а также для кровельных работ. Сейчас обычно используют искусственный битум, который является побочным продуктом переработки нефти, хотя природные месторождения битумов известны еще с давних времен. В настоящее время мировой промышленностью выпускается широкий ассортимент битумов, которые в зависимости от способа производства можно разделить на следующие виды:

1. Остаточные (остаток глубокой вакуумной перегонки нефти);
2. Окисленные (остатки различных процессов переработки нефти, окисленные кислородом воздуха);
3. Осажденные (полученные в процессах деасфальтизации);
4. Компаундированные (продукт смешения различных видов битума).

Схематически производство нефтяных битумов показано на рисунке 1.1.

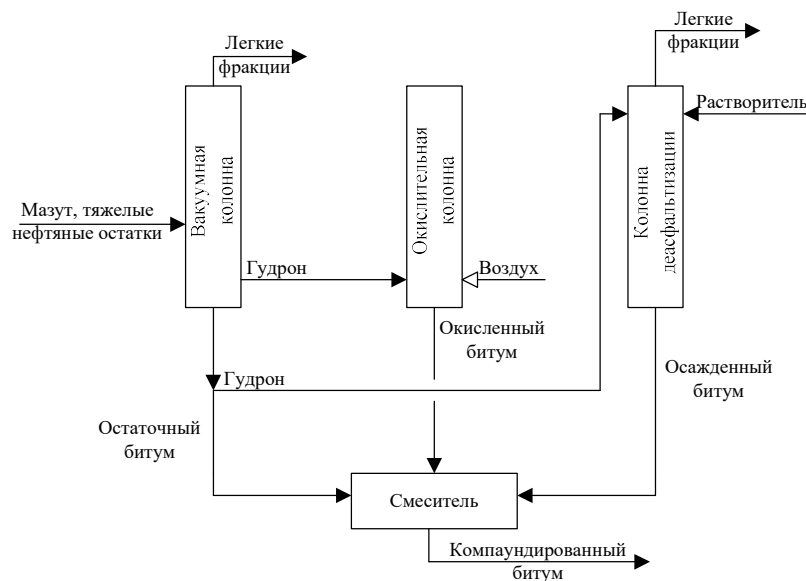


Рисунок 1.1 – Общая схема производства нефтяных битумов

Выбор метода производства зависит, прежде всего, от сырья. В США распространены битумы остаточного происхождения, что связано с более развитыми технологиями переработки нефти и ее качеством. В России и странах СНГ обычно для производства битума используют не самое хорошее сырье, поэтому производят в основном окисленные и компаундированные битумы.

В зависимости от исходного сырья, свойства получаемых битумов могут значительно отличаться друг от друга. Например, после вакуумной перегонки можно получить остаточный битум с температурой размягчения (по методу КиШ ГОСТ 11506-73) от 25 до 55°C. Битумы, получаемые в процессах деасфальтизации, обычно имеют температуру размягчения около 95°C. В процессах окисления получают самые «жесткие» битумы, они могут иметь температуру размягчения до 180°C, но довольно хрупкие. Для получения материала с необходимыми характеристиками обычно смешивают два или более видов битума или добавляют легкие фракции [1, 2].

Для технологов удобнее использовать классификацию по области применения, так как в ней отражены характеристические свойства конкретных марок (температура размягчения, пенетрация):

Дорожные битумы разделяют на:

- вязкие (БНД 200/300, БНД 130/200), маркировка – битум нефтяной дорожный (БНД), цифрами обозначены предельные значения пенетрации;
- жидкие (БГ 25/40, СГ 40/70, МГ 25/40), маркировка быстро-, средне-, медленногустеющие, цифрами обозначены предельные значения пенетрации.

Для *строительных битумов* в числителе указывают температуру размягчения в °С, а в знаменателе среднее значение пенетрации. Промышленностью выпускаются: битум нефтяной строительный (БН 70/30, БН 90/10), использующийся для гидротехнических сооружений, строительных и кровельных работах, изоляции трубопроводов; битум нефтяной кровельный (БНК 45/180, БНК 90/40), применяемый при производстве мягких кровельных материалов и гидроизоляционных работ; битум нефтяной изоляционный, используемый для изоляции трубопроводов.

Также существуют *специальные битумы* для лакокрасочных продуктов, которые образуют с определенными типами растворителей лаки и специальные битумы для производства аккумуляторов и в радиотехнике [3, 4].

Для оценки качества выпускаемых марок битума разработаны методики ГОСТ, в которых по ряду основных физико-химических и физико-механических показателей – глубине проникания иглы, температуре размягчения, хрупкости и вспышки, растяжимости, вязкостным

характеристикам и др. – оценивается соответствие полученного продукта той или иной марке битума.

Пенетрация (глубина проникания иглы ГОСТ 11501-78) косвенно характеризует степень твердости битумов при определенной температуре.

Температура размягчения битумов – параметр, характеризующий текучесть битумов. Поскольку нефтяные битумы являются аморфными веществами, они не имеют температуры плавления и при нагревании постепенно размягчаются. Определяется по методу кольца и шара (ГОСТ 32054-2013).

Растяжимость (дуктильность) – характеризует пластичность битума (ГОСТ 11505-75).

Температура хрупкости (по методу Фрааса ГОСТ 11507-78) – это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременной приложенной нагрузки.

Индекс пенетрации – характеризует степень коллоидности битума, выражает взаимозависимость пенетрации и температуры размягчения.

Несмотря на широкий ассортимент выпускаемых битумов, в чистом виде они практически не применяются, так как по большинству показателей не соответствуют реальным требованиям потребителей. Качество производимых битумов и материалов на их основе регламентируются требованиями ГОСТ. Так, например, для кровельных битумов основными характеристиками являются пенетрация, температура размягчения и температура хрупкости по Фраасу. Значения этих показателей во многом определяется составом битума, который напрямую зависит от исходного сырья и способа производства. Битум, как материал, имеет ряд существенных недостатков, связанных с его старением под воздействием внешних условий, ограниченностью по температурному интервалу использования, недостаточной эластичностью и устойчивостью к деформациям. Поэтому длительное время предпринимаются попытки улучшить свойства нефтяного битума с помощью различного рода модификаторов.

1.1.1 Состав нефтяных битумов

Битум представляет собой сложную смесь углеводородных и гетероорганических соединений, в связи с этим его состав определяется относительным содержанием довольно широких фракций, полученных хроматографическими методами. Данное разделение достаточно условно и сильно зависит от используемого метода и применяемых реагентов.

В литературе [4–10] встречается деление на следующие группы компонентов:

1. Насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены;
2. Парафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды;
3. Парафины, изо-парафины, нафтены и ароматические углеводороды.

Асфальтены – наиболее высокомолекулярные компоненты битума, нерастворимы в неполярных органических растворителях (н-алканы, петролейный эфир и др.). По химическому составу содержат атомы углерода 80-85%, водорода 7.5-8.5%, серы 4.6-8.3%, до 6% кислорода, 0.4-1% азота, а также малое количество ванадия, никеля, железа. Сведения о массе средней молекулы асфальтенов значительно отличаются от источника к источнику. Это связано, прежде всего, со сложностью их строения, и склонностью к образованию агрегатов.

Строение молекул асфальтенов до сих пор широко обсуждается в научных кругах [11–13]. На данный момент преобладает следующая точка зрения, что молекула асфальтенов представляют собой сложную смесь молекул углеводородов типа, показанного на рисунке 1.2, с молекулярно-массовым распределением, охватывающим примерно диапазон 700-1000 г·моль⁻¹ [14]. Исходя из результатов структурного анализа, авторы показали [15, 16], что размер нафтен-ароматических конденсированных систем составляет от 5.7 до 14.9 со средним числом колец 5-7, из которых 3-4 ароматические. Средняя длина боковых алифатических заместителей составляет от 2.8 до 6.3 атома углерода, причем большая часть этих цепей (более 80%) образована короткими алкильными группами (C₁-C₄). Степень замещения полициклического ядра (отношение числа заместителей к их возможному числу) составляет 0.4-0.5, т.е. 4-6 заместителей на молекулу. Молекула асфальтена содержит в среднем 1,2 гетероатома. Структура асфальтенов может варьироваться в зависимости от метода разделения, а иногда и от индивидуальной технологии [17]. Приведенные параметры структуры асфальтенов битумов обеспечивают оптимальные размеры полициклического ядра и заместителей, что делает их нерастворимыми в легких н-алканах и растворимыми в толуоле в соответствии с классическим определением [18].

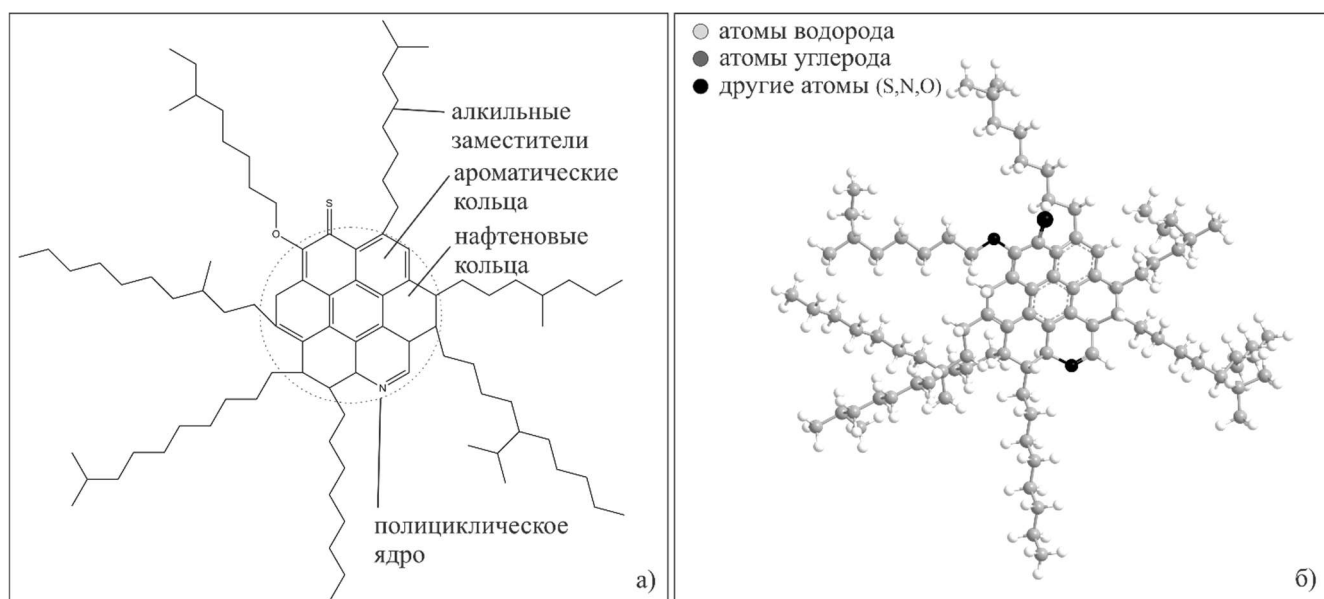


Рисунок 1.2 – Гипотетическая усредненная молекула фракций смол и асфальтенов: строение (а); 3D-модель (б)

Молекулярная масса смол составляет 500-1000 и имеет более широкий диапазон изменения, чем у асфальтенов того же битума [19, 20]. Это объясняется большим разнообразием вариантов структуры молекул (рисунок 1.2), что приводит к необходимости разделения смол на фракции, различающиеся по свойствам (например, полярности). Разделение проводят на хроматографической колонке с адсорбентами (такими как фуллерова земля, оксид алюминия, кремнезем, силикагель и др.) с использованием различных растворителей, таких как пиридин, хлороформ или смесь толуола и метанола, бензола и изопропилового спирта [21, 22]. Адсорбированные компоненты смол остаются на адсорбенте до тех пор, пока не будут десорбированы соответствующими растворителями различной полярности. Наиболее часто применяют бензол и смесь изопропилового спирта с бензолом для получения неполярной и полярной фракций смол соответственно. Структурный анализ этих фракций смол в битумах различного происхождения показал, что полициклическое ядро полярных смол имеет структуру, близкую к асфальтенам: среднее число конденсированных циклов составляет 5-6, из них 3-4 ароматических. Степень замещения и длина боковых алкильных заместителей в полярных смолах больше: 0.7-0.8 (т.е. 7-10 заместителей на молекулу) и 6-12 атомов углерода, соответственно. Полярные смолы имеют более высокое содержание (2.0-2.5) гетероатомов (N, S, O) в молекуле, что указывает на их высокую полярность. Неполярные смолы имеют более низкие параметры: среднее число колец в ядре 4-5, из них 2-3 ароматические; средняя длина боковых заместителей 5-8, степень замещения 0.4-0.5 (т.е. как и в асфальтенах, 4-6 заместителей на молекулу); среднее число гетероатомов в молекуле составляет 1.3 [23–25].

По элементному составу, смолы состоят из углерода 79-87%, водорода 8.5-9.5%, кислорода 1-10%, серы 1-10%, азота до 2% и металлов (Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co) [9, 26, 27].

Масла – являются самой легкой фракцией битума. По химическому составу содержат углерод 85-88%, водород 10-14%, серу до 4.5%. Молекулярный вес масел составляет 240-800 г/моль. Группа масел включает себя ароматические соединения и парафино-нафтенновые (насыщенные) углеводороды.

Ароматические соединения хроматографическими методами можно разделить по числу конденсированных ароматических колец на моно-, би- и полициклоароматические соединения. Средний вес молекул составляет 420-670 г/моль [9].

Моноциклоароматические соединения (МЦА) имеют гибридную структуру и содержат одно бензольное ядро, алифатические цепи разной длины и нафтенные звенья, также могут присутствовать гетеросоединения.

Би- и полициклоароматические соединения (БЦА и ПЦА) также имеют гибридную структуру, но содержат два или более бензольных ядра и алифатические фрагменты меньшей длины [7].

Насыщенные углеводороды – представлены парафиновыми и нафтеновыми соединениями. Парафиновые углеводороды содержат в основном алканы нормального и изо-строения, с молекулярной массой 240-600 г/моль. Нафтеновые углеводороды содержат циклические структуры с алифатическими цепочками различной длины, с числом атомов 20-35 и молекулярной массой 450-650 г/моль [10, 28, 29].

На данный момент даже с использованием большого спектра различных инструментальных методов для исследования битума, он остается достаточно плохо изученной системой, ввиду большого разнообразия входящих в него компонентов, их соотношения и происхождения. В целом все исследователи сходятся во мнении, что состав и соотношение компонентов битума оказывает сильное влияние на их свойства. Однако численную зависимость состав–свойства установить практически невозможно. Так как на характеристики влияет не только состав, но и структура битума, а также взаимодействие между его компонентами, которое может сильно отличаться от битума к битуму в зависимости от его происхождения, условий хранения и применения [9, 10, 30, 31].

1.1.2 Дисперсная структура нефтяных битумов

Первая теория, описывающая структуру битума, была предложена в 1914 году В. Розингером, а позднее дополнена и окончательно сформирована Ф. Нелленштейном в 1923 году [32, 33]. По их мнению, битум представляет коллоидную суспензию, в которой молекулы асфальтенов (дисперсная фаза), напоминающие чистый углерод, диспергированы в мальтенах (дисперсионная среда). Данная теория получила название «коллоидной модели» структуры битума. Позднее она была использована Д. Пфайфером для описания реологических свойств битума [32]. Он разделил битумы на два типа «золь» и «гель». Существует также промежуточный тип «золь-гель» битума. Битумы типа золь ведут себя подобно ньютоновским жидкостям, что объясняется тем, что асфальтеновые мицеллы, диспергированные в битуме, не взаимодействуют между собой. Для битумов типа гель характерно образование коагуляционного каркаса мицеллами асфальтенов и соответственно они более схожи с неньютоновскими жидкостями.

Огромный вклад в развитие представлений о строении и структуре битумов был внесен отечественными учеными [6, 34, 35]. В работах А.С. Колбановской было показано, что в битуме в зависимости от объемного содержания асфальтенов и степени структурирования среды могут формироваться три различных типа структур. Первый тип представляет собой коагуляционную сетку (каркас) из асфальтенов в слабоструктурированной смолами среде. Также стоит отметить, наличие твердых парафинов в битуме этого типа может привести к образованию дополнительной кристаллизационной сетки совместно с коагуляционным каркасом. Структура второго типа представляет предельно стабилизированную суспензию асфальтенов в сильно

структурированной смолами дисперсионной среде, в которой асфальтены не связаны и не взаимодействуют друг с другом. Третий тип структур является промежуточным между представленными выше [35]. Несовершенство приборной и методической базы того времени не позволило полностью раскрыть и описать механизмы процессов формирования структур в битумах. Немного позже зарубежные авторы [20, 36, 37] дополнили положения и основополагающие принципы коллоидно-дисперсного строения нефтяных битумов, не решив, тем не менее, задачи описания процессов формирования их структуры с позиции термодинамического и термокинетического подходов.

Наряду с «коллоидной моделью» существует альтернативная теория, сторонники которой утверждают, что битум является однородной жидкостью или молекулярным раствором, некоторые из исследователей назвали эту модель дисперсной полярной жидкостью. В подтверждение своей теории они приводят ряд аргументов, например маловероятное присутствие в битумах в достаточном количестве амфипатических молекул асфальтенов, которые могли бы образовать мицеллы и привести в свою очередь к образованию трехмерной сети [38–40].

Помимо высказанных выше теорий также существует теория что в битуме, в процессе формирования структуры, образуется многофазная система, содержащая не только кристаллические и аморфные (стеклообразные) образования, но и промежуточные образования – жидкие кристаллы. Жидкокристаллическое состояние называют мезоморфным, а жидкие кристаллы — мезофазой, поскольку в них сдвинуты границы, определяющие фазово-агрегатное состояние [41]. Агрегатное состояние жидких кристаллов — жидкость. Жидкие кристаллы обычно состоят из анизометричных (имеющих существенно разные размеры по разным осям) полярных молекул (мезогенов), обычно содержащих ароматические циклы и гетероатомы (как правило, азота). Мезофаза — частично упорядоченное состояние вещества без трехмерного упорядочения. Оно занимает промежуточное положение между твердым телом и жидкостью [42]. Промежуточная анизотропная фаза обладает относительно худшей кристаллической структурой, чем настоящие кристаллы, и является вязкоупругой. Жидкие кристаллы делятся на каломитики (стержнеобразные) и дискотики (дискообразные). Большинство известных исследователям дискотиков наблюдаются в углеродистых системах. Считается, что углеродистая мезофаза в нефтяных системах состоит из смеси почти плоских полиароматических частиц размером около 500-2000 а.е.м. [43].

Несмотря на существование различных теорий о структуре битума, авторы сходятся во мнении, что она оказывает определяющее влияние на его эксплуатационные свойства [13, 20, 31, 44]. Из-за сложности химического состава и строения агрегатов дисперсной фазы, переходы, наблюдаемые в битумах, различаются по своей природе [20, 35]. Их можно сгруппировать в два

класса – фазовые и релаксационные. При фазовом переходе происходит изменение структуры от менее упорядоченной к более упорядоченной или наоборот. Релаксационный переход не связан с изменением степени упорядоченности структуры, а разграничивает состояния материала по соотношению времени релаксации и времени внешнего воздействия. Разделение и интерпретация таких переходов в битумах представляет собой нетривиальную задачу, поскольку релаксационные явления, обуславливающие фактически основные потребительские свойства битумов, неизбежно сказываются на фазовых переходах, которые, в свою очередь, влияют на релаксационные процессы.

Таким образом формируемая внутренняя структура в битуме и материалах на его основе является одним из ключевых факторов, обеспечивающих эксплуатационные свойства битума как строительного материала. Поэтому изучение процессов, обеспечивающих формирование этой структуры является одной из актуальных задач для исследователей.

1.2 Модификация битумов

Попытки улучшить свойства битума как строительного материала ведутся уже более ста лет, начиная от модификации природных битумов каучуком и заканчивая новейшими исследованиями с применением нанокomпозиционных добавок.

В 50-е годы 20 века в связи с растущими запросами потребителей, возникла потребность в новом материале, который по эксплуатационным характеристикам превосходил бы имеющиеся битумные аналоги. Первые полимерно-битумные материалы на основе изотактического полипропилена были произведены и опробованы в кровельной индустрии в Италии в 1965 году.

В конце 70-х годов в Европе, а позднее и в Америке для производства кровельных полимерно-битумных вяжущих начали применять стирол-бутадиен-стирол (СБС). Использование СБС в качестве модификатора послужило основой для большого количества исследований по модификации различных типов битума по всему миру. Было обнаружено, что небольшое количество СБС значительно повышает эластичность битума и его устойчивость к высоким температурам. Однако у таких вяжущих существуют проблемы со стабильностью.

Начиная с 80-х годов, ведется систематическая работа в области полимерной модификации битума. Структура, стабильность, совместимость с различными полимерами, механизмы взаимодействия – основные направления исследования отечественных и зарубежных ученых в те годы.

Следующим этапом развития полимерно-битумных вяжущих, в середине 90-х годов, стало попытка избавиться от имеющихся недостатков с помощью дополнительных добавок, таких как сера, фосфорная кислота, резиновая крошка, минеральные наполнители и т.д.

В настоящее время можно выделить следующие направления исследований:

- 1) Улучшение существующих и создание новых материалов на основе модифицированного битума;
- 2) Изучение механизмов и закономерностей модификации битумов.

Все исследования по созданию новых материалов ведутся путём перебора большого количества рецептур с вариацией концентрации дозируемой добавки и условий приготовления. Данный в большей степени «эмпирический» подход приводит к замедлению темпов создания новых битумных материалов. Накоплен огромный практический опыт использования различных материалов в качестве модификатора, но все же до сих пор не выявлено универсальных закономерностей для выбора типа и количества модифицирующих компонентов.

1.2.1 Основные принципы модификации битума полимерами

Улучшенные, по сравнению с чистым битумом, свойства битумно-полимерных материалов (БПМ) обусловлены способностью определенных полимеров оказывать сильное влияние на их реологические и механические свойства, даже при добавлении в относительно небольших количествах. Тем не менее, чтобы это произошло необходимо не просто смешать полимер с битумом, а достичь определенного распределения полимерной фазы в битуме. Это один из основных факторов, который нужно учитывать при модификации битума. Несмотря на то, что почти все существующие термопластичные полимеры были так или иначе испытаны в качестве модификаторов для битума, наиболее интересными являются те, которые при смешении образуют пространственную трехмерную сетку. Тогда, с технической точки зрения, «идеальной» модификация будет в том случае, когда полимер сохранит свою пространственную структуру после смешивания с битумом. Молекулы определенных фракций битума лишь дополняют эту структуру, образуя единую систему. Эффект взаимодействия молекул полимера и компонентов битума называется «набуханием» [45]. В этом случае общие механические свойства битум-полимерного материала будут отражать свойства полимера. Возможность реализации модификации такого типа зависит от степени физического взаимодействия компонентов битума и полимера. Такие взаимодействия, очевидно, зависят от химического сродства, и, таким образом, для конкретного полимера они различны для четырех групповых фракций битума, которые характеризуются разными свойствами.

Таким образом, фракции битума по-разному взаимодействуют с полимером, который обычно избирательно дополняется наиболее аффиными молекулами приводя к внутренней сегрегации, в ходе которой образуются полимерная и остаточная битумная фазы различных составов. Таким образом в смесях битум-полимер происходит формирование двухфазной системы, характеризующейся наличием полимер-обогащенной фазы и обогащенной

асфальтенами фазы, так как асфальтены, как правило, в меньшей степени взаимодействуют с молекулами полимера. Структура такой смеси может непосредственно наблюдаться несколькими методами, например, с использованием флуоресцентной микроскопии (ФМ) и позволяет оценить однородность полимер-битумной композиции или материала. Когда образуемая полимер-обогащенная фаза включает в себя небольшое количество компонентов битума, она диспергируется в непрерывной среде насыщенной асфальтенами фазы, и общие свойства полученного материала не сильно отличаются от свойств чистого битума. Напротив, при достаточной степени сродства компонентов битума и полимера, полимер-обогащенная фаза, может стать непрерывной. В этом случае при определённой концентрации полимера может происходить такое явление, как инверсия фаз, при которой визуальное соотношение полимерной и асфальтеновой фаз меняются местами, при этом введённый полимер передает свои свойства битум-полимерной композиции или материалу [21, 46].

В случае полной встройки компонентов битума в сетку полимера, в силу высокого сродства компонентов или в целом малого содержания асфальтенов в битуме, обогащённая асфальтенами фаза может не наблюдаться. Этот вариант положительно влияет на свойства битум-полимерной композиции, но только в том случае если этот процесс не сопровождается разрушением полимерной сети [47]. Рассмотрим предельный случай, для полимера, который полностью растворим в битуме: его макромолекулы будут просто диспергированы в нем, как если бы они находились в низкомолекулярном растворителе. Подобно тому, как это происходит в полимерных растворах, основным наблюдаемым эффектом будет умеренное увеличение вязкости, но ни одно из макроскопических свойств полимера не будет перенесено в смесь, поскольку его исходная структура теряется при растворении. Этот эффект следует избегать во время смешивания. Другими словами, для получения битум-полимерного материала с улучшенными свойствами, требуется определенная степень относительной растворимости и взаимодействия, но одновременно необходима и ограниченная растворимость. С технологической точки зрения минимальная требуемая степень взаимодействия молекул битума и полимера является той, которая гарантирует инверсию фаз. При этой минимальной степени набухания исходная структура полимера сохраняется, и большинство свойств полученного материала будут соответствовать свойствам исходных полимеров.

С другой стороны, умеренная степень набухания достигается если только самые совместимые компоненты битума мигрируют в полимер-обогащенную фазу. Такое внутреннее разделение служит причиной ярко выраженной разницы в составах между полимер и асфальтен обогащенными фазами. Сильно выраженная двухфазная структура соответствует термодинамически неустойчивому состоянию, в следствии чего система будет иметь сильную тенденцию к макроскопической сегрегации, обусловленной разницей в плотности. Такой

материал нестабилен и при длительном хранении при высоких температурах и без перемешивания может произойти его расслоение. Если две фазы макроскопически разделяются в резервуаре-хранилище или в грузовике-цистерне, то происходит полная утрата однородности в материале и он становится бесполезным. Кроме того, часть полимерной фазы может стать слишком вязкой для обычного перекачивающего оборудования. Поэтому селективность в набухании и миграции молекул битума в полимер-обогащенную фазу должна быть достаточно низкой, чтобы ограничить разницу в составе между полимер и асфальтен обогащенной фазой до уровня, при котором достаточно замедляются кинетические процессы разделения фаз, чтобы обеспечить стабильность при хранении. Таким образом, после смешивания на микроуровне должно существовать метастабильное равновесие между неустойчивой насыщенной полимерной фазой и кинетическими процессами сегрегации. Следует также подчеркнуть, что сама по себе инверсия фаз не гарантирует стабильности и совместимости, любой полимер может показывать инверсию фаз, если он добавлен в достаточном количестве.

С чисто качественной точки зрения приведенные выше эффекты отображены на рисунке 1.3, на котором «эффект от модификации» для фиксированного содержания полимера показан как функция степени набухания. Абсцисса может рассматриваться как время смешивания (или температура смешивания), предполагая, что длительное перемешивание (при достаточно высокой температуре) может привести к полному растворению полимера в битуме.

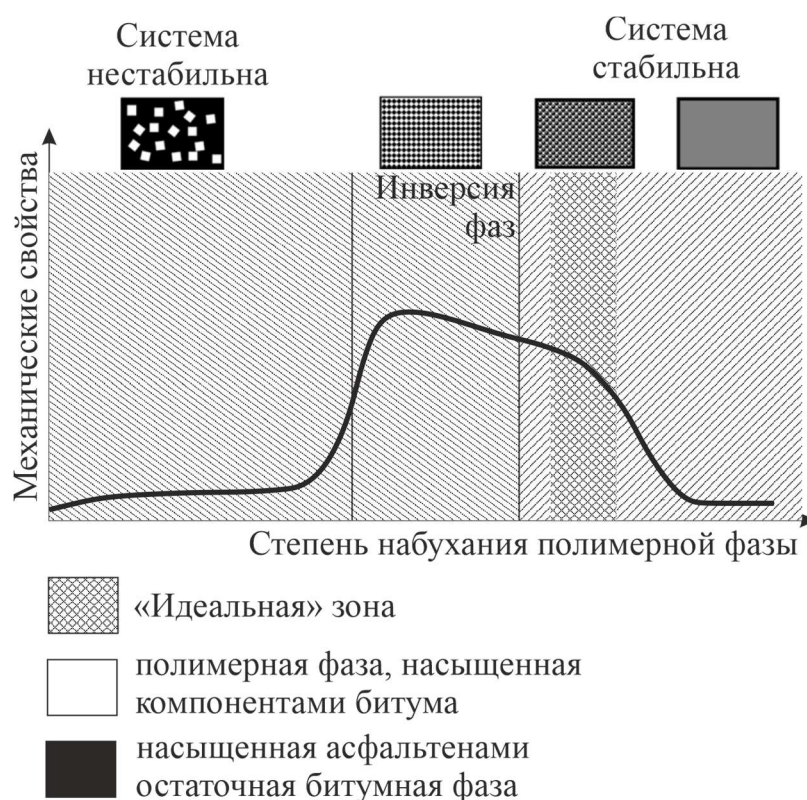


Рисунок 1.3 – Зависимость свойств БПМ от степени набухания полимера [48]

При низкой степени набухания (низкое сродство компонентов, малая дозировка, недостаточное время или температура перемешивания) насыщенная компонентами битума полимерная фаза диспергируется в обогащенной асфальтенами среде, и полимер не оказывает существенного влияния на свойства битума. Затем, при инверсии фаз происходит резкое изменение свойств системы, но она, с высокой вероятностью, при хранении будет нестабильна. Дальнейшее увеличение степени набухания приводит к умеренному снижению механических свойств, которые все равно остаются намного выше, чем у исходного битума. Когда смесь попадет в область полной растворимости, где система становится гомогенной, эффект полимера снова уменьшается. С точки зрения устойчивости мы можем «разделить» график на две зоны: левая соответствует низкой стабильности, а правая высокой. В этой зоне находится область, в которой могут быть одновременно достигнуты и стабильность, и хорошие механические свойства. Цель модификации – остановиться при смешивании в этой «идеальной» зоне, которая может находиться достаточно далеко от границ зон, соответствующих нестабильности и полной растворимости. Квадраты в верхней части рис. 1.3 являются упрощенным представлением морфологии смесей, черная часть – насыщенная асфальтенами фаза, а белая – полимерная фаза вместе с битумными компонентами. Двигаясь слева направо, происходит постепенное увеличение растворимости полимера в битуме, до достижения однородного (серого) состояния, соответствующего полной растворимости.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что в большинстве случаев полное растворение может быть получено при очень длительном времени смешивания (или высокой температуре). Это зависит от нескольких факторов, таких как состав битума, тип и количество полимера, условия смешивания. Кроме того, важно помнить, что нужно стремиться к снижению времени перемешивания не только по экономическим причинам, но и потому, что процесс смешивания с высокой температурой / высокими скоростями сдвига вызывает старение и явления деградации как в битуме, так и в полимере. Следовательно, чем дольше и более агрессивна процедура смешивания, тем больше на процесс набухания полимера влияют изменения в химическом составе и молекулярной массе битума и полимера [49–51].

В работах [52, 53] авторы предлагают максимально ограничить использование высоких температур и скоростей сдвига, разделив процесс на две последовательные стадии:

- 1) перемешивание с высокими скоростями сдвига при высокой температуре в течении малого периода времени для получения гомогенного распределения полимера в битумной фазе;
- 2) перемешивание с низкими скоростями, возможно в инертной атмосфере, до получения смеси с требуемыми свойствами

Эти или аналогичные методы смешивания используются многими производителями, и они также имеют преимущество в виде уменьшения времени, затрачиваемого на производство,

так как процесс смешивания завершается в отдельных резервуарах для хранения, оборудованных низкоскоростным перемешивающим устройством.

Таким образом для получения битумного материала с высокими потребительскими свойствами, необходимо не только подобрать правильную концентрацию полимера, но и сам полимер, который должен иметь достаточно высокую совместимость с компонентами битума, но в тоже время образовывать устойчивую к расслоению систему.

1.2.2 Совместимость полимера и компонентов битума

Как правило соединения со сходной полярностью являются смешиваемыми, но, чем выше их молекулярная масса, тем выше требуемое сродство для получения гомогенной смеси. Это качественное правило может быть количественно оценено с помощью параметра растворимости, впервые введенного Д. Хильдебрандом и Р. Скоттом в 1950 г. и определяемого как квадратный корень плотности когезионной энергии. Параметр позднее был разделен Ч. Хансеном на три, описывающих атомарное неполярное взаимодействие, молекулярные дипольные взаимодействия и молекулярные водородные связи [54]. Параметр растворимости Хильдебранда для соединения может быть рассчитан либо экспериментально, либо теоретически исходя из молекулярной формулы. Конечно, одно значение параметра растворимости не может быть назначено априори для битумов, поскольку их состав чрезвычайно сложный и сильно зависит от происхождения. В случае однородных смесей значение растворимости Хильдебранта может быть получено путем усреднения значений параметров растворимости отдельных компонентов. Опять же, это не применимо к битумам с неоднородной структурой, возникающей из-за несовместимости разных типов молекул. Самый простой и наиболее распространенный метод – назначить параметры растворимости для каждого из компонентов битума, разделенных на группы зависимости от их полярности и растворимости. Например, ГОСТ 32269-2013 (ASTM D4124-09) выделяет четыре фракции (насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, полярные ароматические соединения (смолы) и асфальтены (нерастворимые в алканах вещества)), отделяемые друг от друга посредством селективного растворения. Аналогично работает метод тонкослойной хроматографии с пламенно–ионизационным детектором, который позволяет разделять битум на четыре фракции различной полярности, а именно насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы А и смолы В. В обоих случаях четыре фракции имеют разные полярности и, следовательно, значения параметра растворимости. Насыщенные углеводороды наименее полярны, а асфальтены – самые полярные компоненты [27, 55].

Каждый тип полимера будет избирательно дополняется только соединениями со схожими параметрами растворимости, что вызывает формирование насыщенной полимерной и

асфальтеновой фазы. Данное явление рассматривалось в большом количестве исследований и обуславливает выбор полимеров для модификации битума, в зависимости от соотношения его групповых компонентов, при создании материалов на основе битум-полимерных композиций [44, 56–61].

1.2.3 Современные методы исследования битумов и битумных материалов

Исследование микроструктуры битума и битумных материалов термическими методами является одним из современных подходов, который позволяет изучить внутреннюю структуру образца, при этом его физически не разрушая.

Изучение структурно-фазовых превращений и температурно-временных условий формирования надмолекулярных структур в битумах необходимо для анализа их качества и обеспечения требуемых параметров и свойств битумных материалов на всех этапах их производства и эксплуатации [48, 62]. Структура битума формируется в ходе термокинетических релаксационных процессов стеклования и термодинамических процессов кристаллизации при остывании битума и ли битум-полимерной смеси из расплавленного состояния [20, 63–65]. Для определения параметров этих термических процессов используется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [65, 66]. Идентификация термических эффектов на ДСК кривых, как правило, не имеет однозначного решения для битума, являющегося сложной смесью углеводородов различной молекулярной массы и строения, поскольку эффекты могут перекрываться, это основной недостаток базового метода и ограничивает его применение для сложных систем. Например, на рисунке 1.4 приведена ДСК кривая, полученная авторами при исследовании окисленного битума.

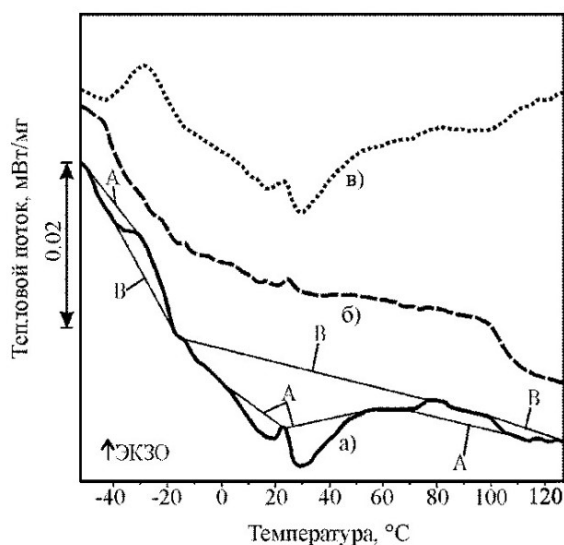


Рисунок 1.4 – Кривые обобщенного (а), обратимого (б) и необратимого (в) теплового потока для окисленного битума

При анализе этой кривой можно предложить несколько вариантов расположения базовых линий (например линии А и В). Неоднозначность в идентификации термических эффектов делает практически невозможной их адекватную интерпретацию [36, 37].

Одним из перспективных методов, решающих проблему однозначного определения термических эффектов на кривых ДСК является ее более совершенная версия – температурно-модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия (ТМДСК). Метод позволяет разделить релаксационные термокинетические процессы стеклования от фазовых термодинамических процессов кристаллизации и плавления [67]. В ТМДСК используется синусоидальная (или другого вида) периодическая температурная модуляция при нагреве (охлаждении). Сигнал обобщенного теплового потока (эквивалентный получаемому стандартной ДСК) математически раскладывается на обратимую и необратимую составляющие. Обратимая кривая является отображением структурно-термических превращений, достигающих термодинамического равновесия в течение периода модуляции температурного сигнала. При температурах ниже температур окисления и разложения, обратимая составляющая обеспечивает оценку истинной теплоемкости аморфных материалов и точное измерение температур стеклования [68]. Необратимая составляющая теплового потока проявляется от неравновесных процессов, таких как испарение, окисление, кристаллизация и плавление, и отражает структурные процессы, происходящие на молекулярном и надмолекулярном уровнях. В некоторых случаях кристаллизация и плавление дают вклад в обратимый тепловой поток, как результат быстрой кристаллизации и плавления внутри цикла температурной модуляции. На рисунке 1.4 показано, как термограмма обобщенного теплового потока (кривая а) раскладывается на обратимую (кривая б) и необратимую (кривая в) составляющие. Видно, что обратимая компонента определяет общий характер изменения теплового потока, а необратимая дополняет деталями температурный профиль сигнала.

Совместный анализ полученных кривых облегчает идентификацию термических эффектов для битумов, при этом не нарушая его физическую структуру, что позволяет оценить не только типы образующихся структур, но и предположить какие компоненты участвуют в их формировании.

Другим перспективным методом для исследования морфологии битума и битумных материалов является метод оптической микроскопии с флуоресцентным источником света, поскольку компоненты битума имеют разные отклики на ультрафиолетовое излучение. Известно, что ароматическая фаза битума обычно является наиболее флуоресцирующей, а асфальтеновая наименее. Битум, наблюдаемый с помощью флуоресцентного микроскопа, выглядит как однородный материал с желтоватым оттенком, где цветовая градация зависит от содержания

ароматических компонентов. Флуоресценция полимеров, очевидно, зависит от их состава. В БПМ флуоресцирующие ароматические молекулы концентрируются в полимер-обогащенной фазе. В типичном изображении битум-полимерной композиции, полученной методом флуоресцентной микроскопии, полимерная фаза выглядит желтым, а остаточная фаза, насыщенная асфальтенами и обедненная ароматическими молекулами, по сравнению с исходным битумом, кажется темной или почти черной, в зависимости от количества асфальтенов. Таким образом, однородный образец с полимером или без него имеет желтоватый вид, а в присутствии хорошо разделенных полимерных и асфальтеновых фаз наблюдаются отдельные ярко-желтая и почти черная области.

Для косвенной оценки совместимости битума и полимера существует несколько методов. С этой точки зрения исследование морфологии поверхности, вероятно, является самым прямым из них. Чаще всего для этого используют оптическую микроскопию, поскольку она позволяет быстро и экономично исследовать образец. Изображение, полученное с использованием оптической микроскопии, позволяет составить представление совместимости и может быть успешно использовано для прогнозирования макроскопической стабильности смеси. Помимо флуоресцентной микроскопии для исследования морфологии поверхности образца можно использовать атомно силовую микроскопию (АСМ) и электронную микроскопию (СЭМ), но данные методики требуют дорогое оборудование и более затратны.

С одной стороны, флуоресцентная микроскопия является только качественным анализом, с другой стороны, она обеспечивает немедленную и читаемую картину морфологии смеси.

Распределение дисперсной фазы, полученное с помощью флуоресцентной микроскопии, обычно описывается с использованием буквенных обозначений, которые составляют шифр для конкретного изображения:

- О или Н для однородных или неоднородных;
- М (малый, <10 мкм), С (средний, от 10 до 100 мкм) или Б (большой, > 100 мкм) для размера наблюдаемых частиц фазы;
- О (округлый), П (полосы) или Д (другой) для формы наблюдаемых частиц фазы.

Например, характеристика для изображения содержащего однородные объекты среднего размера округлой формы будет записываться как ОСО.

На рисунке 1.5 показаны несколько типичных морфологий для битум-полимерных композиций с различными полимерами, начиная со смесей с высокой совместимостью компонентов. Предполагается, что все смеси имеют одинаковое содержание полимера, а различия определяются разной степенью набухания и относительными взаимодействиями между компонентами битума и молекулами полимера.

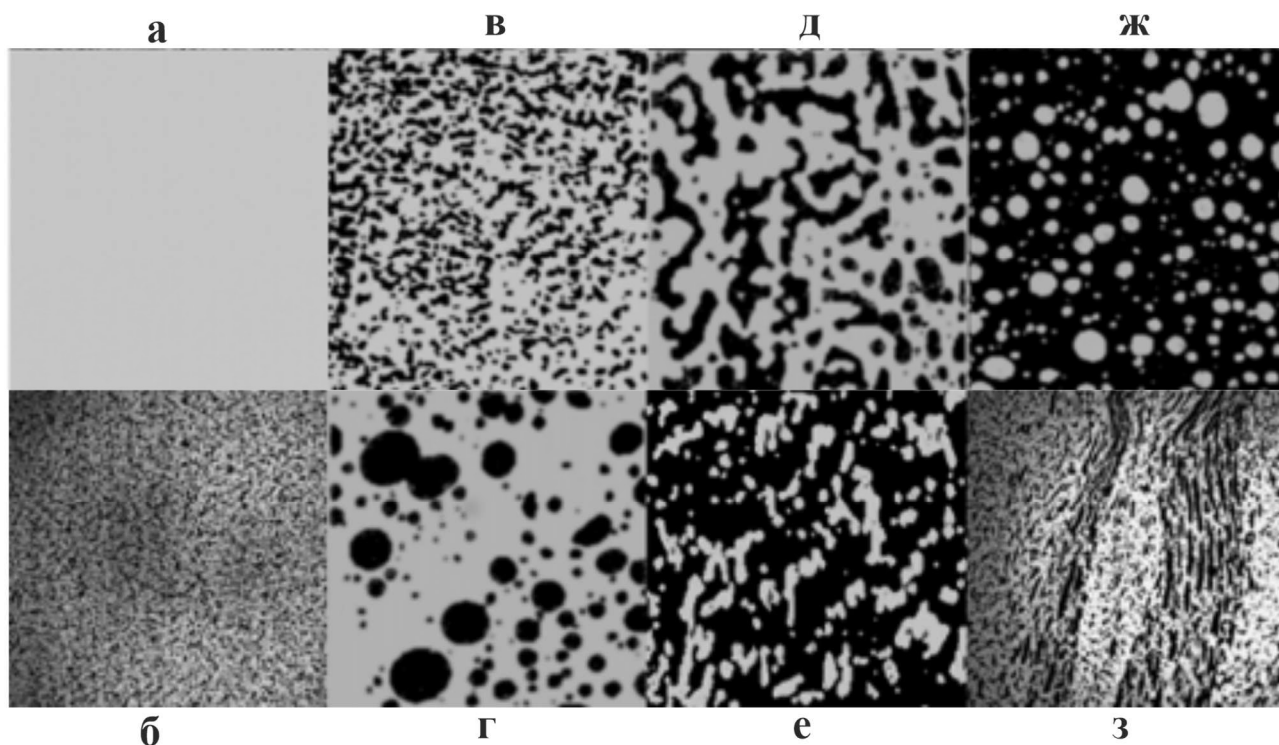


Рисунок 1.5 – Примеры поверхностной микроструктуры битум-полимерных материалов [48]

На рисунке 1.5а показана полностью гомогенная смесь битума и полимера. Это предельный случай, когда на изображение наблюдается одна фаза. Такая ситуация соответствует полному растворению полимера в битуме и, как уже было сказано, на практике нежелательно. Идеальное состояние смеси показано на рисунке 1.5б, на которой наблюдается морфология так называемой «апельсиновой корки», указывающая на хорошее распределение полимера с почти неразличимыми фазами. Тем не менее наличие видимого разделения свидетельствует о том, что материал каким-то образом «структурирован» и эта структура положительно влияет на потребительские свойства материала. Такая морфология гарантирует стабильность хранения при высоких температурах. Меньшая совместимость между полимером и битумом приводит к изображению, показанному на рисунке 1.5в, на котором наблюдается инверсия фаз, но четко видны несколько мелких островков асфальтеновой фазы неправильной формы, что указывает на наличие компонентов битума, с низкой совместимостью с полимером. В этом случае влияние полимера на свойства материала может быть даже сильнее, чем в предыдущем случае, и малая степень разнородности фазы дает хорошие шансы на стабильность. Постепенное уменьшение совместимости определяет увеличение размера образований остаточной асфальтеновой фазы, при этом могут появляться большие круглые черные острова, рассеянные в желтой фазе (рисунок 1.5г), пока не будет достигнута совместная непрерывная морфология, когда ни полимерная, ни остаточная асфальтеновая фаза не будут представлены отдельными фазами (рисунок 1.5д). В этом случае присутствуют домены обеих фаз неправильной формы с четко

определенными границами. Дальнейшее уменьшение сродства компонентов приводит к следующему распределению, форма доменов постепенно изменяется до сферической (рисунок 1.5ж), что соответствует минимальному соотношению поверхности/объема, или другими словами, к минимальной границе фаз. На рисунке 1.5з показан случай неправильной подготовки образца при выравнивании смеси в кювете. Конечно, приведенные примеры не являются исчерпывающими, и не охватывают все возможные варианты образуемых структур, могут существовать и другие сложные морфологии [69–71].

Таким образом изображения, полученные методом флуоресцентной микроскопии, могут дать информацию о совместимости конкретного полимера и битума, равномерность распределения фаз и подсказать подходят ли выбранные параметры приготовления для данной смеси. Но в то же время главным недостатком этого метода является то, что интерпретацию изображений проводит сам исследователь, сравнивая с эталонами или используя свой практический опыт. Часто такая оценка носит субъективный характер и данные имеют низкую степень воспроизводимости. Усовершенствованная версия данного подхода с применением компьютерных алгоритмов может дать лучшие результаты как по извлечению данных, так и по воспроизводимости результатов.

1.3 Полимеры, использующиеся для модификации битума

1.3.1 Применение термоэластопластов для модификации

Наиболее широкое применение в качестве модификатора получил стирол-бутадиен-стирол, соответственно и смеси на его основе наиболее полно изучены.

На процесс модификации влияет большое количество факторов, начиная от соотношения битум-полимер, и заканчивая составом и происхождением сырья. Поэтому часто различные группы ученых, исследуя один и тот же модификатор и битум, получают противоречивые результаты.

В работе [50, 72] исследуется влияние различных компонентов битума на процесс модификации с использованием СБС. Было показано, что высокое содержание фракций ароматических соединений положительно влияет на совместимость битума и полимера. Это связано с тем, что при миграции молекул мальтенов к полимеру, часть ароматических соединений выступает в роли стабилизирующего агента для асфальтенов и препятствует их выпадению в виде отдельной фазы.

Впоследствии для оценки совместимости битума и полимера было предложено использовать индекс коллоидной стабильности K_c (индекс Гастеля [48]), для определения которого используются массовое содержание фракций в битуме:

$$K_c = \frac{\text{асфальтены+предельные УВ}}{\text{ароматика+смолы}} \quad (1.1)$$

С точки зрения взаимодействия компонентов битума и полимера, интересны исследования Мейсона Д. и соавторов [37, 73, 74], выполненные с использованием ТМДСК. В данных работах было показано, что на термограммах для смеси битум-СБС, присутствуют переходы стеклования характерные не только для чистых веществ, но и для их смеси, что подтверждает взаимодействие молекул битума и полимера. Причем было доказано, что увеличение числа бутадиеновых блоков в полимере положительно влияет на совместимость с битумом, в отличие от полимеров с большим количеством стирольных блоков. Следовательно, в роли наполнителя для бутадиеновых блоков полимера выступает в основном легкая часть мальтенов, а именно алканы и циклоалканы, в то время как для стирольных блоков ароматические соединения, что смещает равновесие и дестабилизирует асфальтовую часть битума. Данные результаты подтверждаются в работе [75], с использованием методов динамического и термомеханического анализа.

В качестве параметров для более точного определения совместимости смесей битума с СБС, было предложено кроме K_c , использовать суммарное содержание предельных и ароматических фракций и их отношение. При использовании в качестве модификатора СБС для оптимальной совместимости авторами рекомендованы следующие параметры битума: $K_c = 0.3$, содержание масел около 55%, отношения предельные/ароматические 0.55.

Кроме низкой стабильности под действием атмосферных факторов, битум-полимерные композиции с использованием СБС имеют достаточно высокую себестоимость, из-за ограниченного выпуска и большого спроса для данного модификатора в области дорожного строительства как в России, так и в качестве экспорта.

1.3.2 Модификация полиолефинами

Вторым по популярности классом полимеров, применяемых для модификации битумов, являются полиолефины и сополимеры на их основе. По сравнению с СБС они более стабильные к воздействию внешних факторов и имеют меньшую стоимость. К тому же возможность применения переработанных материалов и их вторичного использования решает и экологические проблемы. Благодаря своей природе полиолефиновые модификаторы призваны улучшить эластичные свойства битума, а также стойкость к деформациям в процессе эксплуатации.

В процессах модификации чаще всего применяют полиэтилен и полипропилен разных видов. Из-за своей неполярной природы и высокой степени кристалличности они мало совместимы с битумом, и используются, в основном, в кровельных мембранах, в которых,

благодаря особенностям производства, сохраняется их внутренняя структура. Тем не менее, в ряде работ встречается использование полиэтиленовых модификаторов для дорожных битумов [76–80], но при этом не рассматривается вопрос их стабильности при хранении и эксплуатации.

В работах [81, 82] был исследован ряд полиолефиновых модификаторов с точки зрения образуемой структуры смеси и её термомеханических свойств. Используемые полимеры отличались друг от друга степенью кристалличности. Во всех случаях было обнаружено более слабое взаимодействие с битумом, по сравнению со стирол-бутадиеновыми модификаторами.

В работе [83–86] была предпринята попытка объединения эффектов от двух разных полимеров. Каучук добавляли для низкотемпературной гибкости и полиолефины – для улучшения высокотемпературных характеристик. Несмотря на положительные результаты, четкой зависимости влияния состава на свойства выявить не удалось.

Несмотря на некоторые положительные качества, полиолефиновые модификаторы имеют ряд существенных недостатков: низкая совместимость, сравнительно большое количество добавки необходимое для достижения инверсии фаз. Это связано с отсутствием общепринятого метода для подбора рецептуры таких смесей. Успех исследований на данный момент больше зависит от удачного выбора компонентов чем от научного подхода. Для решения этой проблемы необходимо разработать критерии для применимости конкретного битума и полиолефина, при соблюдении которых бы всегда получалась смесь с предполагаемыми характеристиками и устойчивая к расслоению.

1.4 Особенности применения вторичных полимеров для модификации битумов

В случае попыток применения в качестве модификаторов для битума вторичных полимеров (собранные и очищенные отходы упаковки, пленки, бутылок и т.д.), помимо озвученных выше проблем добавляется и нестабильность состава и параметров самой добавки, в виду того, что данные отходы собираются частными небольшими компаниями и имеют разное происхождение, состав и степень очистки. Для использования данных материалов необходима частая корректировка рецептуры в зависимости от изменения партии полимера, чтобы обеспечить стабильные эксплуатационные свойства конечного продукта.

Интерес к изучению вторичных полимеров (пластиковых отходов) в качестве добавки к битуму возрос в последние годы, достигнув пика в 2018 году. На рисунке 1.6 показано количество исследований, в которых оценивалось использование вторичных полимеров в качестве добавки к битуму в год. Рост интереса к созданию методов для утилизации пластиковых отходов, рост цен на битум и стремление снизить воздействие строительного сектора на окружающую среду объясняют эту тенденцию [87, 88]. Кроме того, интересно, что с 2016 года в статьях используют

полимерные отходы в сочетании с другими материалами. Это означает, что исследователи уже признают пригодность полимерных отходов в качестве модификатора битума, и теперь они оценивают другие виды материалов для дальнейшего улучшения рецептур БПМ.

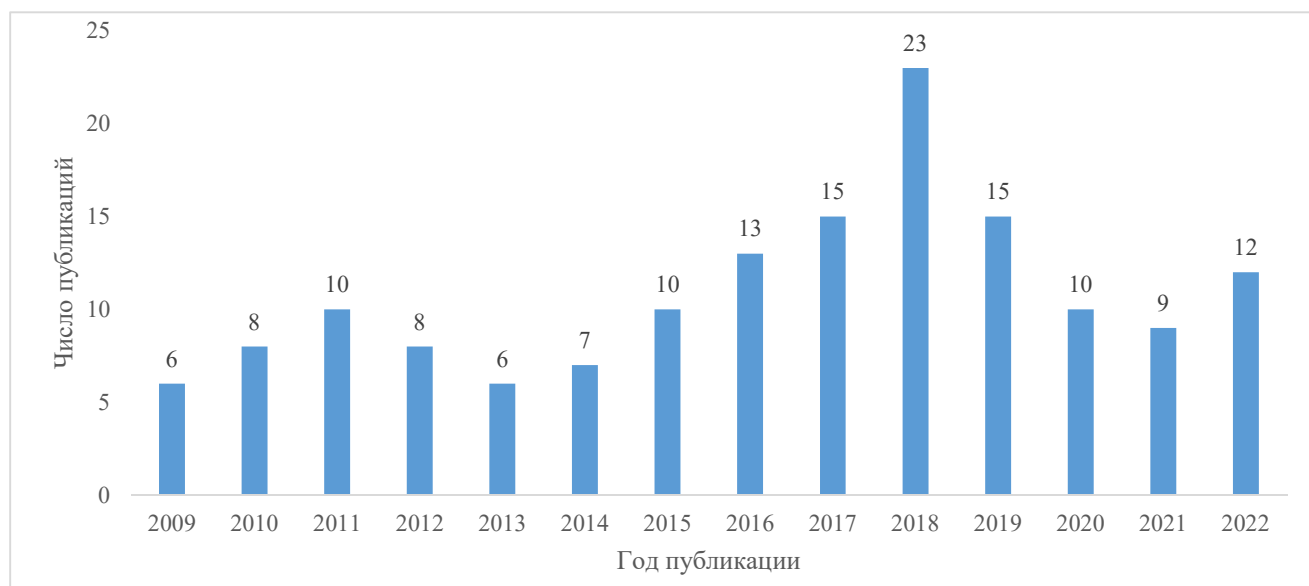


Рисунок 1.6 – Число публикаций, авторы которых использовали вторичные полимеры для модификации битума

С точки зрения количества опубликованных статей по странам, наиболее активными были Китай, Индия, Турция, Иран и Россия. Интерес Китая к альтернативным способам утилизации полимерных отходов скорее всего связан с их количеством, производимых в последние годы, что также спровоцировало развитие национальных инициатив, таких как "Зеленая стена" и более строгих ограничений на импорт полимеров. Китай имеет одни из самых значительных показателей в мире по объему накопления полимерных отходов. Например, за 2010 год в стране образовалось 59.08 млн тонн отходов, что составляет 22% от общемировых полимерных отходов, из которых 74% не были утилизированы и переработаны [89].

Интерес Индии обусловлен не только существующими проблемами с полимерными отходами - 85% всех отходов в этой стране не утилизируется [89], но и ростом внимания мировой общественности к экологии и способам утилизации полимерных отходов. Примечательно, что доктор Раджагопалан Васудеван, индийский ученый с опытом работы в области борьбы с загрязнением окружающей среды и управления полимерными отходами, считается пионером в разработке пластиковых дорог с 2002 года [90]. При этом интересно, что некоторые из стран с самыми высокими показателями образования полимерных отходов не ведут исследования в области использования отходов полимеров для дорожного строительства в качестве способа их переработки, хотя это может измениться в будущем.

По данным исследователей [89], почти половина от общего объема полимерных отходов происходит из Китая, США, Германии, Бразилии и Японии. В этой группе только в Китае представлено большое количество научных публикаций посвящённых применению полимерных отходов для создания битум-полимерных материалов. Напротив, исследователи в других странах, таких как США, которые производят 14% всех отходов, не проявляют интереса к изучению этой темы.

Во всех изученных статьях авторами была проведена оценка технической возможности использования полимерных отходов в битуме, исследование возможности использования дополнительных материалов в сочетании с полимерами, а также возможность применения полимеров, подвергнутых химической модификации. В целом, во многих статьях главной целью была оценка эффективности производства битум-полимерных композиции на основе отходов полимеров, по сравнению с базовым битумом и материалами на основе коммерческих модификаторов.

1.4.1 Типы вторичных полимеров для модификации битума

В качестве добавок к битуму обычно применяются те полимеры, которые встречаются в твердых бытовых отходах. В рассмотренных статьях чаще всего использовались такие виды пластмасс, как полиэтилен высокого давления (ПВД), полиэтилен низкого давления (ПНД), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полипропилен (ПП), что соответствует 34%, 22%, 12% и 11% от общего количества исследований, соответственно. Эти пропорции вполне соответствуют проценту отходов, образующихся при использовании каждого из этих видов пластика. Поскольку эти виды пластика часто встречаются в повседневных предметах, таких как пластиковые пакеты, упаковка, бутылки и одежда, они составляют большую часть от пластика, который попадает на свалку.

Кроме того, в нескольких статьях исследовались и нетрадиционные отходы, такие как полиуретан (ПУ) [91], полиакрил [92], акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) [93] и пластиковые электронные отходы [94]. Перед добавлением в битум вторичные полимеры могут подвергаться одной или нескольким видам предварительной обработки. Предварительная обработка может включать физические, химические, пиролизические процессы, а также процессы облучения разной природы.

Методы предварительной обработки полимеров, применяемые исследователями, в большинстве случаев были физическими (83%), а именно измельчение и дробление, либо связаны с химическими реакциями (11%), в основном аминолиза и гликолиза. Исследователи из Индии [95, 96] использовали этаноламин и этилендиамин для создания реакции амилолиза ПЭТ, в результате чего были получены два типа добавок: бис(2-гидроксиэтил) терефталамид и бис(2-

аминоэтил) терефталамид. Исследователи из Китая [97, 98] экспериментировали с добавками, образованными в результате аминоллиза ПЭТ путем добавления триэтилентетрамина. Кроме того, еще одним необычным методом предварительной обработки, применяющимся в последние годы, является облучение. В своих статьях исследователи использовали гамма-облучение для укрепления связей между полимером и битумом [99, 100].

В дополнение к предыдущим методам предварительной обработки, существует еще один подход к смешиванию битума и вторичных полимеров, который заключается во включении в смесь дополнительных материалов; например, комбинации вторичных полимеров с СБС, резиновой крошкой и маслом. Эти материалы, по-видимому, устраняют некоторые общие недостатки характерные для вторичных полимеров. СБС, например, является сополимером, который может улучшить характеристики битум-полимерных материалов [101], и, хотя он ранее использовался в качестве стандартного модификатора битума, его главным недостатком является его высокая стоимость [102]. По этой причине резиновая крошка, получаемая из использованных шин, продвигается как более дешевая замена [102, 103].

При приготовлении битум-полимерных материалов количество добавляемого полимера значительно зависит от того, как он был предварительно обработан. В изученных статьях процент добавляемого полимера обычно находится в диапазоне 0.5 до 10% от массы битума. Этот диапазон значений показывает, что исследователи изучают вторичный полимер в качестве модификатора битума, а не дополнительной добавки. Дозировка имеет тенденцию к уменьшению, когда исследуемый полимер комбинируется с другими полимерами, такими как резиновая крошка или СБС, или когда происходят химические реакции. В этом случае дозировка полимера составляет от 0.25 до 8% от массы битума.

1.4.2 Влияние полимера на эксплуатационные свойства битума

Рассмотрим влияние вторичных полимеров на основные свойства битумов, такие как пенетрация, температура размягчения и вязкость при 135°C, устойчивость к колееобразованию, усталостному растрескиванию и растрескиванию при низких температурах по системе градации характеристик Superpave.

Пенетрация. Измерение проникающей способности иглы используется как одна из стандартных характеристик для битума и позволяет определить, насколько битум устойчив к воздействию деформаций при различных температурах. Игла входит в битум при определенной температуре, нагрузке и продолжительности времени. Расстояние, на которое игла проникает в образец битума, записывается как величина пенетрации, которая указывает на твердость вяжущего и определяет климатические условия, в котором это вяжущее целесообразно использовать. Так, вяжущие с высоким значением пенетрации обычно используются при низких

температурах, а вяжущие с низкой пенетрацией используются для теплых регионов. В большинстве исследований (в 54 статьях) значения пенетрации для исследуемых образцов получают при температуре 25°C [104]. Добавление любого полимера в битум снижает величину пенетрации и улучшает устойчивость материала при высоких температурах. Фанг и соавторы [105] показали, что полимеры в битуме склонны поглощать низкомолекулярные компоненты битума, провоцируя набухание их структур и ограничение движения между молекулами внутри среды битума, что приводит к снижению пенетрации битума. Диапазон изменения пенетрации при введении полимерных добавок составляет от 1% до 80% как в сторону уменьшения, так и увеличения значения. Наименьшее изменение пенетрации, 1%, было зафиксировано в работе Янга и др. [106]. Одна из возможных причин такого небольшого изменения заключается в том, что они использовали пиролитическое масло в качестве модификатора, которое обладает меньшей плотностью по сравнению со стирол-бутадиеновым каучуком, как показано в той же статье. Вторая причина заключается в том, что они использовали низкий процент модификатора, всего 2%, поэтому эффект был незначительным. Однако в той же статье, при добавлении модификатора порядка 10%, изменение пенетрации имеет тенденцию к дальнейшему снижению на 28%, что коррелирует с другими исследованиями. О наиболее резком снижении пенетрации сообщили Жан и соавторы [107] и Ахмедзаде и соавторы [71] со значениями 85% и 84%, соответственно. В обоих случаях использовался полиэтилен низкого давления в высоком процентном соотношении, от 9 до 14%. Очевидно, что показатель пенетрации более чувствителен к таким полимерам как полипропилен, полиэтилен и их смесям, чем к другим видам распространённых полимеров. Таким образом, полиэтилен, полипропилен и их смеси могут быть использованы для создания битум-полимерных композиций устойчивых к воздействию высоких температур.

Температура размягчения. Температура размягчения показывает способность битума сопротивляться статическим нагрузкам при изменении температуры. Для измерения температуры размягчения используется аппарат, который измеряет температуру, при которой образец битума не сможет противостоять стальному шарiku весом 3.5 г. Это свойство считается приблизительным показателем устойчивости вяжущего к высоким температурам и устойчивости к постоянным деформациям. В большинстве исследований добавление вторичных полимеров увеличивает значение температуры размягчения, даже если процент добавления невелик. Увеличение температуры размягчения является результатом образования полимерной сети в битуме, которое происходит при распределении полимера в битуме [101, 108].

Что касается особенностей влияния разных полимеров на температуру размягчения, в статьях, изучавших добавление полиэтилена [71, 109] и полипропилена [108], показано резкое увеличение температуры размягчения после добавления небольшого процента этих полимеров.

Этот результат коррелирует с обзором, подготовленным Л. Бразильеро и др. [110], которые также определили эти полимеры как наиболее эффективные с точки зрения увеличения температуры размягчения.

Одним из наиболее распространенных свойств, которое тесно связано с температурой размягчения, является стабильность при хранении. Плохая стабильность при хранении возникает, когда битум-полимерный материал становится ярко выраженной двухфазной системой, в результате чего происходит расслоение [62]. Обычно для теста на стабильность образец битума выдерживают в алюминиевой трубке, а разница между температурами размягчения образцов битума из верхней и нижней частей трубки является показателем стабильности хранения [111]. Образец проходит тест на стабильность хранения, если разница между этими значениями составляет менее 2.5°C [112]. Если разница между значениями температуры размягчения превышает 2.5°C , то полученное вяжущее будет требовать постоянного перемешивания при хранении, что приведет к увеличению общих затрат. Среди исследований, в которых оценивалась стабильность БПМ при хранении, 73% показали ухудшение этого свойства относительно не модифицированного битума. Исследователи определили, что основными факторами, влияющими на данный фактор, являются тип полимера и его содержание [97, 102, 113, 114]. Сравнительное исследование [115] показало, что полиэтилен высокого и низкого давления сильнее ухудшают стабильность хранения, чем акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) и крошка резины, а также что размер частиц полимера также оказывает влияние на это свойство. К. Фанг и соавторы [113] также обнаружили, что условия приготовления смеси, такие как скорость сдвига и температура, также могут влиять на стабильность хранения конечного вяжущего. В этом исследовании ученые установили, что оптимальные условия приготовления битума, модифицированного полиэтиленом, будут включать скорость сдвига 2750 об/мин, температуру 150°C , время смешения 90 мин и содержание полимера 4%. Что касается процентного содержания добавок, добавление 5% и более полимера снижает стабильность смеси [116, 117].

Таким образом, при использовании вторичных полимеров в качестве модификаторов битума, важно обращать внимание на тип полимера и его чистоту, размер частиц полимеров и его дозировку, а также использовать правильные параметры при приготовлении битум полимерной смеси.

1.4.3 Новые подходы к исследованию битума и битум-полимерных материалов

Для получения битумов с высокими эксплуатационными свойствами традиционно использовалось большое количество разнообразных добавок и модификаторов, как отдельно производимых химическими предприятиями, так и вторичные материалы после переработки.

При этом их оптимальная дозировка выбирается путем серии экспериментов с постепенным увеличением процентного содержания добавки. В случае с товарными полимерами, имеющих паспорт качества и стабильные характеристики такой подход позволяет один раз подобрать оптимальную рецептуру для каждого полимера и битума. С другой стороны, когда речь заходит о вторичном применении полимеров, то есть об отходах, которые в силу своего происхождения не могут иметь стабильных характеристик, подбор оптимальной дозировки для каждой партии полимера становится достаточно трудоемкой задачей.

Ряд исследователей применяет новые подходы к исследованию и составлению оптимальных рецептур битум-полимерных материалов. Так как битум сам по себе является сложной системой и ее изменение при дозировке полимеров и добавок практически невозможно описать с помощью традиционного математического подхода, многие исследователи активно применяют нейронные сети различной архитектуры для обобщения данных многолетних исследований и предсказания свойств битум-полимерных смесей.

В работе [118] были получены характеристики порядка 60 образцов смесей битума и СБС, с разными концентрациями и условиями приготовления, проанализированы с помощью стандартных методов исследования и изучено их реологическое поведение в зависимости от температуры. На этом массиве была обучена нейронная сеть, которая смогла довольно с высокой точностью предсказывать параметры вязкости системы в зависимости от условий приготовления и содержания СБС. Подобный подход использовался в работе [119], но в качестве модификаторов использовали СЭБС, ЭВА и СБС.

Помимо традиционных параметров битум-полимерных смесей в качестве исходных данных для нейросетевых моделей могут использоваться и микрофотографии поверхности образца, полученные методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии или атомной силовой микроскопии. В исследовании [120] авторы подвергали обработке образцы битума, содержащие большое количество насыщенных углеводородов, в связи с чем на их микрофотографиях, полученных данными методами, наблюдалось большое количество «пчелоподобных» структур. В процессе старения образцов данная картина менялось, что успешно фиксировалось нейросетью.

В другой работе авторы сосредоточились на анализе изменений группового состава битума в процессе старения. Обученная на этих данных нейросеть смогла установить взаимосвязи между взаимным переходом групповых фракций и изменением свойств битума в процессе старения [121].

Наиболее интересны подход был предложен авторами [104, 122] для упрощения вторичного использования полимеров. Проанализировав и обобщив данные из большого количества статей на данную тематику, авторы получили набор данных для обучения нейросети,

который содержал сведения о типе и концентрации полимера, а также итоговые характеристики смеси по стандартным методикам (температура хрупкости и размягчения, вязкость и др.). Полученная авторами модель с высокой точностью научилась предсказывать эксплуатационные характеристики БПМ по их рецепту.

Подводя итог, можно сказать, что использование вторичных полимеров при производстве битум-полимерных материалов является перспективным направлением для исследований, хотя существует ряд определённых проблем. Это связано с тем, что вторичные полимеры имеют худшие механические, оптические и поверхностные свойства по сравнению с их чистыми аналогами в результате воздействия различных факторов в процессе их целевого использования, старения, условий рециклинга, в результате которых происходит изменение их химической структуры. С другой стороны в России объём образующихся полимерных отходов составляет более одного миллиона тонн в год. Проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер, поскольку полимерные материалы не подвергаются гниению. Кроме того, в условиях дефицита и дороговизны полимерного сырья вторичные полимеры становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом, позволяя при этом экономить первичное сырьё, что, в конечном счёте, снижает антропогенную нагрузку на окружающую среду. При этом их применение напрямую ограничено нестабильными характеристиками и составом.

Учитывая, что композиционные материалы на основе битумов и полиолефинов находят широкое применение в качестве кровельных и гидроизоляционных материалов в России и за рубежом, необходимо более системно подойти к вопросам изучения формирования надмолекулярного уровня структуры битумов, в том числе в присутствии полимерных добавок, в том числе на основе отходов полимеров. Также внимание нужно уделить и изучению особенностей вторичных полимеров с точки зрения отличий их структуры и параметров по сравнению с чистыми (первичными) аналогами. Такой подход позволит подбирать полимерные добавки, отталкиваясь от представления надмолекулярной структуры битума и направленно регулировать дисперсное строение и пластические свойства битумных материалов, а также прогнозировать качество многокомпонентных битум-полимерных систем и композиционных материалов на их основе. Учитывая сложность дисперсного строения битумов и нестабильность характеристик вторичных полимеров применение классических подходов математического моделирования для оптимизации составов затруднительно. В тоже время совместное использование нейросетевых моделей для оптимизации рецептур битум-полимерных смесей с применением вторичных полимерных материалов, может значительно ускорить их внедрение в производство и улучшить экологическую обстановку.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследований были выбраны битумы разных производителей и марок. Марки БНК 40/180 ООО «КИНЕФ» и АО «РНПК» (битумы 1 и 2 соответственно) и БНД 90/130 АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (битумы 3) их входные характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики товарных битумов

Параметр	Битум 1	Битум 2	Битум 3
Температура размягчения, °С	42	39	44
Температура хрупкости, °С	-25	-12	-12
Интервал пластичности, °С	67	51	56
Пенетрация при 25°С, 0.1 мм	154	172	92

2.2 Методы исследования

2.1.1 Определение показателей битума и битум-полимерных композиций

Температура размягчения определяется по действующему стандарту ГОСТ 11506-73 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения» распространяется на нефтяные битумы и битум—полимерные материалы и устанавливает метод определения температуры их размягчения по кольцу и шару от 25 до 200°С. Сущность метода заключается в определении температуры, при которой битум, находящийся в кольце заданных размеров, в условиях испытания размягчается и, перемещаясь под действием стального шарика, касается нижней пластинки. Для образцов битума в качестве среды для нагрева используется вода, для битум-полимерных материалов в зависимости от предполагаемой температуры смесь воды и глицерина или чистый глицерин.

Температура хрупкости по Фраасу определяется согласно требованиям ГОСТ 11507-78 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу» распространяется на нефтяные битумы и устанавливает метод определения температуры хрупкости по Фраасу. Сущность метода заключается в охлаждении и периодическом изгибе образца битума и определении температуры, при которой появляются трещины или образец битума ломается.

Пенетрация или глубина проникания иглы определяется согласно требованиям стандарта ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы» распространяется на нефтяные битумы и устанавливает метод определения глубины проникания иглы. Сущность метода заключается в измерении глубины, на которую погружаются иглы

пенетromетра в испытуемый образец битума при заданной нагрузке, температуре и времени и выражается в единицах, соответствующих десятым долям миллиметра (0.1 мм).

2.1.2 Инструментальные методы исследований

Метод температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии. Эксперименты по термическому анализу проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH, Бавария, Германия). Калибровка проводилась по рекомендации производителя с использованием семи веществ (KNO_3 , CsCl, Sn, Bi, In, Zn, Hg). Каждую величину (температуру и площадь пика) определяли трижды. Диапазон калибровочных температур находился между точками плавления ртути (-38.8°C) и цинка (419.5°C). Калибровочные кривые строились по полученным средним значениям. Погрешности определения температуры и энтальпии по этому методу составили 0.1 К и 3% соответственно.

Образцы битума массой около 18 мг прессовали в перфорированные алюминиевые тигли (по данным термогравиметрического анализа потеря массы у этого битума начинается после 250°C). Тепловой поток модулировался синусоидой с периодом 60 с и амплитудой $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Эксперименты проводились в атмосфере аргона 150 мл мин.^{-1} при скорости нагрева $3^\circ\text{C мин.}^{-1}$, а скорость охлаждения составляла $12\text{-}15^\circ\text{C мин.}^{-1}$. В начале и в конце каждого цикла нагрева образцы выдерживались изотермически в течение 30 мин.

Измерение, запись, анализ и разложение на составляющие сигнала ДСК выполнялись с помощью специализированной программы для обработки результатов термического анализа Proteus. Полученные кривые сглаживались методом наименьших квадратов. Уровень сглаживания выбирался из расчета обеспечения минимальных искажений и подавления высокочастотных шумов на получаемых кривых.

Для **определения состава битумов** использовался модифицированный метод SARA. Асфальтены (As) осаждали в избытке н-гептана 40:1 по методу ASTM D6560-2017. Разделение деасфальтизированного битума (мальтены) осуществляли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на открытой колонке. В первой колонке насыщенные (S) + ароматические углеводороды (A), неполярные и полярные смолы (R) разделяли с использованием н-гексана, бензола и смеси (1:1) бензола с изопропиловым спиртом, в качестве нейтрального, низкополярного и высокополярного растворителя для десорбции этих веществ соответственно. Во второй колонке проводилось разделение на насыщенные и ароматические соединения смесью н-гексана и бензола в разных соотношениях. Далее растворитель выпаривался. Чистота полученных фракций (предельных и ароматических углеводородов) контролировалась по

показателю преломления. В качестве адсорбента в обеих колонках использовали силикагель АСКГ.

Для разделения на макро- (твердые парафины) и микрокристаллические парафины (парафино-нафтеновые углеводороды) образец растворяли в смеси бензола и ацетона (1:1) (метод EN 12606:2007). Раствор охлаждали до -21°C , затем макрокристаллические парафины фильтровали через стеклянный фильтр (класс С (грубый) 40-60 мкм). Осадок смывали на фильтре толуолом и сушили выпариванием. Микрокристаллические парафины получали упариванием фильтрата, оставшегося после фильтрации макрокристаллических парафинов.

Элементный анализ фракций смол и асфальтенов проводили методом сжигания на приборе Euro EA 3028-НТ-ОМ Eurovector S.P.A. Анализировали содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода (с металлами).

Инфракрасная спектроскопия.

ИК спектры в области $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ получены на спектрометре Tensor-27 (фирмы Bruker) с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 32 скана. Образцы для регистрации ИК спектров приготавливали в виде тонкого слоя между пластинками КВг.

Термомеханический анализ (ТМА) вторичных полиэтиленов проводили на приборе ТМА 402F3 Nuregion фирмы NETZSCH. Для проведения измерений использовался комплект держатель из кварца. Цилиндрические образцы высотой 1.5-2 мм и диаметром 4 мм помещались на кварцевом основании измерительной ячейки. Нагрев осуществлялся в линейном режиме со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от -60 до 140°C . К образцу прикладывалась сжимающая сила 1Н.

Динамический механический анализ (ДМА) проводились на динамическом ротационном реометре RheoStress 6000 с измерительной системой «плоскость-плоскость» в режиме осцилляции при частоте 1 Гц и постоянной амплитуде 0.01 Рад. Амплитуда находилась в линейной области зависимости τ от γ (кривой течения).

Флуоресцентная микроскопия для оценки поверхностной микроструктуры полученных битум-полимерных материалов проводилась следующим образом. Образцы БПМ нагревались до полного расплавления (температура от 150 до 180°C), и разливались по алюминиевым кюветам, установленным на горизонтальной поверхности. Далее образцы охлаждались и выдерживались при комнатной температуре (22°C). Микрофотографии смесей были получены с использованием флуоресцентной насадки оптического микроскопа Микмед-6 в свете ртутной лампы при комнатной температуре.

Состав n-алканов изучали методом **газожидкостной хроматографии (ГЖХ)**. Анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл 2000М фирмы Хроматэк с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры от температуры окружающей среды до 400°C . Использовали колонку J&WScientificDB-1 длиной 15 м.

Атомная силовая микроскопия (АСМ) и микрофотографии поверхности получены на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 фирмы НТ-МДТ (г. Зеленоград) при комнатной температуре в полуконтактном режиме и в режиме фазового контраста. Максимальное поле сканирования 50×50 мкм. В качестве микрозондов использовались кантилеверы марки NSG-11 и NSG-20 с константой жесткости 48 Н/м фирмы НТ-МДТ.

2.1.3 Математические методы исследования

Результаты всех экспериментов проходили обработку в пакете программ «Statistica». Обработка микрофотографий, полученных методом флуоресцентной микроскопии, проводилась с помощью самостоятельно разработанного алгоритма на языке C++, с использованием открытых библиотек компьютерного зрения OpenCV.

Для построения и обучения нейронной сети использовался язык Python (с набором соответствующих библиотек), и библиотека OpenCV для загрузки и работы с изображениями.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. БИТУМЫ И БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1 Исследование влияния состава на пластичные и эксплуатационные свойства битума

3.1.1 Эксплуатационные и пластичные свойства исходных битумов

В качестве объектов были выбраны и исследованы товарные марки окисленных битумов, используемые в качестве базы для производства строительных материалов и дорожных вяжущих. Также при выборе учитывалась географическое расположение производств для оценки влияния происхождения сырья битумного производства на свойства продукта. На первом этапе были изучены основные свойства товарных окисленных битумов марок БНК 40/180 производства ООО «КИНЕФ» и АО «РНПК» (битумы 1 и 2), которые являются основой для производства строительных битумных материалов (кровельных, гидроизоляционных и др.), а также БНД 90/130 производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (битум 3), который использовался в качестве образца для сравнения. Для характеристики пластических свойств исходных битумов определены такие показатели, как температуры размягчения и хрупкости, интервал пластичности, пенетрация и динамическая вязкость, данные характеристики представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Пластические свойства битумов

	Битум 1 (К40)	Битум 2 (Р40)	Битум 3 (О90)
Температура размягчения, °С	42	39	44
Температура хрупкости, °С	-25	-12	-12
Интервал пластичности, °С	67	51	56
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	154	172	92
Динамическая вязкость при 60°С, Па·с	119	102	744
Динамическая вязкость при 135°С, Па·с	0,29	0,36	0,54
Энергия активации вязкого течения 60 – 135°С, кДж/моль	90	85	108

Все исследованные образцы соответствуют паспорту своей марки. При этом несмотря на то, что битум 1 и 2 имеют одну марку и соответствуют паспорту их характеристики значительно отличаются. Наиболее низкую температуру хрупкости (-25°С) и наиболее высокий интервал пластичности (67°С) имеет битум 1. Битум 2 изначально имеет худшие низкотемпературные свойства по сравнению с битумом 1. С точки зрения вязкости исследованные битумы проявляют ньютоновский характер течения (вязкость при увеличении скорости сдвига не изменяется). В зависимости от марки, значения динамической вязкости при 60 и 135°С существенно отличаются. Вязкость битумов БНК 40/180 (1 и 2) ниже вязкости битума БНД 90/130 (3) более, чем в 4 раза.

Пластические свойства исходных битумов оценивались также с использованием методов термомеханического анализа (ТМА) (рисунок 3.1, таблица 3.2) и динамического механического анализа (ДМА) (таблица 3.2, рисунок 3.2). С использованием метода ТМА в режиме пенетрации, определены такие показатели, как температура начала стеклования ($T_{н.ст.}$), температура стеклования ($T_{ст.}$), температура начала течения ($T_{н.т.}$) и температура течения ($T_{т.}$). Максимальное значение температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние имеет битум 2, минимальное – битум 3. Максимальное значение температуры перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние ($T_{т.}$) имеет битум 3, минимальное – битумы 1 и 2. В тоже время, на кривых ТМА рисунка 3.1 зависимость степени деформации от температуры для битума 1 имеет более сложный профиль, что вероятно вызвано различиями в происхождении и соответственно в составе этих образцов. Битум 3 имеет более высокую вязкость, связанную с условиями производства и требуемыми параметрами для данной марки.

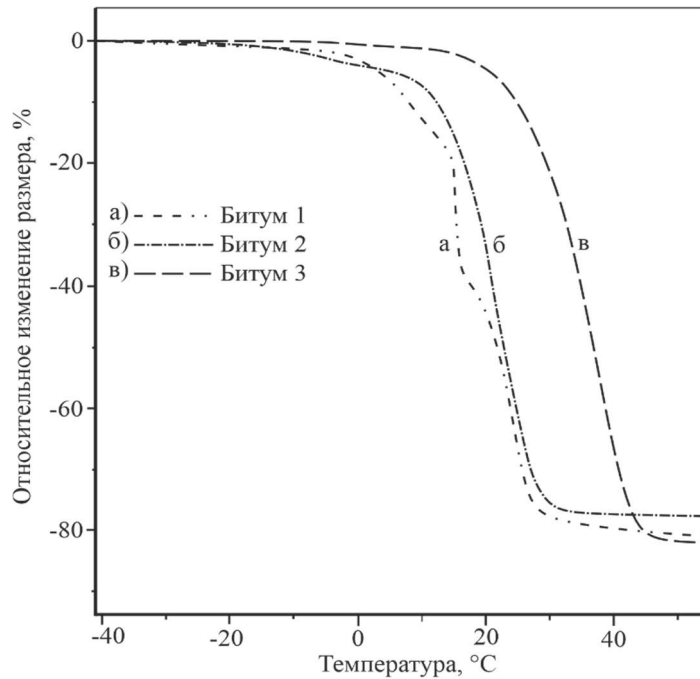


Рисунок 3.1 – Кривые ТМА битумов: а – битум 1, б – битум 2, в – битум 3

Таблица 3.2 – Показатели исходных битумов, полученные методами ТМА и ДМА

Параметр	Битум 1 (К40)	Битум 2 (Р40)	Битум 3 (О90)
Данные ТМА			
$T_{н.ст.}, ^\circ\text{C}$	-32	-17	-23
$T_{ст.}, ^\circ\text{C}$	-22	-7	-12
$T_{н.т.}, ^\circ\text{C}$	13	15	28
Данные ДМА			
$G', 10^3\text{Па}$	215	286	469
$G'', 10^3\text{Па}$	324	777	627
$\tan\delta$	1.50	2.72	1.34
$T_{\tan\delta=1}, ^\circ\text{C}$	13	12	17
Наклон $\tan\delta - T(20 - 70^\circ\text{C})$	0.2203	2.9769	0.1068

Методом ДМА для битумов определены значения динамического модуля упругости (G') и потерь (G''), коэффициента механических потерь ($\tan \delta$) в температурном интервале от 5 до 90 °С. Рассчитаны значения температуры, при которой $\tan \delta = 1$ (критическая температура гелезоль перехода), а также значения наклона кривой « $\tan \delta - T$ » в интервале 20 – 70°С, который характеризует термическую чувствительность битума в интервале низких и средних температур.

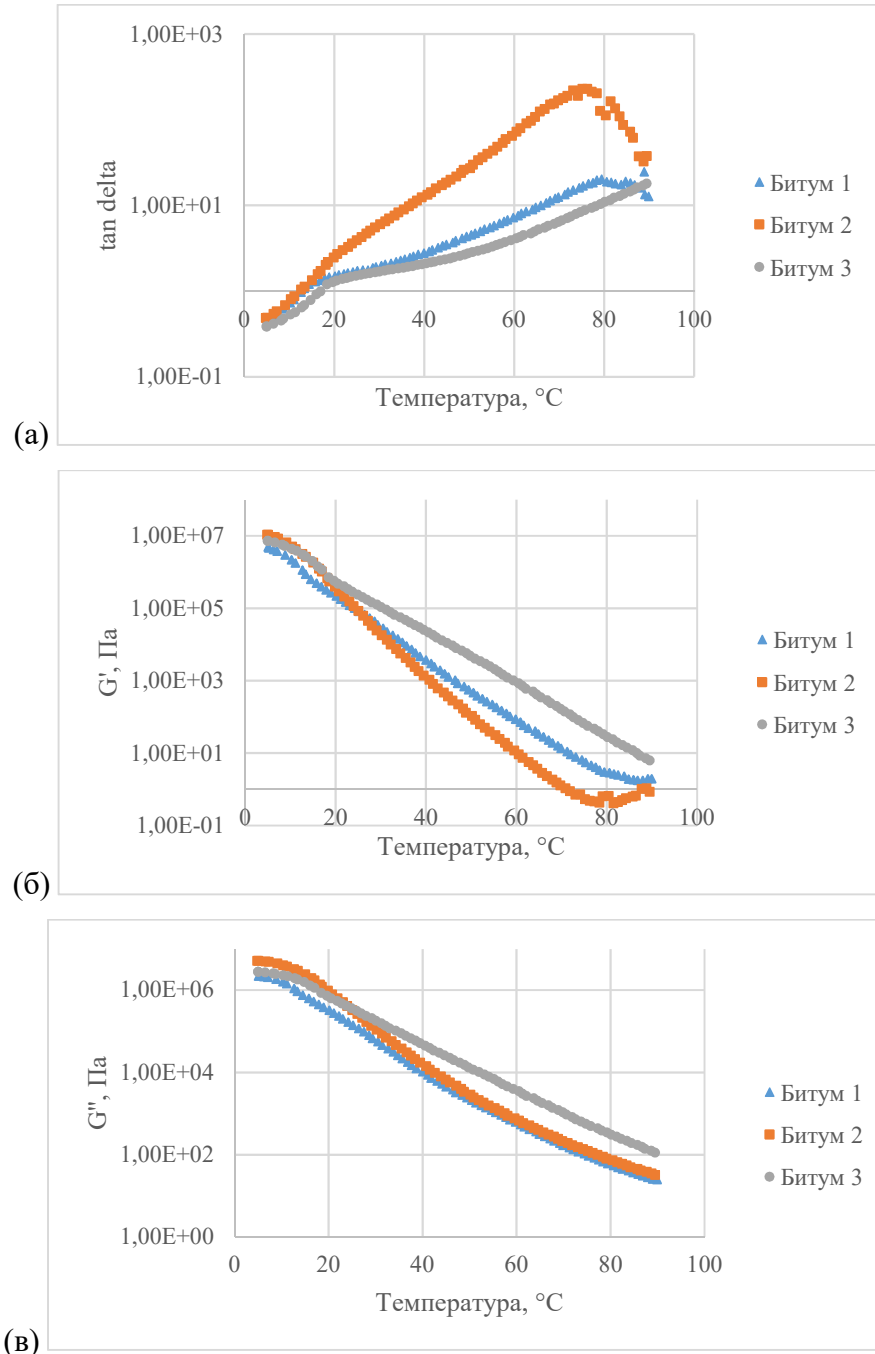


Рисунок 3.2 – Изменение коэффициента механических потерь (а), динамического модуля упругости (б) и потерь (в) при увеличении температуры для битумов 1 – 4

Исследованные битумы проявляют схожее вязкоэластическое поведение, характеризующиеся непрерывным уменьшением значений динамических модулей упругости и потерь при увеличении температуры, что свидетельствует о постепенном переходе при нагревании из высокоэластического в вязкотекучее состояние (гель – золь переход). Температура гель-золь перехода битумов составляет 12 – 17°C. Лучшие эластические свойства имеет битум 3, а вязкие свойства сильнее всего проявляются в битуме 2. На кривой тангенса дельта для битума 2 также находится пик с максимумом около 75°C, что свидетельствует о стекловании части компонентов, данный переход требует дальнейшего изучения для определения источников его возникновения и оценки влияния на потребительские свойства.

Как видно из полученных данных уже на этом этапе битумы имеют существенные отличия в вязкостных и пластичных характеристиках не смотря на соответствие требованиям паспорта их марки. В дальнейшем при использовании данных битумов в качестве основы для битум-полимерных материалов результат может значительно отличаться даже при использовании идентичных рецептур. Очевидно, эти различия связаны с отличием в составе и внутренней структуры данных битумов.

3.1.2 Определение фракционного, структурно группового и элементного состава битума и его компонентов

Для определения группового состава битумов был использован метод жидкостной хроматографии, посредством которого битумы разделены на фракции парафинонафтеновых и ароматических углеводородов, неполярных и полярных смол. Определено также содержание асфальтенов и твердых парафинов. Выбранные битумы существенно различаются по компонентному составу. Битум 1 значительно выделяется высоким содержанием легких парафино-нафтеновых углеводородов и низким содержанием полярных смол, битум 3 – высоким содержанием твердых парафинов (высокомолекулярных парафино-нафтеновых углеводородов), а битум 2 – низким содержанием асфальтенов и высоким содержанием ароматических углеводородов (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Групповой состав исследуемых битумов

Компонентный состав, % масс.	Битум 1	Битум 2	Битум 3
парафино-нафтеновые углеводороды	20.6	9.7	8.5
твердые парафины	5.6	3.6	15.9
ароматические углеводороды	23.2	29.0	17.4
неполярные смолы (бензолные смолы)	24.9	36.1	23.8
полярные смолы (спирто-бензолные смолы)	8.1	12.3	16.0
асфальтены	17.6	9.3	18.4
показатель коллоидной стабильности (КС)	1.3	3.4	1.3

На основании данных компонентного состава рассчитан показатель коллоидной стабильности битумов по формуле 1.1. Наиболее высокое значение данного показателя, а, следовательно, и высокую коллоидную стабильность, имеет битум 2, низкую коллоидную стабильность – битумы 1 и 3.

Различия в групповом составе оказывает существенное влияние на совместимость базовых битумов с полимерными модификаторами. Это зависит от сродства полимера и компонентов групповых фракции битума.

Структурно-групповой состав битумных компонентов определялся методом инфракрасной спектроскопии в области $2000-650\text{ см}^{-1}$ (таблица 3.4). Структурно-групповой состав охарактеризован по основным полосам поглощения, характеризующим определенную структурную группу (1380 см^{-1} ($-\text{CH}_3$), 720 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$), 1600 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1710 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и 1030 см^{-1} ($\text{S}=\text{O}$)).

Таблица 3.4 – Структурно-групповой состав битумных компонентов

Образец	Содержание структурных групп относительно C=C (аром)				А (алифатичность)	R (разветвленность)	O (окисленность)
	CH ₂	CH ₃	CO	SO			
Битум 1							
парафино-нафтяные углеводороды	5.5	17.5	-	-	23	3.2	-
ароматические углеводороды	1.4	4.9	0.6	1.1	6.3	3.4	1.7
неполярные смолы	0.9	2.3	0.6	0.7	3.2	2.6	1.3
полярные смолы	0.4	1.6	0.9	0.7	2	3.7	1.7
асфальтены	0.4	1.4	0.5	0.5	1.7	3.8	1
Битум 2							
парафино-нафтяные углеводороды	3.8	12.1	-	-	15.9	3.2	-
ароматические углеводороды	1.5	4.8	0.3	0.9	6.3	3.1	1.2
неполярные смолы	0.6	2.5	0.3	1	3.1	3.9	1.2
полярные смолы	0.4	1.6	-	0.9	2	3.8	0.9
асфальтены	0.4	1.5	-	0.5	1.9	3.9	0.5
Битум 3							
парафино-нафтяные углеводороды	4.6	16.7	-	-	21.4	3.6	-
ароматические углеводороды	1.1	3.8	0.6	0.8	4.9	3.5	1.4
неполярные смолы	0.5	1.8	0.8	0.6	2.3	3.3	1.4
полярные смолы	0.5	1.6	1	0.9	2.1	3.4	2
асфальтены	0.3	1.2	0.7	0.5	1.4	4.1	1.2

Определены такие показатели, как:

- алифатичность $A=(\text{CH}_2+\text{CH}_3)/(\text{C}=\text{C}_{\text{аром}})$ – характеризует долю парафиновых фрагментов по отношению к ароматическим;
- разветвленность $R=\text{CH}_3/\text{CH}_2$ – дает информацию о строении парафиновых структур;
- окисленность $O=(\text{C}=\text{O}+\text{S}=\text{O})/(\text{C}=\text{C}_{\text{аром}})$ - характеризует долю карбонильных и сульфоксидных фрагментов по отношению к ароматическим.

Битум 3 имеет повышенный показатель окисленности по сравнению с битумом 1 и 2 для компонентов полярных смол и асфальтенов. По показателю разветвленности компоненты всех битумов примерно равны. Парафино-нафтеновые компоненты существенно различаются по показателю алифатичности. Наибольшее значение данного показателя имеют битумы с высоким содержанием парафино-нафтеновых компонентов (битумы 1 и 3). Не смотря на выявленные различия для групповых компонентов в данном методе не учитывается наложение этих компонентов и их взаимодействие в битуме. Для оценки влияния компонентов на эксплуатационные характеристики необходимо использовать методики позволяющие изучать совокупное взаимодействие групповых фракций битума, при этом не разрушая его внутреннюю структуру. Что в дальнейшем было реализовано с использованием метода ТМДСК.

Для части фракций битума 1 и битума 2 проведено подробное изучение их структурного и элементного состава, расчеты этих соотношений приведены в таблице 3.5, чтобы определить факторы важные для образования надмолекулярной структуры битума и его стабильности. Элементный состав изученных фракций битумов 1 и 2 различается незначительно и в целом совпадает с литературными данными.[15, 20] Здесь нет явных закономерностей или тенденций.

Более интересная и содержательная информация была получена, в процессе анализа относительного содержания соответствующих элементов к содержанию углерода [123] Атомное соотношение водорода и углерода у фракций битума 1 выше, чем у битума 2, имеющего меньшую степень ароматичности. Применение атомного соотношения Н/С в качестве эталона для оценки ароматичности основано на высокой степени корреляции с ароматичностью углеводородных соединений [22]. Это соотношение Н/С является промежуточным между соотношением ароматических структур (бензол имеет Н/С=1) и соотношением насыщенных алканов (Н/С=2) [20]. Процентные соотношения азота к углероду, серы к углероду и кислорода к углероду выше во фракциях смол и асфальтенов битума 2, что указывает на более высокие доли этих гетероатомов в соответствующих фракциях. Содержание кислорода в неполярных смолах образцов битума 1 и 2 наименьшее.

Таблица 3.5 – Процентное содержание и различные соотношения, полученные элементарным анализом битумных фракций битума 1 и 2.

Элементы (%), соотношение	Битум 1			Битум 2		
	Смолы		Асфальтены	Смолы		Асфальтены
	неполярные	полярные		неполярные	полярные	
С	82.93	81.48	82.41	83.24	80.79	83.52
Н	10.52	10.07	8.58	9.59	9.86	8.10
N	0.46	0.98	0.86	0.75	0.99	1.38
С	4.79	4.47	4.67	5.06	4.65	5.69
О (с металлами)	1.3	2.68	3.48	1.36	3.71	4.31
атомный Н/С	1.52	1.48	1.25	1.38	1.46	1.16
N/C	0.006	0.011	0.010	0.009	0.012	0.017
S/C	0.058	0.059	0.057	0.061	0.058	0.068
O/C	0.016	0.034	0.042	0.016	0.046	0.052

На рисунке 3.3 представлены инфракрасные спектры, полученные для неполярных и полярных смол, а также асфальтенов, выделенных из битумов 1 и 2. Все спектры нормированы по полосе, расположенной при 1465^{-1} . На рисунке ясно видно, что спектры асфальтенов и обеих фракций смол очень похожи и согласуются с ранее опубликованными в литературе спектрами.[22, 123, 124]. Пики идентифицировались по известным данным [123]. Условно представленные спектры можно разделить на две области, отличающиеся информативностью относительно структуры изучаемых битумных фракций: $4000-2000\text{ см}^{-1}$ и $2000-400\text{ см}^{-1}$.

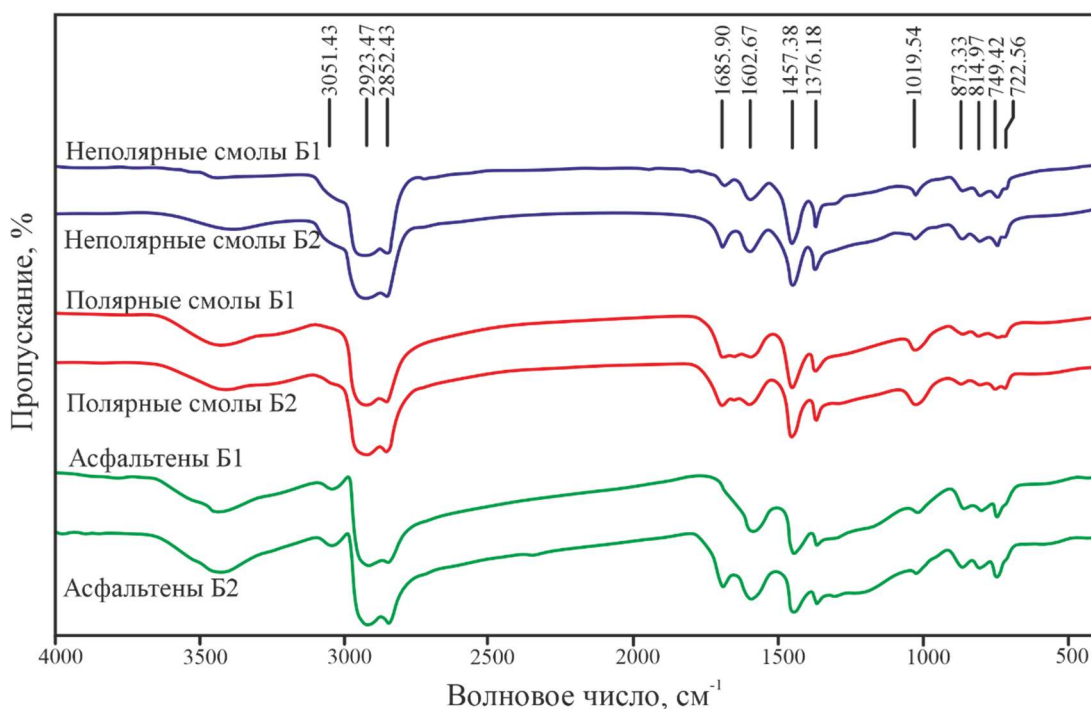


Рисунок 3.3 – Спектры пропускания ИК-Фурье неполярных смол, полярных смол и асфальтенов битума 1 и 2

Использование диапазона 4000-2000 см.⁻¹ для оценки структурных параметров молекул асфальтенов и смол нецелесообразно из-за малой информативности. Хотя регион от 2000 до 400 см.⁻¹ визуально более сложен, высокое разрешение различных полос и содержащаяся в нем потенциальная структурная информация делают его более подходящим для наших исследований.

Соотношения площадей пиков в нормализованных спектрах и их интенсивностей также показаны в таблице 3.6. Было рассчитано семь структурных индексов, известных из литературы, которые показаны в таблице 3.7 [22, 123–127]. Индекс ароматичности $I_{\text{аром}}$ отражает относительное содержание ароматических углеводородов по сравнению с алифатическими и может быть рассчитано по соотношению интенсивности полосы C=C (A_{1600}) и суммы ароматических и алифатических полос растяжения СН ($A_{1600} + A_{1465} + A_{1380} + A_{720}$). Из данных таблицы 3.7 видно, что ароматичность неполярных смол и асфальтенов битума 2 значительно выше, чем у тех же фракций битума 1, при практически одинаковых значениях для полярных смол обоих битумов.

Таблица 3.6 – Соотношения площадей пиков в одном и том же ИК-спектре фракций смол и асфальтенов битумов 1 и 2

Функциональные группы	Волновые числа, см. ⁻¹	Фракции					
		Битум 1			Битум 2		
		неполярные смолы	полярные смолы	Асфальтены	неполярные смолы	полярные смолы	Асфальтены
Карбонильное растяжение C=O	1700	0.14	0.37	0.08	0.29	0.37	0.45
Ароматическое растяжение C=C	1600	0.26	0.39	0.46	0.34	0.37	0.63
Асимметричный изгиб СН ₂	1465	1	1	1	1	1	1
Симметричный изгиб СН ₃	1380	0.58	0.63	0.74	0.61	0.61	0.73
Сульфоксиды, растяжение S=O	1030	0.23	0.28	0.26	0.21	0.35	0.29
Ароматическая деформация СН вне плоскости							
1 изолированный Н на кольце	875	0.18	0.15	0.24	0.20	0.15	0.23
2 соседние Н на кольце	815	0.22	0.17	0.25	0.22	0.15	0.23
3 соседних Н на кольце	750	0.23	0.17	0.30	0.26	0.20	0.32
Алкильная цепь СН ₂ качание, (СН ₂) _n , n>4	720	0.17	0.17	0.19	0.18	0.18	0.18

Группа полос, попадающих между 900 и 730 см.⁻¹ дают информацию о различном расположении атомов водорода в кольце ароматической молекулы [128]. Наличие 875, 815 и 750 см.⁻¹ полосы в ИК-спектрах отнесены к ароматической внеплоскостной деформации СН с 1 изолированным, 2 и 3 соседними атомами водорода соответственно. Полученный индекс конденсации $I_{\text{кон}}$. Представленные в таблице 3.6 значения свидетельствуют о более высокой

степени переконденсации ароматических структур анализируемых фракций битума 1 по сравнению с таковыми для битума 2. Очевидно, что ароматическое ядро битумной фракции для второго битума имеет более «рыхлую» форму и асфальтены также могут иметь в своем составе молекулы типа архипелаг [129].

Таблица 3.7 – Средние структурные параметры фракций смол и асфальтенов для образцов битума 1 и 2

Параметр	Уравнение расчета	Битум 1			Битум 2		
		неполярные смолы	полярные смолы	асфальтены	неполярные смолы	полярные смолы	асфальтены
Индекс ароматичности	$I_{аром} = A_{1600} / (A_{1465} + A_{1380} + A_{720} + A_{1600})$	0.13	0.18	0.20	0.16	0.17	0.25
Ароматический индекс конденсации	$I_{кон} = (A_{875} + A_{815}) / A_{750}$	1.71	1.79	1.63	1.61	1.52	1.45
Индекс незамещенности	$I_{нас} = (A_{875} + A_{815} + A_{750}) / A_{1600}$	2.22	1.24	1.59	2.02	1.34	1.25
Разветвленный алифатический индекс	$I_{разв} = A_{1380} / (A_{1465} + A_{1380} + A_{720})$	0.33	0.35	0.38	0.34	0.34	0.38
Индекс длины цепи	$I_{дл.} = A_{720} / (A_{1380} * I_{Br})$	0.88	0.77	0.67	0.87	0.87	0.64
Карбонильный индекс	$I_{C=O} = A_{1700} / A_{1600}$	0.54	0.93	0.17	0.84	1.01	0.71
Сульфоксидный индекс	$I_{S=O} = A_{1030} / A_{1600}$	0.89	0.71	0.52	0.61	0.95	0.47

Индекс незамещения $I_{нас}$ косвенно дает информацию о «плотности» алкильных заместителей вокруг ароматического ядра и может быть рассчитан по соотношению суммы интенсивностей полос поглощения незамещенных периферийных атомов водорода ($A_{875} + A_{815} + A_{750}$), с относительным размером ароматического ядра, выраженным интенсивностью полосы ароматического растяжения $C=C$ (A_{1600}). Таким образом, чем ниже $I_{нас}$, тем более замещены ароматические структуры. Это означает, что полярные смолы битума 1 замещены в большей степени, чем в битуме 2, в котором наоборот, асфальтены более замещены. неполярные смолы битума 1 замещаются в меньшей степени, чем смолы битума 2.

По соотношению содержания метиловых (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп в алифатических цепях, мы можем сделать вывод об их разветвлении [124]. Разветвленный алифатический индекс $I_{разв}$ можно оценить как отношение интенсивности поглощения симметричных колебаний CH_3 (A_{1380}) к сумме интенсивностей CH_2 полос ($A_{1465} + A_{1380} + A_{720}$). Согласно данным таблицы 3.7, разветвление алифатических заместителей в соответствующих фракциях битумов 1 и 2 можно считать одинаковыми, что указывает на их структурную

идентичность. При этом разветвление цепей увеличивается в следующем ряду неполярные смолы-полярные смолы-асфальтены для обоих битумов.

Индекс I_{dl} показывает длину алкильных цепей, и определяется как соотношение алифатических групп основной цепи к обилию концевых групп [123, 130]. Режим качания этильной группы присутствует во всех спектрах на рисунке 3.3, что указывает на отсутствие коротких алкильных боковых цепей во всех проанализированных образцах. Это обстоятельство позволяет использовать интенсивность полосы поглощения качательных колебаний полиметилена как меру содержания метиленовых групп. Использование интенсивности симметричных колебаний CH_3 группы на полосе 1380 см^{-1} как способ оценить содержание метильных групп может давать искаженную оценку, поскольку только часть CH_3 группы являются концевыми для основных алкильных цепей. Корректировка этого значения по индексу ветвления $I_{разв}$ дает более точную оценку. Из полученных результатов можно сделать вывод, что неполярные смолы обоих образцов битума имеют боковые заместители одинаковой длины. Для фракции полярных смол заместители в битуме 1 короче заместителей в битуме 2. И, наконец, асфальтены битума 1 имеют более длинные заместители, чем асфальтены битума 2. В итоге длины алкильной цепи в анализируемых фракциях битума уменьшаются в ряду: неполярные смолы > полярные смолы > асфальтены [15].

Карбонильный индекс ($I_{C=O}$) и сульфоксидный индекс ($I_{S=O}$) связаны с содержанием соответствующих молекулярных групп в веществе. Оба индекса получены из соотношения интенсивностей карбонильной полосы $C=O$, расположенной при 1700 см^{-1} или сульфоксидная полоса $S=O$ при 1030 см^{-1} и интенсивности ароматической полосы $C=C$ при 1600 см^{-1} , соответственно. Значения этих параметров не имеют явных закономерностей. Значения параметров можно сравнивать только в пределах долей между образцами битума. Карбонильный индекс, $I_{C=O}$, имеет самые высокие значения для полярных смол, а для образца 1 он меньше, чем для образца 2. Для асфальтенов битума 1 этот показатель существенно ниже, чем для асфальтенов битума 2. Для $I_{S=O}$, наблюдается обратная картина. Следует отметить, что выявленные особенности распределения кислорода и серы внутри фракций не совпадают с данными элементного анализа (таблица 3.5), что указывает на наличие этих атомов не только в группах $C=O$ и $S=O$, соответствующих молекул битумных фракций.

Результаты ИК-Фурье анализа подтверждают сложную структуру асфальтенов, неполярных и полярных смол в образцах битума 1 и 2, содержащую несколько типов функциональных групп, и согласуются с литературными данными, указывая на то, что нефтяные асфальтены и смолы представляют собой очень схожие химические структуры [15, 131–133].

Состав фракций парафино-нафтеновых углеводородов для всех образцов битума был изучен методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). На рисунке 3.4 представлены

обработанные данные по нормализованному содержанию выявленных алкановых компонентов нормального строения.

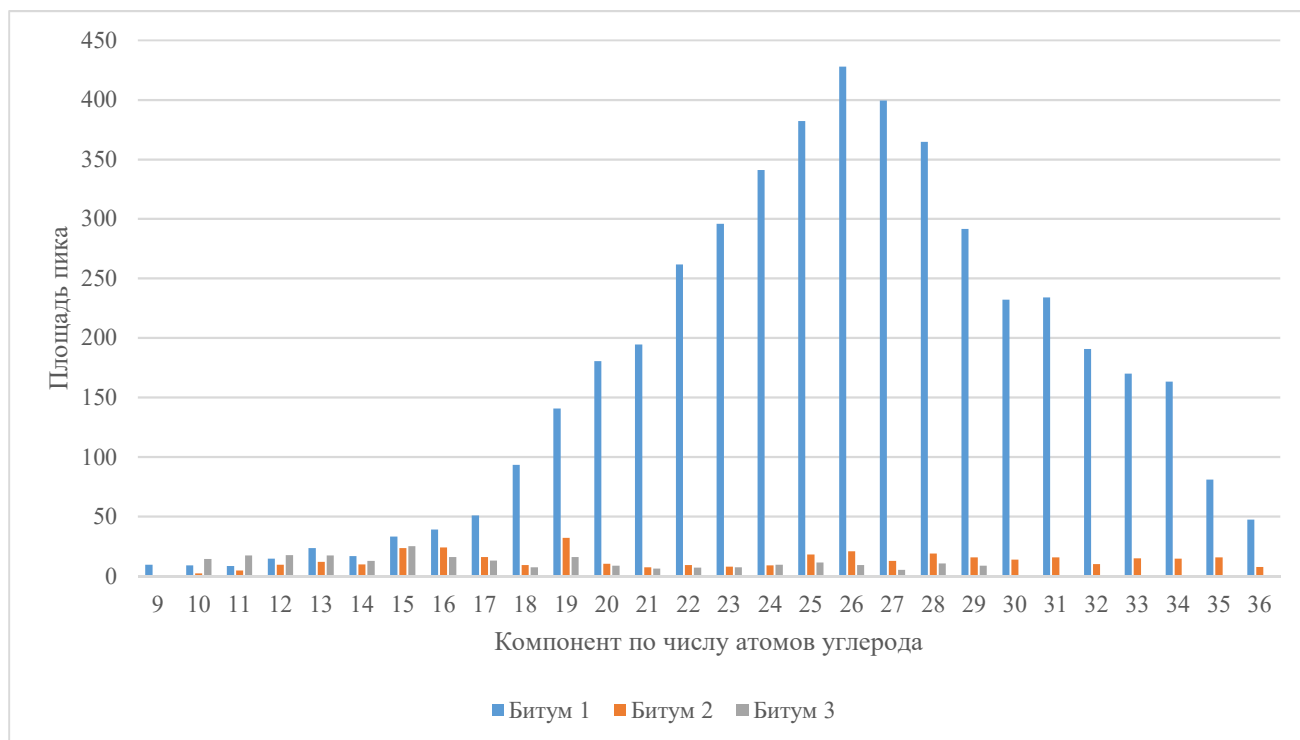


Рисунок 3.4 – Распределение n-алканов в парафино-нафтеновых фракциях битумов

Как видно из рисунков 3.4 и 3.5 несмотря на малые интенсивности пиков, характеризующих наличие индивидуальных n-алканов, в битуме 2 и 3 присутствуют неразделенные холмы, связанные с присутствием циклоалканов. Битумы 2, 3 практически не содержат парафиновых углеводородов нормального строения, количественно значимые содержания n-алканов (твердых парафинов макрокристаллического типа) зафиксированы только для битума 1. Битум 1 содержит n-алканы от C_{10} до C_{36} . Распределение углеводородов имеет унимодальный характер с максимумом C_{26} . Следует отметить, что для данного битума на кривой ТМА зафиксирована температура, при которой происходит резкий скачок деформации системы ($16^{\circ}C$). Можно предположить, что это обусловлено плавлением нормальных парафиновых углеводородов макрокристаллического типа.

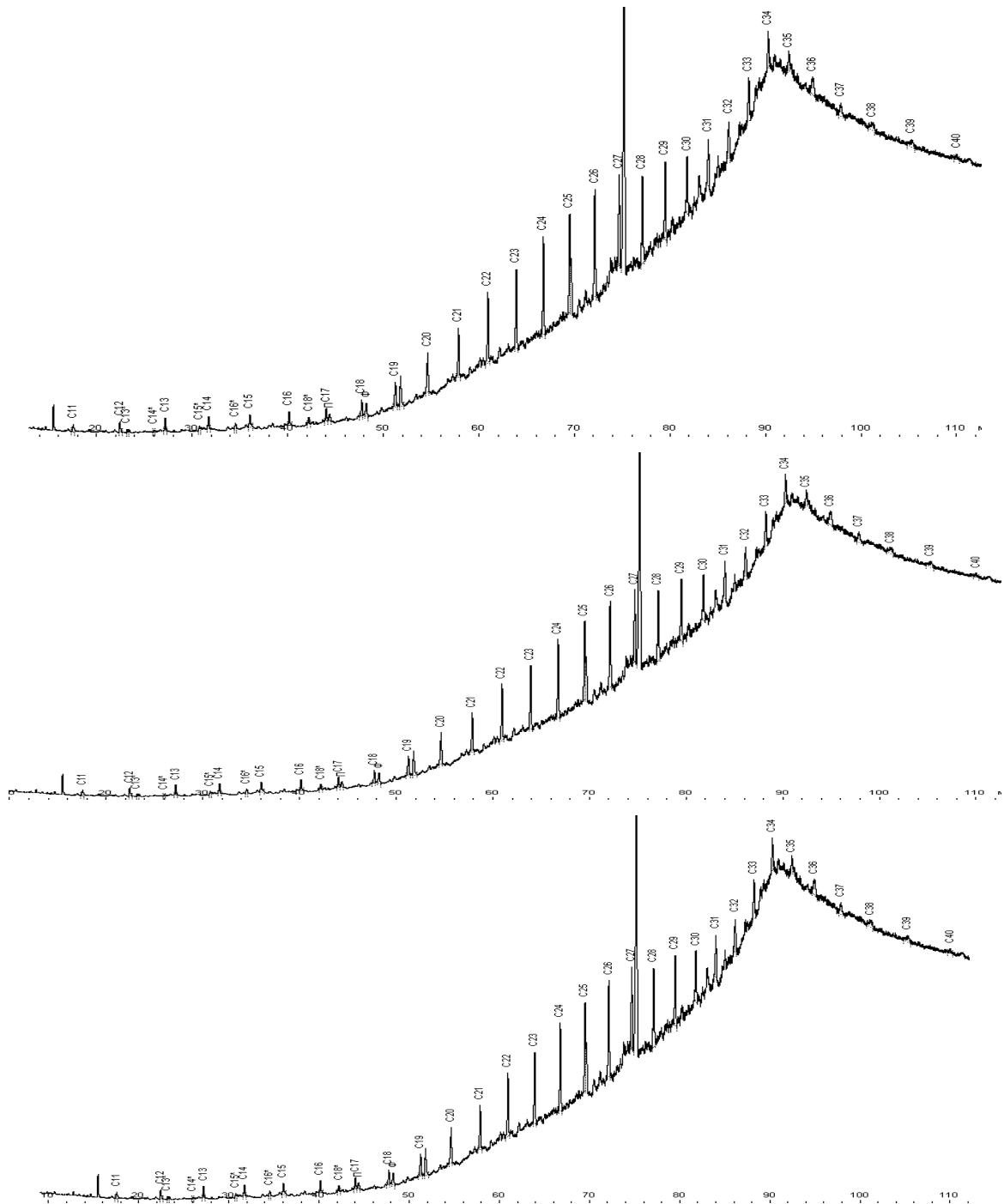


Рисунок 3.5 – Хроматограммы для фракций насыщенных углеводородов битума 1, 2 и 3

Исследованные образцы битума 1 и 2 соответствуют паспорту своей марки, при этом их характеристики значительно отличаются (таблица 3.1). Битум 1 отличается лучшей температурой хрупкости (-25°C) и высоким интервалом пластичности (67°C). Битум 2 изначально имеет худшие низкотемпературные свойства по сравнению с битумом 1, при практически одинаковых значениях температуры размягчения. Очевидно, эти различия связаны с отличием в составе, внутренней структуре и качестве компонентов данных битумов. Подробнее рассмотрев

особенности структурно-группового и элементного состава битума 1 и 2, было показано различия в качестве групповых компонентов для битумов одной товарной марки.

Битум 1 содержит *n*-алканы от C_{10} до C_{36} . Распределение углеводородов имеет унимодальный характер с максимумом C_{26} . В то время как битум 2 практически не содержит парафиновых углеводородов нормального строения. Атомное соотношение водорода и углерода у фракций битума 1 выше, чем у битума 2, и он в целом имеет меньшую степень ароматичности. Если рассматривать групповые компоненты ароматичность неполярных смол и асфальтенов битума 1 значительно ниже, чем у тех же фракций битума 2, при практически одинаковых значениях для полярных смол обоих битумов. Полярные смолы битума 1 замещены в большей степени, чем в битуме 2, в котором наоборот, асфальтены более замещены. А неполярные смолы битума 1 замещаются в меньшей степени, чем смолы битума 2. И, наконец, асфальтены битума 1 имеют более длинные заместители и более плотное ароматическое ядро, тогда как асфальтены битума 2 имеют «рыхлое» ядро и склонны к образованию структур типа «архипелаг». В итоге длины алкильной цепи уменьшаются, а их разветвленность увеличивается в анализируемых фракциях битумов в ряду: неполярные смолы > полярные смолы > асфальтены.

Очевидно, что эти качественные различия в совокупности с количественным соотношением групповых компонентов объясняет различия в эксплуатационных характеристиках битумов одной товарной марки. Это вызвано по всей видимости различным происхождением сырья и условиями производства данных образцов на предприятиях. Данные отличия могут оказывать значительное влияние на формирование внутренней структуры битума и материалов на его основе при совмещении с полимером, а также на его потребительские свойства.

3.1.3 Исследование влияния групповых компонентов битума на его внутреннюю структуру

Структура битумных материалов, а также их компонентов изучена с использованием метода температурно-модулированной дифференциально сканирующей калориметрии (ТМДСК). Особенности метода ТМДСК позволили отделить процессы типа плавления и кристаллизации, от переходов стеклования, обеспечивая идентификацию структурно-фазовых переходов без нарушения физической структуры битума. Так как исследуемые битумы имеют довольно выраженные различия в соотношении групповых компонентов, для выработки подхода к интерпретации данных для данного метода, были подробно исследованы компоненты для битума 1, как образца состав которого находится в общем диапазоне с литературными данными [36, 37].

Парафинонафтеновые углеводороды

Кривые обратимого и необратимого тепловых потоков для парафино-нафтеных углеводородов показаны на рисунке 3.7 б. Характер обнаруживаемых термических эффектов аналогичен выделенным на кривых 3.7а. На обратной кривой локализуется переход стеклования в диапазоне $-60 \div -35^\circ\text{C}$. На необратимой – имеет место эндотерма изотропизации в диапазоне $-55 \div 18^\circ\text{C}$, в которую «вложена» экзотерма холодной кристаллизации ($-55 \div -35^\circ\text{C}$). При быстром охлаждении от температуры выдерживания часть парафино-нафтеных углеводородов не успевает закристаллизовываться и формирует стеклообразную фазу, которая при нагреве обуславливает холодную кристаллизацию. Другая часть успевает сформировать фазу из кристаллов различных размеров и строения, в том числе находящихся в метастабильном неустойчивом состоянии. Изотропизация этой фазы обуславливает формирование эндотермических эффектов на обратной и необратимой кривых в интервале более низких температур, чем у макрокристаллических парафинов.

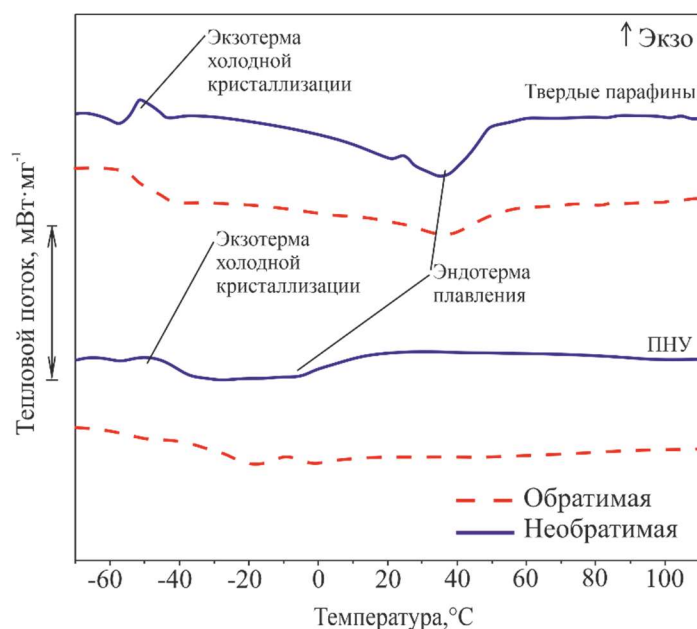


Рисунок 3.7 – Кривые теплового потока для твердых (макрокристаллических) парафинов (а), парафино-нафтеных углеводородов (микрокристаллических парафинов) (б)

Одним из важных компонентов группового состава битума являются парафино-нафтеные (насыщенные) углеводороды, поэтому на первом этапе исследований проводился глубокий анализ данных компонентов всеми доступными методами. Анализ твердых парафинов исследуемого битума методом ГЖХ выявил наличие в их составе *n*-алканов $\text{C}_{16} \div \text{C}_{48}$ и циклоалканов гибридного строения (рис 3.4 и 3.5). Данное распределение компонентов согласуется с литературными сведениями о составе и строении нефтяных (в том числе битумных) парафино-нафтеных фракций [7, 15, 134]. В таких смесях при определенных условиях могут формироваться и сосуществовать в форме эвтектической смеси кристаллические и аморфные

фазы [134–136]. При охлаждении из расплава происходит быстрая кристаллизация смеси алканов нормального и циклического строения. В результате образуется термодинамически неустойчивая аморфно-кристаллическая структура, в которой содержатся смешанные кристаллы различного размера и строения. Размер кристаллов зависит от содержания циклических углеводородов в смеси с n-алканами, и чем меньше циклоалкановых фрагментов, тем больше их размеры и меньше дефектность [36]. Переход в более устойчивое состояние данной системы обусловлен стремлением к минимизации внутренней поверхностной энергии за счет реорганизации в процессе выдерживания твердого раствора парафинов в эвтектическую смесь [135–137]. В процессе такого перехода происходит постепенное формирование ламеллярных кристаллов длинноцепочечными n-алканами, с одновременным вытеснением в межламеллярные области молекул низкомолекулярных гомологов и парафинов гибридного строения [138, 139]. Циклические и разветвленные структуры ингибируют процессы кристаллизации парафинов, сдвигая температуру кристаллизации в сторону более низких значений [140].

Сказанное выше обуславливает ширину, интенсивность, положение на шкале температур и сложность формы эндотермических эффектов на термограммах рисунка 3.7, которые свидетельствуют о плавлении смешанных кристаллических структур различных размеров и строения, образованных при выдерживании и быстром охлаждении от температуры выдерживания твердыми парафинами. Эндотерма на обратимой кривой обусловлена процессом обратимого плавления [41, 141]. Несовершенные кристаллы небольших размеров имеют узкую область стабильности между кристаллизацией и плавлением. Эти кристаллы плавятся в течение цикла модуляции, обуславливая формирование эндотермы на обратимой кривой. Плавление более крупных и совершенных кристаллов индуцирует эндотермический эффект на необратимой кривой. Также можно выделить «наложенный» экзотермический пик, совпадающий с температурой выдерживания образца (22°C). Можно предположить, что выделившиеся в межламеллярную области низкомолекулярные n-алканы кристаллизуются, образуя при этом небольшие и несовершенные кристаллы (вторичная кристаллизация) [139]. Далее при нагреве эти кристаллы плавятся, давая свой вклад в эндотермический сигнал [36, 37].

Качественный структурно-групповой анализ парафино-нафтеновых углеводородов исследуемого битума, проведенный методом ИК-Фурье спектроскопии, показал, что в составе анализируемой фракции присутствуют структуры алканов изо- и циклического строения [142]. Химическое строение молекул компонентов этой фракции парафинов битума обуславливает способность формировать поликристаллические структуры.

Ароматические углеводороды

Общие закономерности формирования термических эффектов на термограммах парафиновых углеводородов, применимы и для анализа термограмм ароматических фракций

анализируемого битума, приведенных на рисунке 3.8.

Кривые для моноциклоароматики свидетельствуют о способности большей части молекул к формированию при быстром охлаждении от температуры выдерживания полидисперсной, частично метастабильной фазы. Не закристаллизовавшиеся молекулы, очевидно с более высокой молекулярной массой и сложностью строения, формируют многокомпонентную стеклообразную фазу, поскольку на обратимой кривой можно выделить не менее двух переходов стеклования в диапазонах $-60 \div -40^\circ\text{C}$ и $0 \div 20^\circ\text{C}$. На необратимой кривой эти переходы сопровождаются соответствующими эндотермами релаксации ($-70 \div -50^\circ\text{C}$ и $0 \div 15^\circ\text{C}$) и экзотермами холодной кристаллизации с максимумами при -45°C и 20°C .

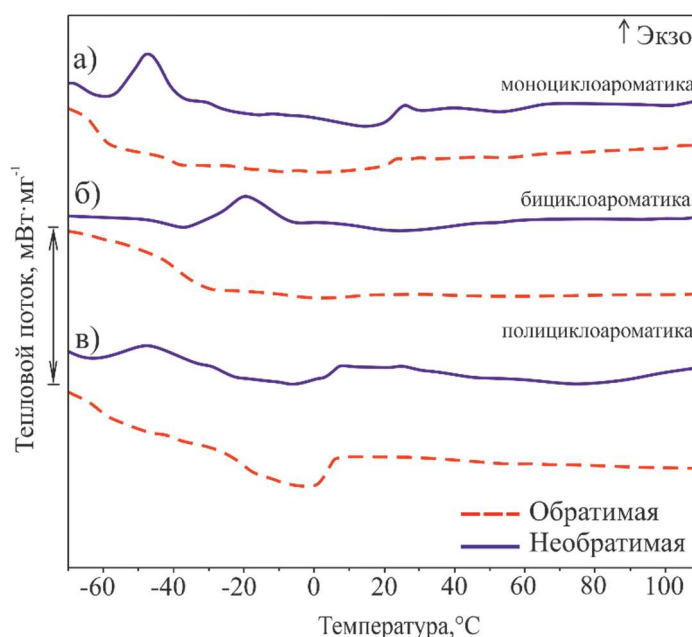


Рисунок 3.8 – Кривые теплового потока для: а) моно-, б) би-, в) полициклоароматических углеводородов

Термограммы для бициклоароматики, приведенные на рисунке 3.8 б, имеют более простой вид. Идентификация термических эффектов не вызывает затруднений. На обратимой кривой локализуется переход стеклования в диапазоне $-50 \div -35^\circ\text{C}$, сопровождаемый эндотермой релаксации и экзотермой холодной кристаллизации ($-50 \div -30^\circ\text{C}$ и $-30 \div -10^\circ\text{C}$). Сформированные кристаллы при медленном нагреве плавятся в широком температурном диапазоне (широкий эндоэффект очень малой интенсивности на необратимой кривой).

На необратимой кривой для полициклоароматики в диапазоне $-30 \div 5^\circ\text{C}$ (рисунок 3.8 в) имеет место эндотерма изотропизации поликристаллической фазы, образованной при быстром охлаждении от температуры выдерживания. Это свидетельствует о способности к быстрой кристаллизации относительно большей части этой фракции. Формируется фаза, содержащая

кристаллы различных размеров и степени совершенства. Аморфная часть фракции полициклоароматики стеклется. Переход на обратной кривой сопровождается описанными выше эффектами.

Способность всех ароматических фракций анализируемого битума к частичной кристаллизации, очевидно, обусловлена наличием в их молекулах длинноцепочечных алкильных заместителей нормального строения.

Смолы и асфальтены

Рассмотрим возможность смол и асфальтенов образовывать какие-либо упорядоченные структуры. Эти фракции битума не определены с точки зрения химического состава. На сегодняшний день не существует четкой границы между смолами и асфальтенами. Будет ли та или иная молекула отнесена к смолам или асфальтенам, всегда определяется методом разделения, который также определяет соотношение этих фракций [22, 143].

ТМДСК кривые для асфальтенов, неполярных и полярных смол показаны на рисунке 3.9. Полученные результаты подтверждают аморфную природу этих компонентов анализируемого битума. На обратимых кривых обеих фракций смол локализируются переходы стеклования: для неполярных $-20 \div 15^\circ\text{C}$; для полярных $50 \div 80^\circ\text{C}$. На кривых отсутствует эндо- и экзотермические эффекты, обусловленные термодинамическими структурно-фазовыми процессами кристаллизации и плавления. Только на необратимой кривой полярных смол можно предположить наличие в конце диапазона разстекловывания очень размытого эффекта, похожего на экзотерму холодной кристаллизации. Очевидно, имеет место процесс локального упорядочивания молекул с развитыми боковыми алкильными заместителями.

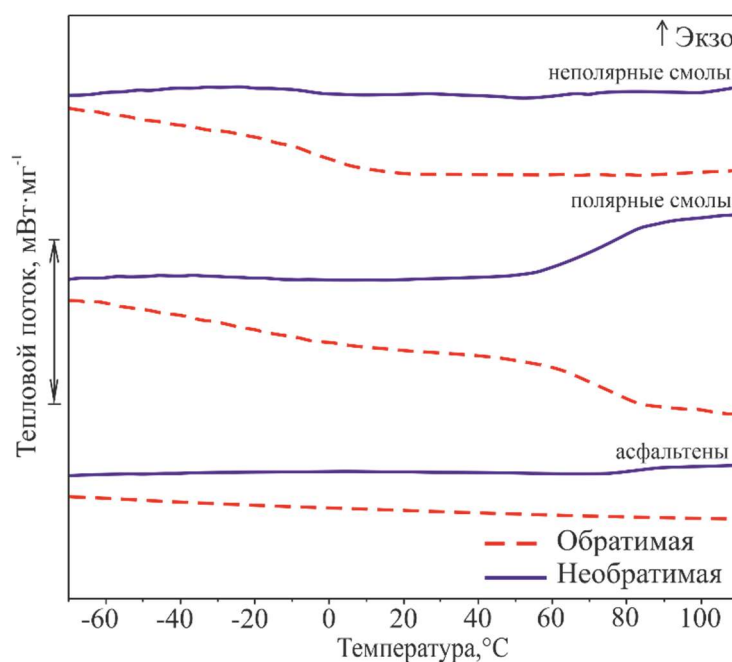


Рисунок 3.9 – Кривые теплового потока для: а) неполярных, б) полярных смол и в) асфальтенов

Из сопоставления кривых рисунков 3.7-3.9 и кривых для исходного битума рисунок 3.10 следует, что ТМДСК кривые для битума не являются просто суммой сигналов обратимых и необратимых тепловых потоков для его компонентов. Очевидно, что протекание структурно-термических процессов в битуме как смеси определенных объемов парафиновых и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов отличаются от таковых для «чистых» компонентов. Тем не менее, закономерности формирования термических эффектов на термограммах индивидуальных фракций упрощают идентификацию источников их происхождения для битума.

Комплексный анализ полученных термограмм позволяет сделать вывод, что в формировании низкотемпературного перехода стеклования на обратной кривой битума принимают участие аморфные фракции парафиновых и ароматических углеводородов, а также, вероятно, растворенная в последних, фракция неполярных смол (самая представленная в битуме – 24.6% масс.). Высокотемпературный переход стеклования можно отнести к стеклованию доменов, образованных агрегатами асфальтенов с сольватными оболочками полярных смол. Такие оболочки имеют более упорядоченную структуру, чем «чистые» смолы. Следствием этого является сдвиг перехода стеклования для битума (рисунок 3.10) на 30°C в сторону высоких температур. Формирование эндотермы релаксации и экзотермы холодной кристаллизации на необратимой кривой обусловлено процессами, протекающими с не закристаллизовавшимися при быстром охлаждении парафиновыми и ароматическими углеводородами. Принимая во внимание их содержание в битуме, можно предположить, что основную роль здесь играют фракции микрокристаллических парафинов и моноциклоароматики.

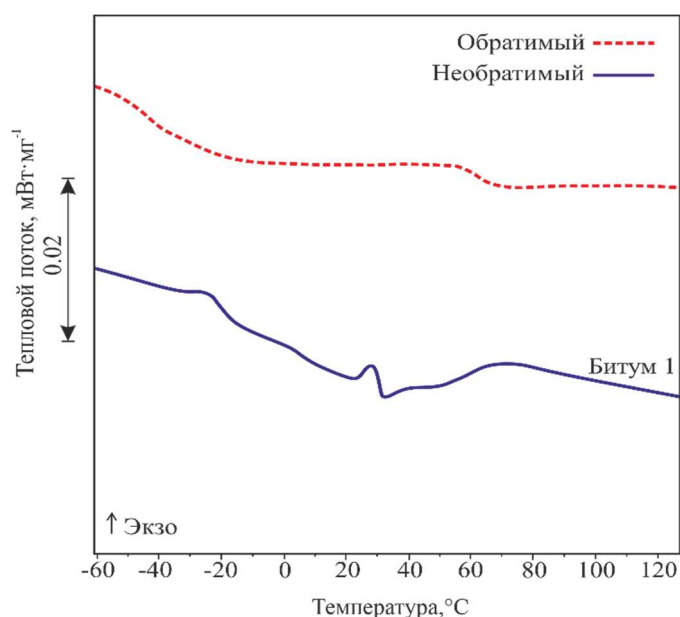


Рисунок 3.10 – Кривые теплового потока для битума 1

Процесс формирования эндоэффекта в диапазоне $0 \div 80^\circ\text{C}$ на необратимой кривой (рисунок 3.10) может быть представлен суперпозицией процессов изотропизации мезофаз, сформированных в различных температурно-временных условиях. Условно его можно разделить температурой выдерживания (22°C) на две части. При выдерживании в течение месяца (после быстрого охлаждения из расплава) формируется «высокая» часть. Сопоставительный анализ позволяет сделать вывод, что в этом процессе основную роль играют фракции твердых парафинов (основная) и моноциклоароматики. Формирование «нижней» части эндотермы обусловлено изотропизацией мезофаз сформированных при быстром охлаждении от температуры выдерживания (быстрая кристаллизация) и плавлением кристаллов, образовавшихся при холодной кристаллизации [144]. В этом процессе принимают участие фракции твердых парафинов и парафино-нафтеновых углеводородов, моно- и полициклических ароматических углеводородов. Характерный «всплеск» на эндотерме битума хорошо прослеживается на термограммах макрокристаллических парафинов и моноциклоароматики. Поскольку его начало четко привязано к температуре выдерживания, а сам он находится выше, можно предположить, что он обусловлен экзотермическими процессами, протекающими в мезофазах «высокой» части. Кроме того, на обратной кривой моноциклоароматики видно, что этот процесс разделяет обратимое плавление несовершенных метастабильных кристаллов, сформированных при быстром охлаждении ниже температуры выдерживания, от плавления кристаллов, сформированных при выдерживании в течении месяца. Можно предположить, что обсуждаемый «всплеск» является экзотермическим процессом, обусловленным рекристаллизацией (полиморфным переходом) низкомолекулярных n-алканов фракций битума. Учитывая, что битум и материалы на его основе используются в интервалах температур от -40 до 40°C , с эксплуатационной точки зрения наиболее интересны те компоненты, которые будут участвовать в формировании каких-либо упорядоченных структур при этих температурах. Этим условиям соответствуют фракции насыщенных углеводородов и часть фракции ароматических углеводородов [145–147].

Таким образом изучив особенности формирования упорядоченных и аморфных структур в компонентах битума, и транслируя полученные выводы для интерпретации эффектов для самого битума, было определено совместное влияние групповых фракций на надмолекулярную структуру битума. Для выявления закономерностей между соотношением компонентов и образуемой надмолекулярной структуры в следующих исследованиях изучались искусственные модельные битумы, собранные отдельно из компонентов.

3.1.4 Модельные битумные системы

Известно, что для таких сложных смесей углеводородов, как нефть или битум, проблема устойчивости обусловлена, прежде всего, несовместимостью (несмешиваемостью) составляющих молекул [20]. Для изучения процессов растворения в смесях и растворах веществ была разработана концепция параметра растворимости Хильдебранда (обычно обозначаемого δ), который широко используется для исследования молекулярных взаимодействий в многочисленных нефтяных системах [20, 148]. Два материала с разными параметрами δ требуют больше энергии для диспергирования, чем получается при смешивании, поэтому возникает несмешиваемость [149]. Чем ближе значения δ для исследуемых материалов, тем выше вероятность их смешивания. Для сложных смесей распределение параметра растворимости (профиль растворимости) формируется суперпозицией распределения этого параметра для каждого компонента. На рисунке 3.11 представлен гипотетический профиль растворимости битума в предположении, что распределение параметров растворимости его групповых фракций подчиняется нормальному вероятностному закону распределения (площади рисунков соответствуют процентному содержанию фракций в битуме 1, представленному в таблице 3.3). Средние количественные данные параметров растворимости взяты из литературы [20, 21].

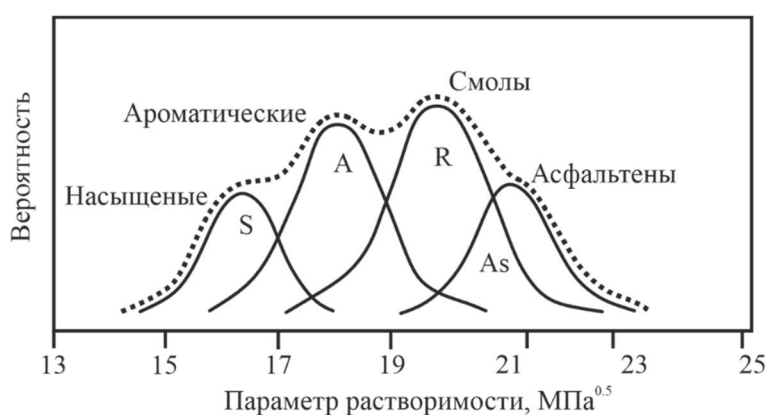


Рисунок 3.11 – Гипотетический профиль растворимости битума (пунктирная кривая)

Однако битум нельзя считать простой смесью с очень широким непрерывным распределением параметра растворимости. Тот факт, что смесь представляет собой единую термодинамическую фазу, не означает, что молекулы распределены по объему случайным образом. Молекулы битумных фракций различаются как по молекулярной массе, так и по полярности настолько, что молекулы с совершенно разными δ не растворяются друг в друге [150]. Например, асфальтены и насыщенные углеводороды не могут образовывать гомогенную смесь, а ароматические соединения и смолы — могут. Возможность смешивания молекул разных фракций с разными значениями δ определяет их локализацию в объеме материала. Это означает,

что при температурах выше температур разделения фаз в жидком состоянии битум имеет динамически изменяющиеся неоднородности состава или колебания концентрации [151, 152].

Учитывая предыдущие выводы, для битумов были приготовлены модельные системы различного состава, с целью изучения взаимосвязей «состав – структура – свойства». Для этого из битума 1 были выделены групповые фракции и смешаны в новых соотношениях, указанных в таблице 1. Модель 1 имеет повышенное (50%) ароматических углеводородов, при полном отсутствии насыщенных углеводородов. Модели 2, 4 и 5 составлены с различным соотношением фракций твердых парафинов, низкомолекулярных парафино-нафтеновых углеводородов и ароматических углеводородов. Модели 3 и 6 составлены с использованием низкого (15%) и высокого (25%) содержания асфальтенов, при том же соотношении оставшихся групповых фракций (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Компонентный состав модельных битумов

Компонентный состав, % масс.	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	Модель 5	Модель 6	Битум 1
твердые парафины	0	6.0	5.0	0	14	6.0	5.6
низкомолекулярные парафино-нафтеновые углеводороды	0	20.0	19.0	24.0	36	20.0	20.6
ароматические углеводороды	50.0	24.0	21.0	26.0	0	25.0	23.2
неполярные и полярные смолы	33.0	33.0	30.0	33.0	33.0	34.0	33.0
асфальтены	17.0	17.0	25.0	17.0	17.0	15.0	17.6

Реологическое поведение модельных систем с различным содержанием асфальтенов существенно различается (модели 3 и 6) (таблица 3.9 и рисунок 3.12).

Таблица 3.9 – Пластические и реологические свойства модельных битумов

	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Модель 4	Модель 5	Модель 6	Битум 1
Температура размягчения, °С	46	41	92	42	98	40	42
Температура хрупкости, °С	-14	-20	-8	-23	-15	-32	-25
G' при 20°С, 103Па	248	79	4049	132	1710	198	215
G'' при 20°С, 103Па	400	131	1510	198	1323	267	324
$\tan\delta$ при 20°С	1.61	1.65	0.37	1.5	0.77	1.34	1.5
$T \tan\delta=1, ^\circ\text{C}$	8	< 5	62	8	34	11	13
Наклон $\tan\delta - T$ (20 – 70°С)	0.0844	0.1058	0.0139	0.2317	0.0215	0.1067	0.2203

Это выражается в том, что модельный битум с высоким содержанием асфальтенов имеет: более высокие значения модулей упругости и потерь, а также температуры гель-золь перехода; более низкое значение наклона зависимости « $\tan \delta - T$ » в интервале 20 – 70°C, а, следовательно, повышенное термическое сопротивление. Кроме того, для модельного битума с низким содержанием асфальтенов (модель 6) характерно монотонное снижение модулей упругости и потерь при увеличении температуры. Модельный битум с высоким содержанием асфальтенов (модель 3) в области низких температур (до $T \approx 25^\circ\text{C}$) имеют повышенное термическое сопротивление обоих вязкоэластических модулей.

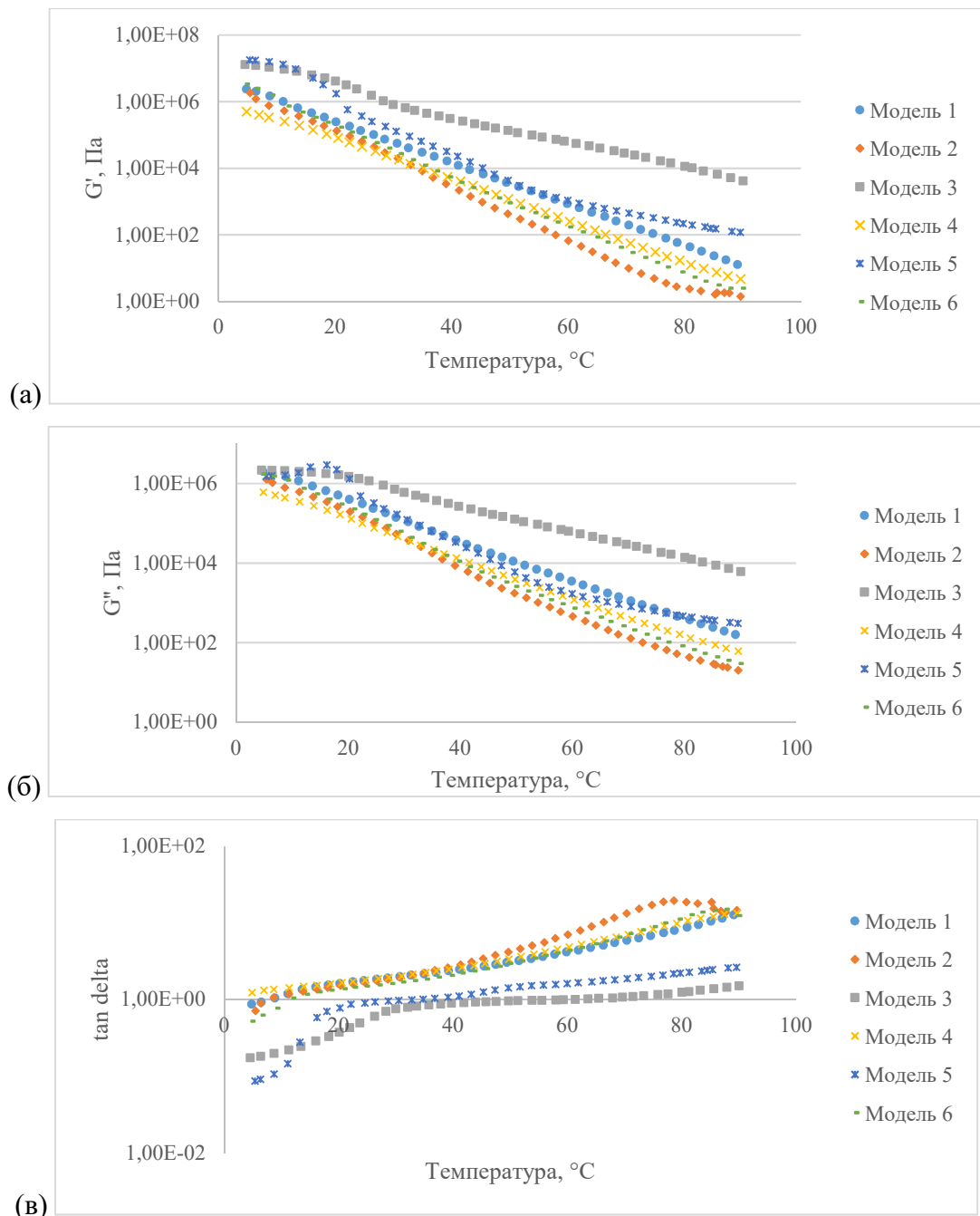


Рисунок 3.12 – Изменение коэффициента механических потерь (а), динамического модуля упругости (б) и потерь (в) при увеличении температуры

Таким образом, модельный битум с низким содержанием асфальтенов имеет ярко выраженное вязкое поведение ($\tan\delta > 1$). Для модельного битума, содержащего повышенное содержание асфальтенов, в широком интервале температур реологическое поведение подобно поведению геля (до 62°C), что выражается в том, что $\tan\delta$ ниже 1.

Сходное поведение с моделью с высоким содержанием показывает и модель 5, которая отличается отсутствием фракции ароматических углеводородов, что по всей видимости из-за снижения количества дисперсионной среды дает значительный вклад в увеличении вязкости системы. Но в тоже время температура гель-золь перехода для нее будет на 30°C ниже по сравнению с моделью 3, а изменение свойств при нагревании происходит более резко, чем для других моделей. Реологическое поведение модельных систем 1, 2, 4 и 6 схоже. Модули упругости и потерь монотонно снижаются, а коэффициент механических потерь повышается с повышением температуры.

Модельные системы исследованы также методом ТМДСК (рисунок 3.13). Методом ТМДСК показано также различия в термическом поведении модельных битумов. Для модельного битума 6, имеющего низкое содержание асфальтенов, во-первых, меньше интервал низкотемпературного стеклования, во-вторых, практически в 2 раза выше значение теплового эффекта рекристаллизации. Следует отметить, что эффект высокотемпературного стеклования присутствует в модельном битуме 1, 3 и 4, что вероятно связано с нарушением стабилизирующей функции смол из-за изменения состава.

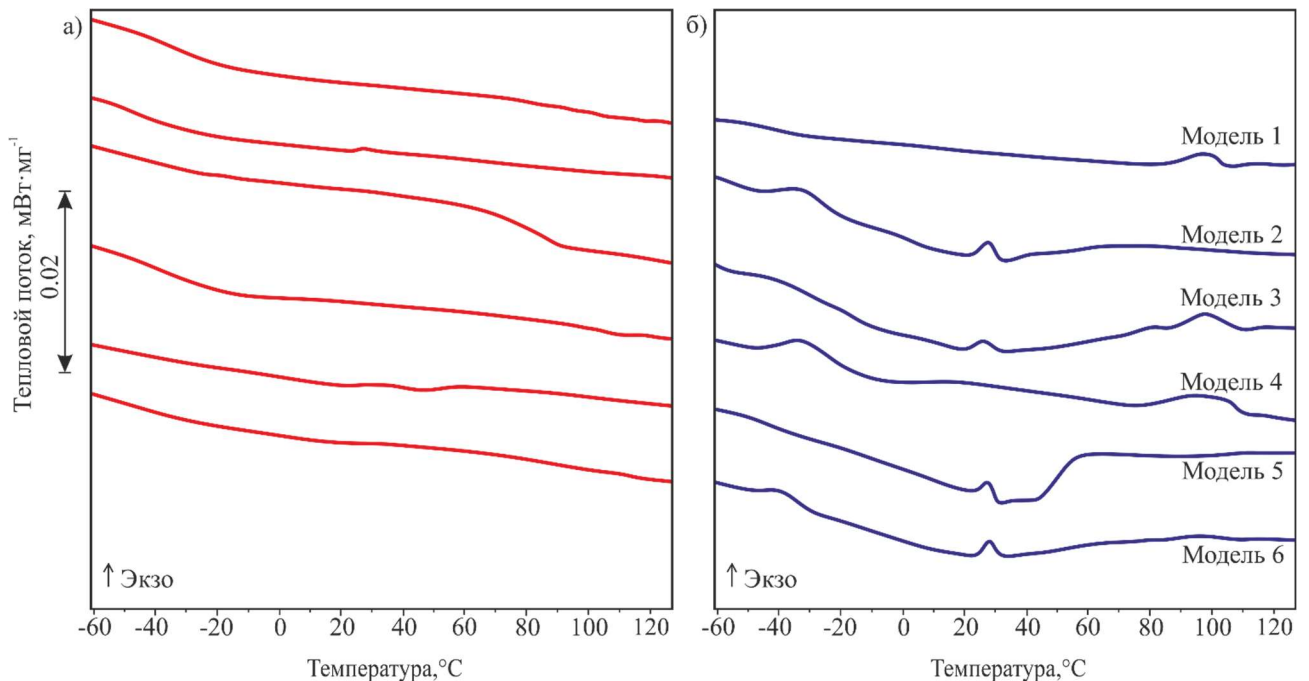


Рисунок – 3.13 Обратимые (а) и необратимые (б) кривые теплового потока для модельных битумных смесей

Для модельного битума 1, в котором отсутствуют парафино-нафтеносодержащие углеводороды, на обратной кривой теплового потока фиксируется только эффект стеклования в температурном интервале $-45,2 \div -16,2^{\circ}\text{C}$. Также присутствует экзотерма рекристаллизации в диапазоне от 90 до 100°C , что свидетельствует о образовании упорядоченных структур, с участием смол и асфальтенов, но происходит это в высокотемпературной зоне, когда система уже достаточно подвижна. Для модельных битумов 2 и 5, содержащих парафино-нафтеносодержащие углеводороды, на необратимой кривой теплового потока локализуются термические эффекты холодной кристаллизации, плавления и рекристаллизации. При этом в модельном битуме 5 с максимальным содержанием твердых парафинов величина эффекта плавления имеет самое высокое значение. В модельном битуме 4, в котором отсутствуют твердые парафины, помимо эффекта стеклования, фиксируется только эффект холодной кристаллизации высокой интенсивности (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Характеристика термических эффектов, обнаруженных на кривых ТМДСК

Эффект	Температурный интервал эффекта, $^{\circ}\text{C}$	Энтальпия эффекта, Дж/г
Модель 1		
Стеклование	$-45.2 \div -16.2$	
Модель 2		
Стеклование	$-49.9 \div -32.2$	
Холодная кристаллизация	$-40.6 \div -18.0$	1.51
Плавление	$0.5 \div 69.2$	-4.51
Вторичная кристаллизация	$27.4 \div 34.7$	0.56
Модель 3		
Стеклование	$-49.7 \div -24.1$	
Холодная кристаллизация	$-42.0 \div -16.3$	1.50
Плавление	$-7.8 \div 64.3$	-3.87
Вторичная кристаллизация	$26.7 \div 33.7$	0.35
Высокотемпературное стеклование	$68.7 \div 93.4$	
Модель 4		
Стеклование	$-52.1 \div -19.6$	
Холодная кристаллизация	$-41.8 \div -14.0$	2.27
Модель 5		
Стеклование	$-62.5 \div -49.9$	
Холодная кристаллизация	$-42.9 \div -26.6$	0.78
Плавление	$-11.7 \div 56.2$	-12.29
Вторичная кристаллизация	$27.8 \div 34.1$	0.48
Модель 6		
Стеклование	$-51.3 \div -32.5$	
Холодная кристаллизация	$-40.8 \div -18.6$	1.90
Плавление	$-2.2 \div 69.4$	-4.08
Вторичная кристаллизация	$25.3 \div 33.6$	0.62

Модели 2 и 4 характеризуются разными соотношениями насыщенных и ароматических углеводородов по сравнению с составом битума 1 (таблица 3.8). Рассмотрим варианты взаимодействия между этими компонентами. Несмотря на принципиально различную химическую природу и строение, смесь этих углеводородов обычно рассматривают как фракцию масел выделяемых из мальтенов нефти или битума после отделения смол. Некоторые из этих углеводородов, имеющие в молекулах длинные алкильные цепи, способны образовывать кристаллические структуры, а битум в целом можно рассматривать как смесь способных и неспособных к кристаллизации молекул [153].

В общем случае, необходимыми условиями кристаллизации являются предварительная локализация в объеме и правильная взаимная ориентация кристаллизующихся молекул. Эти условия могут быть выполнены в ходе процессов фазового разделения. Для битумов при охлаждении возможны два типа образующихся фаз: аморфная (жидкая) и кристаллическая (твердая). В случае образования аморфной структуры, одна жидкая фаза разделяется на две жидкие фазы. При образовании кристаллов по меньшей мере один компонент выделяется из смеси в виде твердой кристаллической фазы. В этом случае фазовое равновесие смеси можно описать диаграммой состояния температура-концентрация (выраженная в объемных процентах аморфной и кристаллической фазы) как показано на рисунке 3.14. Эта диаграмма представляет собой комбинацию диаграмм фазового равновесия, соответствующих различным механизмам сегрегации: 1 – жидкая (линия границы – бинодаль) и 2 – кристаллическая (линия границы – кривая ликвидуса). При температуре выдерживания (хранения) T_a любая смесь с компонентным составом (например А ($\Phi^{A_{T_a}}$)) расположенная внутри бинодали, распадается на две аморфные фазы составов $\Phi^{B_{T_a}}$ и $\Phi^{C_{T_a}}$. В этом случае фаза $\Phi^{B_{T_a}}$ представляет собой практически чистый аморфный компонент смеси, а $\Phi^{C_{T_a}}$ фактически представляет собой пересыщенный раствор кристаллизующихся с некристаллизующимися молекулами при этой температуре T_a . Система, представляющая собой пересыщенный раствор, может быть нестабильной только по отношению к большим колебаниям концентрации компонентов. Изменение концентрации фаз вызвано переходом молекул из одной фазы в другую, причем фазовое равновесие устанавливается не мгновенно, а в течение времени, которое тем дольше, чем выше вязкость среды. Состав фазы $\Phi^{C_{T_a}}$ определяется точкой С на изотерме T_a внутри кривой ликвидуса. Таким образом, в областях возникающей аморфной фазы $\Phi^{C_{T_a}}$ создаются условия для образования зародышей кристаллической фазы и ее последующего роста до полного перехода системы к равновесному состоянию сосуществования аморфной жидкости $\Phi^{D_{T_a}}$ и кристаллической твердой фазы $\Phi^{E_{T_a}}$. Этот механизм разделения фаз называется «зародышеобразованием и ростом». Следовательно, в результате разделения фаз при температуре T_a , однофазная смесь кристаллизующихся и аморфных веществ превращается в трехфазную систему двух жидкостей $\Phi^{B_{T_a}}$ и $\Phi^{D_{T_a}}$ и одной

твердокристаллической Φ_{Ta}^E фазы. Очевидно, что фазы Φ_{Ta}^D и Φ_{Ta}^E локализованы в общем объеме, так как изначально располагались в областях Φ_{Ta}^C фазы.

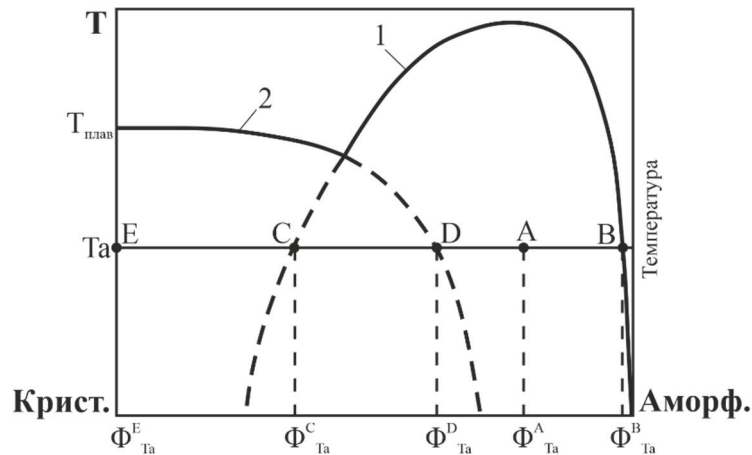


Рисунок 3.14 – Комбинированная диаграмма состояния смеси кристаллизующихся и аморфных веществ

Механизм зарождения и роста характеризуется двумя основными стадиями: 1) образование нестабильных зародышей докритических размеров; 2) спонтанный рост критических зародышей, приводящий к завершению фазового перехода и полному развитию новой кристаллической фазы.

Таким образом, учитывая особенности кристаллизации фракций парафинов и ароматических углеводородов анализируемых модельных смесей и их содержание (таблица 3.8), можно сделать вывод, что в процессе выдерживания битум постепенно распадается на три фазы: жидкую аморфную ароматическую матрицу, в которой диспергированы аморфные домены высокомолекулярных парафинонафтеновых углеводородов с кристаллами парафинов (твердые парафины и моноциклоароматические углеводороды) внутри. При этом пластические свойства для модели 2 и 4 практически идентичны базовому битуму, несмотря на разное соотношение между фракциями насыщенных и ароматических углеводородов. По всей видимости само по себе наличие в достаточном количестве данных фракций в битуме позволяет получить устойчивую дисперсную систему. Тогда как в случае с моделью 5 полное отсутствие ароматических углеводородов очевидно нарушает равновесие и приводит к существенному изменению пластических свойств.

Рассмотрим взаимодействие ароматических углеводородов и фракций смол. Постепенная кристаллизация парафинов (переход в твердое состояние) вызывает постепенное увеличение ароматичности и, как следствие, значения параметра растворимости масляной фракции битума (совокупность насыщенных и ароматических углеводородов). Свойства этой фракции как ароматического растворителя для неполярных и полярных смол проявляются по-разному из-за разного термодинамического сродства, которое измеряется величиной и знаком изменения

энергии Гиббса при смешивании компонентов. Молекулы бициклоароматических соединений, обычно составляющие более 90% всей фракции ароматических углеводородов битума, и молекулы неполярных смол имеют сходную молекулярную структуру: конденсированное нафтен-ароматическое ядро с боковыми алкильными заместителями [20]. Разница заключается в размерах структурных элементов молекул и содержании гетероатомов.

По отношению к фракции полярных смол фракция масел, обогащенная ароматическими соединениями, является худшим растворителем, чем для неполярных смол. Очевидная причина этого – низкое термодинамическое средство. Если битумные смолы представляют собой смесь фракций, локализованных в определенных участках объема, то можно предположить, что постепенное повышение ароматичности масляной среды должно вызывать постепенное «вымывание» молекул неполярных смол из этой области. Это может привести к постепенному локальному увеличению концентрации молекул полярных смол. Массон Д. и Поломарк Д. предположили, что смолы могут образовывать мезофазу в битуме. Мезофаза — частично упорядоченное состояние вещества без трехмерного порядка [37].

Таким образом ароматические углеводороды играют роль дисперсионной среды для молекул насыщенных компонентов, в тоже время являясь фактором, влияющим на распределение и поведение смолистых компонентов. Для окончательных выводов о влиянии компонентов необходимо рассмотреть роль смолистых фракций в процессах агрегации асфальтенов. В нефтяных дисперсных системах полярные смолы выступают в качестве фракции с промежуточным параметром растворимости между несмешивающимися фракциями неполярных смол (низкий параметр растворимости) и асфальтенов (высокий параметр растворимости). Взаимной растворимости этих компонентов способствует сходство химического строения их молекул. Переход полярных смол в мезоморфное состояние, если структура их молекул отвечает требованиям мезогенности, который может происходить при «вымывании» неполярных смол в масляную фазу с высокой ароматичностью, эквивалентен удалению этого компонента в качестве соразтворителя из тройной смеси. Это приводит к нарушению баланса растворимости и вызывает процессы агрегации асфальтенов в среде, обогащенной неполярными смолами (разница в параметрах растворимости достаточно велика).

Агрегационное поведение асфальтенов определяется балансом сил притяжения и отталкивания между молекулами [128]. Притяжение молекул определяется π - π и другими взаимодействиями (водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса) между конденсированными ароматическими центрами нафтен-ароматического ядра. Силы отталкивания вызваны стерическим отталкиванием боковых алифатических цепей. Считается, что образование надмолекулярных структур, приводящих к проблемам осаждения асфальтенов, происходит ступенчато в ряду: молекулы-агрегаты-кластеры-флокулы [128, 154]. Эта схема

определяется особенностями строения агрегатов асфальтенов. Отсюда следует, что в случае асфальтенов возможно два разных сценария. Первый, при «вымывании» неполярных смол в ароматичные фракции битума, с последующим переходом полярных смол в жидкокристаллическую мезофазу, вызывают сегрегацию асфальтенов с их последующей агрегацией и кластеризацией. Во втором случае это не происходит из-за малых различий в структуре и параметрах растворимости смол и асфальтенов, что обеспечивает сохранение состояния взаимного растворения этих компонентов при длительной выдержке. Таким образом, можно сделать вывод, что агрегатное поведение асфальтенов в битумах определяется особенностями термодинамических фазовых состояний фракций смол, вызывающими изменения растворяющей способности смол как дисперсионной среды для асфальтенов. Модели 3 и 6 демонстрируют такие различия, при содержании асфальтенов 15% для модели 3 на рисунке 3.13 присутствует переход стеклования для асфальтенов в диапазоне от 68 до 93°C, что связано с процессами агрегации асфальтенов и образованием аморфной фазы, из-за высвобождения части полярных смол в отдельной жидкокристаллической фазе. Для модели 6 с содержанием асфальтенов 25% процессов агрегации и образование аморфной фазы не наблюдаются, так как фракция полярных смол все еще находится в равновесии с асфальтенами.

Таким образом, проведено детальное изучение физико-химических свойств, состава и структуры битумов. С целью определения конкретных фракций и их соотношения, ответственных за формирование структуры, а, следовательно, и физико-химических свойств, приготовлены и исследованы модельные битумы, отличающиеся содержанием основных битумных компонентов (парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, твердых парафинов и асфальтенов). Формирование надмолекулярной структуры битума, а соответственно и потребительские свойства, зависит от соотношения групповых компонентов. Битум в процессе остывания из расплава и в процессе выдерживания образует многофазную систему, количество образуемых фаз будет зависеть от соотношения и качества групповых компонентов. В процессе выдерживания (хранения) масляная часть битума постепенно распадается на три фазы: жидкую аморфную ароматическую матрицу, в которой диспергированы домены тяжелых парафино-нафтеновых углеводородов с кристаллами парафинов (твердые парафины и моноциклоароматические углеводороды) внутри. Для оставшихся фракций по мере изменения равновесия системы возможны следующие сценарии: В первом неполярные смолы растворяются ароматическими соединениями и «вымываются» из смоляных участков в битуме, увеличивая концентрацию полярных смол, способных в некоторых случаях образовывать мезофазу (жидкие кристаллы). В результате получается дисперсная система, в которой дисперсионная среда представлена неполярными смолами, растворенными в ароматических углеводородах, а дисперсная фаза – мезофазными доменами полярных смол, и кластерами

асфальтенов. Во втором случае неполярные и полярные смолы сохраняют взаиморастворенное термодинамически более выгодное состояние в областях повышенной концентрации ароматической среды.

Основными критериями для битума, которые будут определять его надмолекулярную структуру и возможность совмещения с полимерами являются соотношение и качество групповых компонентов, каждый из которых участвует в совместном образовании кристаллических и аморфных структур. Необходимо избегать процессов агрегации асфальтенов, так как это значительно ухудшает низкотемпературные свойства (таблица 3.9). Для этого необходимо сохранить достаточное количество полярных фракций смол, при этом они должны быть структурно родственны асфальтенам. Соотношение насыщенных и ароматических компонентов определяет количество аморфных и кристаллических фракций, образующихся в процессе остывания и хранения. Также это соотношение косвенно может оказывать влияние на стабильность асфальтенов, вызывая переход неполярных смол из области высокой концентрации полярных смол в область ароматических углеводородов. Вызывая при этом процессы образования упорядоченных (жидкокристаллических) структур полярными смолами, которые в ходе этого процесса теряют растворяющую способность для асфальтенов, провоцируя процессы их агрегации. Также важно соблюдать временной и температурный диапазоны выдерживания полученных образцов. Метод ТМДСК позволяет получить представление о формируемых в битуме надмолекулярных структурах и температурных интервалах их существования, а также тех компонентах и их совокупности вызывающих их появление. Полученные при исследовании зависимости для наших объектов коррелируют с литературными данными и могут использоваться для интерпретации данных для других типов битума.

3.1.5 Исследование базовых битумов

Отработав методику интерпретации термических эффектов для кривых ТМДСК на битуме 1 и модельных системах на его основе, был проведен подробный анализ кривых и для других битумов. Как видно на рисунке 3.15 в зависимости от группового состава характер наблюдаемых эффектов для трех образцов битума существенно отличается. Так битум 2 имеющий меньшее по сравнению с битумом 1 содержание насыщенных углеводородов, показывает менее выраженную эндотерму в области от 0 до 60°C, но в тоже время имеет ярко выраженную экзотерму в низкотемпературной области, связанную с увеличенным содержанием ароматических углеводородов и неполярных смол [155].

Образец битума 3 который представляет другую марку, напротив по профилю кривой похож на битум 1, но по всей видимости в связи с высоким содержанием фракции твердых парафинов (15.9%) имеет более широкую эндотерму в диапазоне от -10 до 65°C, с широкой

вложенной экзотермой [156, 157]. При этом для битума 1 и 3 наблюдаются переходы стеклования в высокотемпературных областях характерные для асфальтенов что означает потерю стабилизирующей роли смол в силу образования ими структур различного рода и выпадение асфальтенов в отдельную фазу.

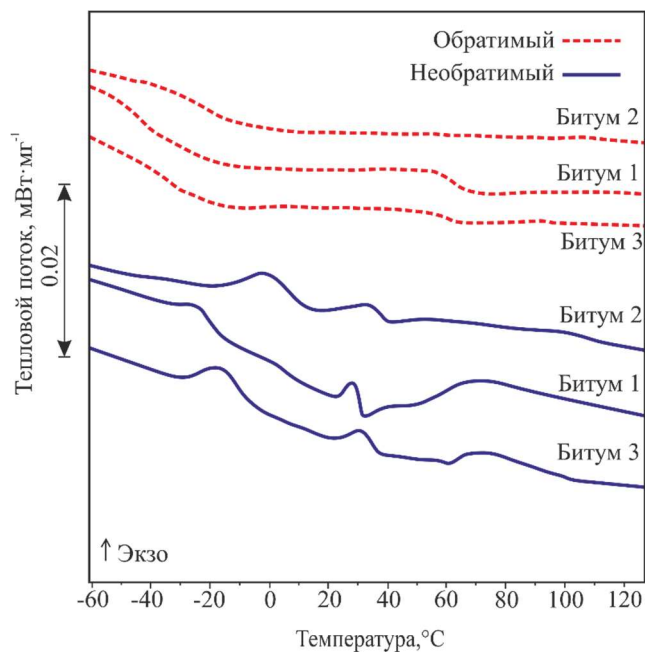


Рисунок 3.15 – Кривые обратимого и необратимого теплового потока для образцов битума

Количественные характеристики и диапазоны проявления термических эффектов для кривых трех образцов битума представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристика термических эффектов, обнаруженных на кривых ТМДСК

Эффект	Температурный интервал эффекта, °С	Энтальпия эффекта, Дж/г
Битум 1		
Стеклование	-29.6 ÷ -17.6	-
Холодная кристаллизация	-40.0 ÷ -18.2	1.92
Плавнение	-5.0 ÷ 64.9	-10.17
Вторичная кристаллизация	25.2 ÷ 33.6	0.80
Высокотемпературное стеклование	58.2 ÷ 65.4	-
Битум 2		
Стеклование	-38.5 ÷ -18.7	-
Холодная кристаллизация	-18.1 ÷ 8.2	4.20
Битум 3		
Стеклование	- 23.1 ÷ -18.8	-
Холодная кристаллизация	-35.6 ÷ -10.0	3.07
Плавнение	-1.7 ÷ 77.6	-6.39
Вторичная кристаллизация	23.7 ÷ 33.6	1.13
Высокотемпературное стеклование	61.9 ÷ 71.5	-

Но в тоже время битум 2, не имея на профиле кривой высокотемпературных переходов, т.е. в нем не происходит агрегации асфальтенов, не показывает хорошие низкотемпературные свойства. Это связано с повышенным содержанием неполярных смол, которые совместно с родственными фракциями ароматических и насыщенных углеводородов образуют кристаллические структуры, обуславливающие появление экзотермы в диапазоне от -10 до 10°C на необратимой кривой битума 2. Формируемые упорядоченные структуры в этом диапазоне оказывают негативное влияние на низкотемпературные свойства данного битума.

Исследование методом ТМДСК трех битумов показало высокую степень корреляции между наблюдаемыми на кривых теплового потока эффектами и групповым составом (таблица 3.3). В целом наблюдаемые эффекты соответствуют сделанным нами ранее предположениями по наличию в битумах в зависимости от соотношения групповых компонентов, структур различной степени упорядоченности как кристаллических, так и аморфных. Причём количество данных структур и их качество зависит не только от соотношения компонентов, но и от их качества и происхождения. Анализ этих и новых данных при совместном изучении уже битум-полимерных систем помогут обнаружить критерии для создания устойчивых битум-полимерных композиций с высокими эксплуатационными характеристиками. Таким образом с учетом особенностей формирования структуры и соотношения групповых компонентов данные битумы будут иметь разные эффекты от одной и той же модификации, так как в процессы формирования совместной с полимером структуры вступят те же компоненты, которые участвуют в формировании надмолекулярной структуры битума.

3.1.6 Влияние условий хранения на эксплуатационные свойства битума и битум-полимерных композиций

В литературных источниках часто встречается упоминания об изменении свойств готовых битум полимерных материалов и битумов после расплава и остывания, в зависимости от условий и длительности хранения. Для выявления подобных зависимостей для базовых битумов, а позднее и для битум-полимерных композиций были проведены дополнительные исследования. Данные эксперименты были направлены на то, чтобы имитировать хранение битума на складе в разных условиях и оценить их влияние на свойства битума. Для этого были подготовлены несколько образцов по следующей схеме:

а) для снятия температурной предыстории образцы битума нагревались до 200°C (непосредственно на приборе);

б) образцы охлаждались от 200°C до 22°C (комнатной температуры) и выдерживались в течение 0, 1, 3, 16 и 720 (1 месяц) часов;

в) после выдержки образцы охлаждались от 22°C до -85°C и снова нагревался до 200°C (сам эксперимент).

В каждом цикле образцы выдерживались при температуре -85°C – 30 минут, при 150°C – пять.

Молекулы компонентов битума в процессе выдержки при постоянной температуре (20 – 25°C) после быстрого охлаждения из расплава (150°C) имеют различное время формирования надмолекулярных структур. Изменение интенсивности термических эффектов на полученных кривых обратимого и необратимого тепловых потоков (рисунок 3.16 и 3.17) по мере увеличения времени выдержки, свидетельствуют о динамике и взаимосвязанности процессов формирования микроструктуры битума.

На обратимых кривых низкотемпературный переход стеклования битума проявляется независимо от времени выдерживания образца. При этом температурный диапазон перехода ($-41 \div -19^{\circ}\text{C}$) одинаков для всех термограмм. Это свидетельствует о том, что при температурах ниже перехода стеклования дисперсионная среда битума переходит в твердое стеклообразное аморфное состояние, и что в этом процессе участвуют молекулы одних и тех же фракций углеводородов, которые в тоже время не приняли участие в образовании надмолекулярных структур в области высоких температур.

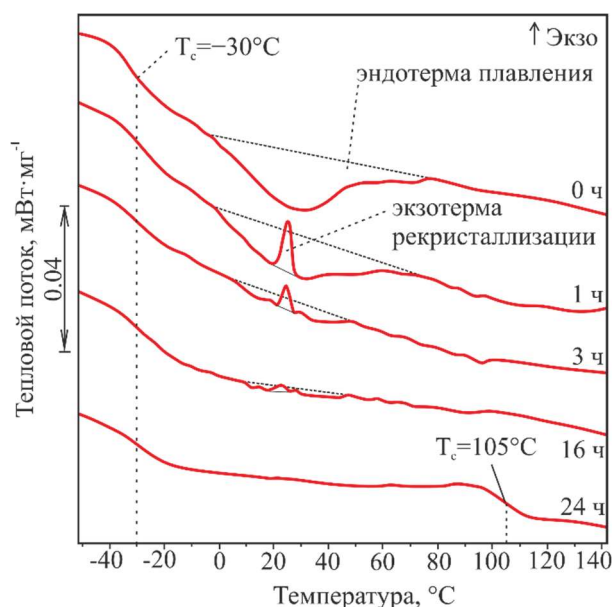


Рисунок 3.16 – Кривые обратимого теплового потока

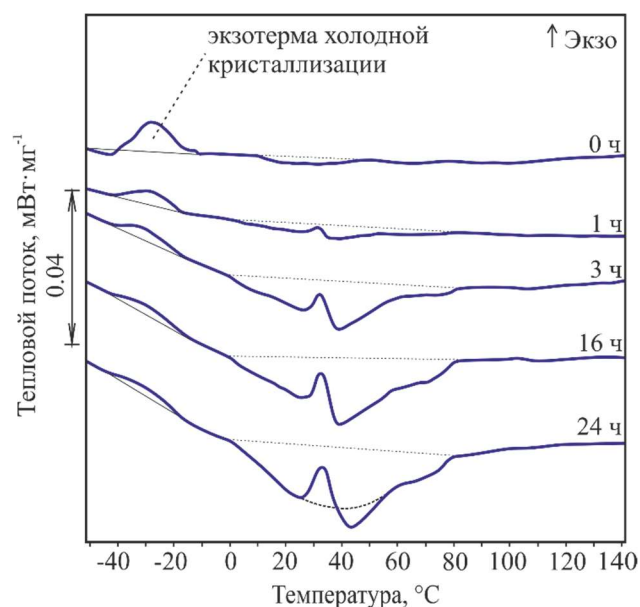


Рисунок 3.17 – Кривые необратимого теплового потока

Процессы стеклования в битуме являются не только индикатором наличия стеклообразных фаз, но могут свидетельствовать о динамике их формирования. Переход стеклования для выделяющейся фазы проявляется по достижении её доменами размеров более

15÷20 нм [158]. На обратимых кривых (рисунок 3.16) высокотемпературный (95÷115°C) переход появляется только на кривой образца, выдержанного 24 часа. Ранее было показано, что такие переходы обусловлены процессом стеклования асфальтенов битума. Очевидно полагать, что домены стеклообразной аморфной твердой фазы асфальтенов формируются в исследуемом битуме за время выдерживания при комнатной температуре, превышающее 16 часов [159, 160].

По мере увеличения времени выдержки повышается сложность профиля и интенсивность эндотерм в диапазоне 0÷80°C на необратимых кривых (рисунок 3.17). Можно предположить, что происходит постепенное увеличение размеров образующихся упорядоченных микроструктур, изотропизация (термодинамически равновесное плавление) которых обуславливает появление этих эндотерм. Поскольку этот процесс для таких укрупняющихся структур уже не укладывается в цикл модуляции температуры, то интенсивность эндотерм обратимого плавления на рисунке 1 уменьшается, исчезая полностью на кривой одного месяца выдержки. При этом сумма энтальпий эндотермических эффектов (площадей под кривыми) на обратимых и необратимых кривых для каждого времени выдержки (кроме месячной) практически одинакова. Очевидно, меняется объем фаз, но формируются они молекулами одних и тех же способных к кристаллизации в данных условиях фракций углеводородов битума.

Форма профиля и большая ширина эндотерм свидетельствуют об участии в их формировании сигналов от изотропизации упорядоченных структур сформированных тремя процессами, протекающими в различных температурно-временных условиях. Первый обусловлен кристаллизацией части твердых парафинов битума в процессе выдерживания при комнатной температуре. Плавление этой фазы при медленном нагреве индуцирует эндотермический сигнал выше 22°C. Второй процесс связан с кристаллизацией парафинов при быстром охлаждении от температуры выдерживания. Способные к быстрой кристаллизации ниже 22°C фракции твердых парафинов и парафино-нафтеновых углеводородов формируют мелкие несовершенные кристаллы. Плавление этих кристаллов при медленном нагреве обуславливает формирование эндотермического сигнала ниже 22°C. Часть кристаллов, образованных низкомолекулярными n-алканами рекристаллизуются в более крупные и совершенные, о чем свидетельствует пик экзотермы рекристаллизации с температурой начала 22°C. При дальнейшем нагреве эти кристаллы плавятся, давая вклад в эндотермический сигнал выше 22°C. Третий процесс определяется поведением не успевших закристаллизоваться парафино-нафтеновых углеводородов. При быстром охлаждении они переходят в застеклованное состояние в составе дисперсионной среды. Имобилизованные молекулы способных к кристаллизации при температурах выше этого перехода стеклования парафинов при нагреве приобретают подвижность и кристаллизуются. Сформированные в процессе такой холодной кристаллизации кристаллы несовершенны и имеют небольшие размеры, о чем свидетельствуют

форма и ширина экзотерм на необратимых кривых (рисунок 3.15). Изменение формы экзотерм по мере увеличения времени выдержки от сложной гребнеобразной до сглаженной объясняется уменьшением количества молекул углеводородов, кристаллизация которых обуславливала её формирование. В ходе дальнейшего нагрева эти кристаллы плавятся, внося свой вклад в эндотермический сигнал, формирующий часть эндотермы ниже 22°C.

Необходимым условием для выделения новой фазы является термодинамическая неустойчивость системы. При переохлаждении (пересыщении) растворов возникновение новой (дисперсной) фазы может происходить двумя путями [158].

Первый (нуклеационный) связан с быстрым образованием зародышей в метастабильной системе и ростом частиц дисперсной фазы. Состав дочерней фазы не изменяется с течением времени, и граница между фазами остается четкой. Частицы новой фазы образуются только при высокой вероятности достижения зародышами критических размеров, то есть при достаточно сильном пересыщении.

Второй (спинодальный) – кинетический процесс спонтанного образования и непрерывного роста в материнской фазе другой фазы. Он обусловлен неустойчивостью системы, когда малые флуктуации концентрации вызывают распад пересыщенного раствора во всем объеме без образования зародышей. Распадающаяся система имеет высокую степень взаимопроникновения образующихся фаз и морфологически представляет собой две взаимопроникающие сетки, причем размеры их “ячеек” со временем мало изменяются. До достижения равновесия происходит непрерывное изменение состава, приводящее к диффузности границы фаз.

Структуры, формируемые парафиновыми углеводородами исследуемого битума в ходе температурно-временных процессов, отвечают критериям образования новой фазы по механизму нуклеации. Дисперсионная среда является термодинамически нестабильной (парафины нерастворимы в ароматических фракциях мальтенов битума). Зародыши дисперсной фазы формируются очень быстро, но только по достижению ими определенных критических размеров начинается её выделение (на обратной кривой невыдержанного образца формируется эндотерма от плавления мелких несовершенных кристаллов, тогда как на необратимой кривой эндотермических эффектов практически нет, но уже через час выдерживания на ней формируется эндотерма от изотропизации устойчивых равновесных кристаллов). Состав выделяющейся фазы неизменен во времени (форма и температурный диапазон эндотерм на необратимых кривых идентичны, поскольку состав фаз во времени не меняется). Рост частиц происходит за счет постепенной диффузии молекул парафинов к поверхности кристаллов (на необратимых кривых увеличивается интенсивность эндотерм по мере увеличения времени выдерживания образца). Формируемые кристаллы являются гомогенными твердыми частицами, имеющими поверхность

раздела с дисперсионной средой (в зависимости от температурно-временных условий жидкой или твердой). Поскольку кристаллизация является структурным фазовым переходом первого рода можно считать, что формирование дисперсной фазы предельными углеводородами битума происходит по закономерностям структурных термодинамических фазовых переходов.

Формирование дисперсной фазы асфальтенов обусловлено спиноподальным механизмом. Выделение в твердую фазу парафиновых углеводородов приводит к постепенному увеличению концентрации асфальтенов в мальтенах. Такая система термодинамически нестабильна по отношению к флуктуациям концентрации любой величины, что вызывает фазовое разделение. Вследствие больших молекулярных масс и сложности строения молекул асфальтенов система малоподвижна при комнатной температуре, и находясь в области термодинамической нестабильности она может только постепенно перейти к состоянию фазового разделения (формирование доменов фазы асфальтенов происходит при комнатной температуре за время не менее 16 часов). До достижения равновесия (полного разделения), вследствие различия скоростей диффузии в вязкой среде мальтенов молекул асфальтенов различных размеров и строения, выделяющаяся фаза имеет переменный состав и диффузную границу раздела. В ряде работ, посвященных зондовым методам исследования битумов, в частности с помощью атомной силовой микроскопии показано, что фазы асфальтенов и мальтенов морфологически являются взаимопроникающими объемными сетками. Поскольку переход стеклования асфальтенов лежит выше температуры выдерживания, выделившиеся домены по достижении определенных размеров стеклуются. Таким образом, формирование дисперсной фазы асфальтенов происходит в результате термокинетического структурного релаксационного перехода стеклования по термодинамическому спиноподальному механизму разделения фаз.

Из приведенных выше рассуждений следует, что одним из ключевых факторов в формировании структур парафиновыми углеводородами, а, следовательно, и эндотермического сигнала их изотропизации на термограммах, является время выдержки при постоянной температуре хранения. С другой стороны, на всех полученных термограммах положение экзотермического пика зависит от температуры хранения образца, очевидно данный параметр также существенно влияет на процессы формирования надмолекулярной структуры битума.

Для проверки этой гипотезы была проведена вторая серия экспериментов. Выдерживание трех образцов битума в течение одного часа проводилось по температурной программе первой серии экспериментов. Были выбраны температуры 15, 25 и 35°C (комнатная температура 22°C сознательно исключена). Для образцов с температурами выдерживания 25 и 35°C после первого цикла нагрева (от -85 до 150°C со скоростью 3°C/мин) образцы быстро остужались до 15 и 25°C соответственно, выдерживались при этих температурах в течение часа и подвергались второму

циклу нагрева до 150°C после быстрого охлаждения до –85°C. Полученные в ходе эксперимента кривые необратимого теплового потока представлены на рисунке 3.18.

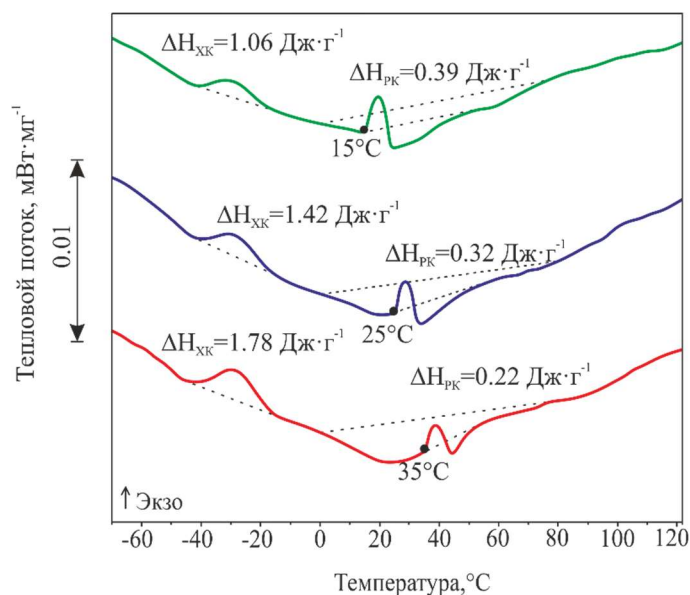


Рисунок 3.18 – Кривые необратимого теплового потока для температур выдерживания а) 15°C, б) 25°C, в) 35°C

На всех термограммах интенсивность и температурные границы эндотерм одинаковы и совпадают с таковыми на рисунке 3.17, а вот положение и интенсивность «вложенных» экзотерм рекристаллизации разные (количественные значения эффектов приведены в таблице), и определяются температурой выдерживания. Эта же температура разделяет эндотерму на две части. На кривой для 15°C часть эндотермы выше этой температуры имеет наибольшую интенсивность. Очевидно, в её формировании участвуют сигналы от плавления кристаллов большего числа гомологов n-алканов макрокристаллических парафинов, сформированных при выдерживании. Это же обстоятельство обуславливает наименьшие значения интенсивности эндотермы ниже 15°C (большая часть способных к кристаллизации алканов уже закристаллизовалась), а следовательно, и величин экзотерм холодной кристаллизации и рекристаллизации (таблица 3.12).

На кривых для 25 и 35°C экзотерма рекристаллизации «дрейфует» и уменьшается по величине, оставаясь постоянной по ширине (в рекристаллизации участвуют кристаллы одних и тех же гомологов n-алканов, но их количество уменьшается). Меняется «баланс» интенсивности эндотермы. На кривой для 35°C (рисунок 3.14) часть эндотермы выше этой температуры наименьшая для анализируемых кривых. Изменение баланса кристаллизующихся фаз парафинов естественно определяет интенсивность экзотерм холодной кристаллизации. По мере увеличения

температуры выдерживания она увеличивается при неизменном температурном диапазоне (совпадает с данными рисунка 3.17)

Таблица 3.12 – Количественные значения параметров экзотермических эффектов

Кривые на рисунке, индекс	Экзотерма				
	Рекристаллизации			Холодной кристаллизации	
	Температура			Энальпия ΔH , Дж/г	Энальпия ΔH , Дж/г
	начало	пик	конец		
а	15	18	22	0.39	0.75
б	25	27	32	0.32	0.86
в	35	38	42	0.39	1.68

Таким образом, определено что формирование надмолекулярной структуры в битуме это продолжительны по времени процесс, который занимает не менее 24 часов после остывания из расплава. Это необходимо учитывать при создании битум-полимерных материалов, так как максимума своих потребительских свойств они достигнут после «созревания», то есть изотермического выдерживания не менее 24 часов при определенной температуре. В тоже время температура выдерживания оказывает меньшее влияние на формирование структуры и свойств, учитывая общий характер наблюдаемых эффектов на кривых для битума, выдержанных при разной температуре. Изменение положения и интенсивности вложенной экзотермы, коррелирующей с температурой выдерживания образца, показывает, что температура выдерживания имеет прикладное значение при модификации битумов, так как определяет количество молекул, сохраняющих относительную подвижность и способных взаимодействовать с молекулами модификатора образуя совместные структуры. Исходя из этого температура выдерживания или хранения должна выбираться исходя из типа добавляемого модификатора.

3.2 Битум-полимерные композиции на основе вторичных полиэтиленов

3.2.1 Исследование и отбор полимерных модификаторов

Для того чтобы осознано подойти к выбору модификатора нужно знать особенности его строения и состава. При применении вторичных материалов, которыми являются используемые в работе полиэтилены, по сути представляющие собой собранные специализированными компаниями бытовые и промышленные отходы (пленка, упаковка и т.д.) разной степени загрязнения и частично деградировавшей от воздействия окружающей среды, это особенно важно. Так как вторичные полиэтилены могут иметь разные параметры в зависимости от партии,

в работе проведена классификация исследованных полиэтиленов в зависимости от температуры их плавления.

Проведено изучение физико-химических свойств и состава полиэтиленов, которые по происхождению являются подготовленными полимерными отходами (высушены и раздроблены), полученные от специализированных компаний по сортировке и переработке отходов. Всего для исследований было отобрано шесть образцов вторичных полиэтиленов, которые отличались визуально и были выбраны из разных партий и от разных поставщиков.

Для характеристики физико-химических свойств использованы стандартный (определение показателя текучести расплава (ПТР)) и термомеханический методы. Показатель текучести расплава определяли по ГОСТ 11645-73 при температурах 180, 190 и 200°C, он показывает скорость истекания расплавленного образца через стандартный капилляр при заданных температуре и давлении, выражается в граммах образца, выдаваемого за определенное время, также косвенно характеризует вязкость полимера. Если для чистого полиэтилена этот показатель может находиться в диапазоне от 0.3 до 5 г/10 мин, то для вторичного полиэтилена может иметь довольно высокий разброс, причем большие значения ПТР будут говорить о возможно присутствии примесей, например полипропилена. Для наших образцов значения ПТР при 180°C изменяются от 0.36 до 3.1 г/10 мин (таблица 3.13). Наиболее высокое значение ПТР имеют образцы 3, 4, 6, наиболее низкое – образец 5. Энергия активации вязкого течения вторичных полиэтиленов изменяется от 11 до 53 кДж/моль. Энергии активации характеризует молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Чем выше энергия активации, тем выше молекулярная масса. Наиболее высокие значения энергии активации имеют вторичные полимеры образцы 2 и 5, наиболее низкие – образцы 1, 3, 4, 6.

Таблица 3.13 – Показатель текучести расплава для образцов вторичных полиэтиленов

	ПТР при 180°C, г/10 мин	ПТР при 190 °C, г/10 мин	ПТР при 200 °C, г/10 мин	$E_{акт}(180-200°C)$, кДж/моль
ПЭ1	1.77	1.84	1.92	17
ПЭ2	0.36	0.43	0.65	53
ПЭ3	2.34	2.54	2.68	12
ПЭ4	1.85	1.91	1.96	11
ПЭ5	2.21	2.38	2.49	18
ПЭ6	3.1	3.56	3.82	11

С использованием метода термомеханического анализа были определены температуры стеклования и температуры текучести образцов вторичного полиэтилена (таблица 3.14 и рисунок 3.19). Для исследованных полиэтиленов переход из стеклообразного состояние в высокоэластическое происходит при температурах от -37 до -14°C, переход из

высокоэластического состояния в текучее – при температурах от 108 до 132°C. Так как температура текучести определяется молекулярной массой полимера, на основании данных анализа можно сделать вывод, что наиболее высокую молекулярную массу имеет вторичный полиэтилен обр. 2, наиболее низкую – обр. 3 и 6, что подтверждает полученные ранее значения энергий активации. Широкий температурный интервал перехода из высокоэластического состояния в текучее для обр. 1, 3, 6 свидетельствует о широком молекулярно-массовом распределении данных полимеров. По-видимому, именно поликристалличность данных образцов обуславливает низкие значения энергии активации вязкого течения.

Таблица 3.14 – Температуры стеклования и текучести вторичных полиэтиленов

	$T_{ст}, °C$	$T_{н.т.}, °C$	$T_T, °C$	$\Delta T = T_T - T_{н.т.}$
ПЭ1	-33	91	112	21
ПЭ2	-14	119	132	13
ПЭ3	-37	58	113	55
ПЭ4	-18	73	115	42
ПЭ5	-19	72	110	38
ПЭ6	-22	35	108	73

* $T_{ст}$ – температура стеклования, $T_{н.т.}$ – температура начала текучести, T_T – температура текучести, соответствует минимуму на дифференциальной кривой ТМА

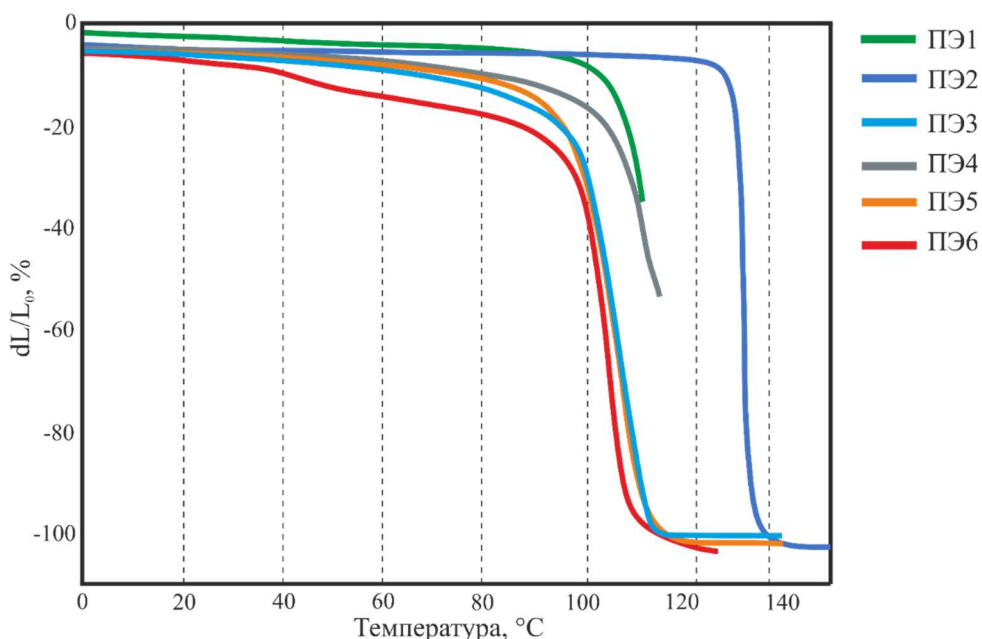


Рисунок 3.19 – Кривые термомеханического анализа для образцов вторичного полиэтилена

Термические характеристики полиэтиленов исследованы методом ДСК (таблица 3.15 и рисунок 3.20). На кривых теплового потока вторичных полиэтиленов образцы 1 и 4 имеет ярко выраженный эндотермический эффект с температурой минимума 127°C и низкотемпературным плечом в температурном интервале 90-120°C. Величина эффекта составляет порядка 82 Дж/г. Для

вторичного полиэтилена образец 2 на кривых теплового потока фиксируется эндотермический эффект высокой интенсивности с минимумом при 134°C (энтальпия плавления 185 Дж/г). На кривых теплового потока вторичных полиэтиленов образцов 3 и 5 фиксируется эндотермический эффект с минимумом при 113°C с низкотемпературным плечом в интервале 100-107°C. Для вторичного полиэтилена образец 6 на кривых теплового потока фиксируется два эндотермических эффекта равной интенсивности с минимумами при 113 и 129°C (энтальпии плавления эффектов 47 и 27 Дж/г, соответственно).

Таблица 3.15 – Термические характеристики образцов полиэтилена по данным ДСК

Образец	Нагрев			Охлаждение			
	T _{н.эф.} , °C	T _{п.эф.} , °C		T _{н.эф.} , °C	T _{п.эф.} , °C		ΔH, Дж/г
ПЭ1	89.7	127.5		94.3	111.2		-92.6
ПЭ2	124.8	133.9		121.9	116.9		-185.1
ПЭ3	90.8	113.2		106.7	97.2		-76.0
ПЭ4	116.5	127.2		116.2	111.6		-77.5
ПЭ5	101.7	112.9		100.2	95.9		-65.9
ПЭ6	98.6	112.9	129.3	117.1	112.7	97.7	$\frac{74.6}{46.9+27.7}$ -30.6+-44.7

T_{н.эф.} – температура начала эффекта, T_{п.эф.} – температура экстремума эффекта, ΔH – энтальпия эффекта

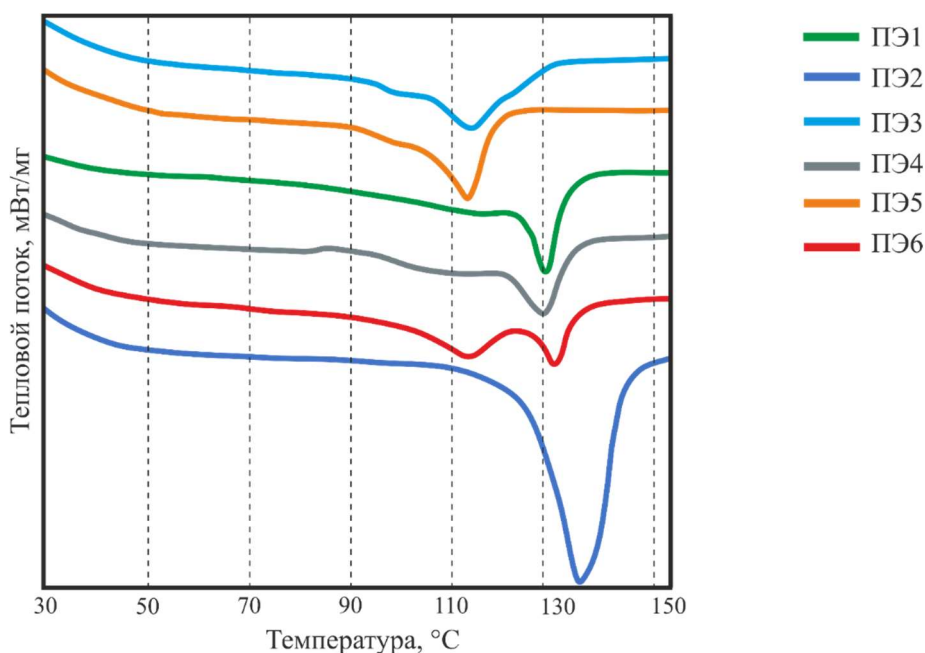


Рисунок 3.20 – Кривые теплового потока для образцов полиэтилена полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии

В ходе работы проведен эксперимент по изучению растворимости полиэтиленов в органических растворителях, моделирующий процесс совмещения полимера с парафиновыми и ароматическим углеводородами битума. Растворимость полиэтиленов в растворителях

различных типов (н-гептан и бензол) определялась с использованием аппарата Сокслета, в который помещался образец полимера. Определялась доля полимера, перешедшего в растворитель (доля растворимого полимера), и доля нерастворенного полимера. Доля растворимого полимера для исследованных полимеров изменялась в пределах от 8 до 55% при использовании в качестве растворителя н-гептана и от 8 до 74 % при использовании в качестве растворителя бензола (таблица 3.17). Наиболее низкую растворимость в органических растворителях имеет вторичный полиэтилен обр. 2, наиболее высокую – обр. 3

Таблица 3.16 – Данные по растворимости ПЭ в органических растворителях

	Растворимость в гептане	Растворимость в бензоле
ПЭ1	55.6	55.8
ПЭ2	8.5	8.7
ПЭ3	41.6	73.6
ПЭ4	31.5	34.3
ПЭ5	51.3	56.5
ПЭ6	7.7	50.1

Для дальнейшего получения БПК исследованные образцы для усреднения характеристик были объединены следующим образом: образец 6 представляет собой поликристаллический полиэтилен с примерно одинаковым содержанием высокотемпературной и низкотемпературной частей и широким молекулярно-массовым распределением для его расширения и выравнивания термических эффектов к образцу 6 были добавлены образец 1 и 3, полученная смесь – поликристаллический полиэтилен (ПКПЭ). Образец 2 представляет собой полиэтилен с максимальной долей высокотемпературной части и достаточно узким молекулярно-массовым распределением – высокотемпературный полиэтилен (ВТПЭ). Образцы 3 и 5 представляет собой полиэтилены с максимальной долей низкотемпературной части и широким молекулярно-массовым распределением – низкотемпературный полиэтилен (НТПЭ). Таким образом усреднённая смесь ПКПЭ имеет наиболее широкий интервал перехода из высокоэластичного в текучее и довольно низкую температуру стеклования. Показатели текучести расплава для полученных смесей представлены в таблица 3.17.

Таблица 3.17 – Показатель текучести расплава для полученных полимерных смесей

	ПТР при 180°C, г/10 мин	ПТР при 190 °C, г/10 мин	ПТР при 200 °C, г/10 мин	$E_{акт}(180-200°C)$, кДж/моль
НТПЭ	2.29	2.42	2.53	9
ПКПЭ	2.81	3.23	3.65	14
ВТПЭ	0.36	0.43	0.65	53

Далее исследования с битумами проводились с использованием трех полученных модификаторов (НТПЭ, ПКПЭ, ВТПЭ). Для составленных смесей были проведены

эксперименты по растворению в органических растворителях. При этом растворение в н-гептане имитировало гипотетическое взаимодействие с парафиновой частью битума, а в бензоле с ароматической. Затем из растворенного компонента выпаривался растворитель и обе фазы, растворившаяся и не растворившаяся, после высушивания анализировались методом ДСК, чтобы определить температурные эффекты для их компонентов (таблица 3.18)

Таблица 3.18– Термические характеристики компонентов ПЭ по данным ДСК

Образец	Нагрев			Охлаждение		
	$T_{н.эф.}, ^\circ\text{C}$	$T_{п.эф.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{н.эф.}, ^\circ\text{C}$	$T_{п.эф.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
НТПЭ нераст.	94.8	116.6 123.9	124.6 (58.7+65.9)	114.8	106.1	-83.7
НТПЭ раст. в гептане	99.1	112.9	107.8	105.5	97.6	-69.2
НТПЭ раст. в бензоле	101.7	113.9	118.8	103.6	97.2	-66.0
ПКПЭ нераст.	122.7	129.95	134.1	115.8	111.4	-97.8
ПКПЭ раст. в гептане	108.9	118.9	50.3	107.9	104.8	-46.8
ВТПЭ нераст.	122.4	131.5	161.4	118.9	112.8	-139.9
ВТПЭ раст. в гептане	97.2	109.4	109.5	104.9	102.3	-86.3

Для смесей вторичных полиэтиленов проведено изучение растворимой и нерастворимой в органических растворителях частей полимера методом ДСК (рисунок 3.21).

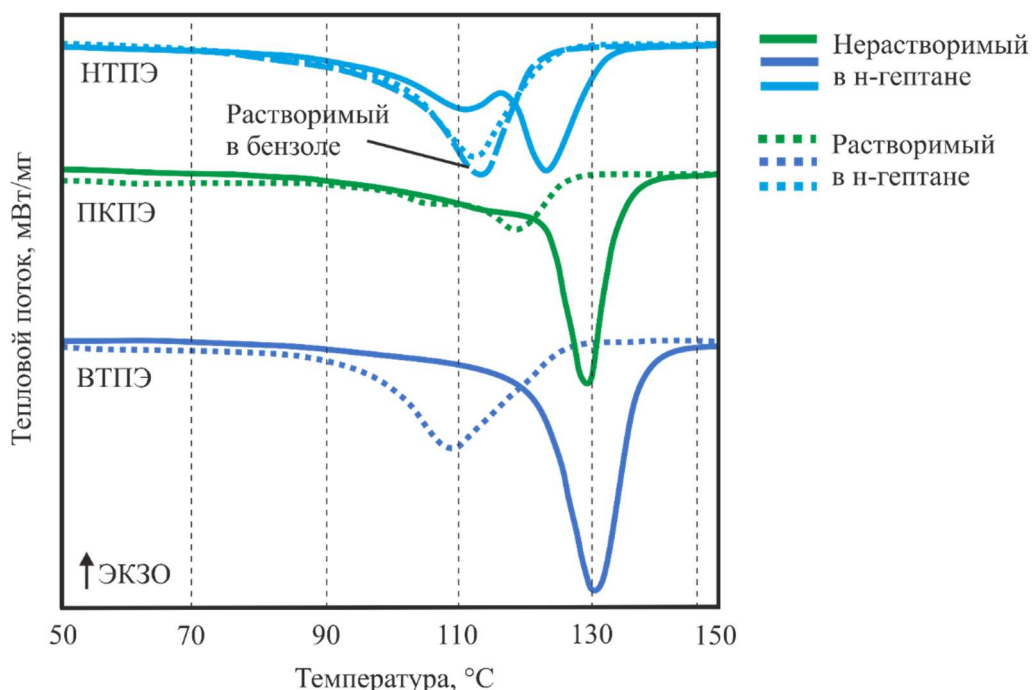


Рисунок 3.21 – Кривые теплового потока для растворимой и нерастворимой части образцов полиэтилена

На кривых теплового потока нерастворимой в н-гептане части полиэтиленов НТПЭ и ПКПЭ фиксируется достаточно узкий ($\Delta T = T_{\text{начала}} - T_{\text{минимума}} \approx 8^\circ\text{C}$) эндотермический эффект с

температурой минимума порядка 130°C. Для нерастворимой в н-гептане части вторичного полиэтилена ВТПЭ на кривой теплового потока обнаружено два перекрывающихся эндотермических эффекта различной интенсивности. Первый (меньший по величине) имеет температуру минимума 117°C, второй – 124°C. На кривых теплового потока растворимой в н-гептане части полиэтиленов для всех образцов обнаружены более широкие ($\Delta T \approx 13^\circ\text{C}$) эндотермические эффекты с температурой минимума 110-118°C. На примере вторичного полиэтилена НТПЭ показано, что состав растворимой в бензоле и н-гептане частей полиэтиленов не отличается. На кривых теплового потока данных образцов фиксируются эффекты одинаковой формы и интенсивности. Выявлено, что для всех полиэтиленов нерастворимая часть по сравнению растворимой имеет более высокую степень кристалличности (более высокие значения энтальпии плавления). Показано, что при контакте с органическими компонентами различной природы (парафиновые и ароматические углеводороды) происходит разделение полимера на высокотемпературную ($T_{\text{пл}} \approx 130^\circ\text{C}$) и низкотемпературную ($T_{\text{пл}} \approx 110-118^\circ\text{C}$) части. Но скорее всего на данный эффект в битуме оказывают влияния и другие групповые компоненты.

Как показано выше, исследуемые полимерные смеси неоднородны и представляют себе широкий набор компонентов с различными температурами плавления и разной растворимостью в органических растворителях. Для определения влияния этих факторов на битум-полимерные смеси необходимо провести их исследования с учетом особенностей полиэтилена и состава битума.

3.2.2 Определение пластических свойств битум-полимерных композиций

Изменение физико-химических (пластических) свойств битумов проводилось посредством введения в их состав в диапазоне концентраций от 1 до 9% смесей полиэтиленов НТПЭ, ПКПЭ, ВТПЭ. Для характеристики пластических свойств битум-полимерных композиций, с помощью стандартных методов определены такие показатели, как температуры размягчения и хрупкости, пенетрация и динамическая вязкость (таблица 3.19-3.21).

Смеси были получены путем введения в битум соответствующей концентрации полиэтиленовой смеси в виде гранул и кусочков фракции 3-5 миллиметров. Далее смеси перемешивались с помощью z-образной мешалке при температуре 180°C, от двух до 3 часов. Каждые полчаса проводился визуальный контроль степени распределения полиэтилена в образце с помощью флуоресцентного микроскопа. Полученные смеси после приготовления разливались по специализированным формам для каждого испытания, а затем выдерживались сутки при постоянной температуре около 25°C

Таблица 3.19 – Пластические свойства битумов в смеси с НТПЭ

Образец	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	Динамическая вязкость, Па*с	
				60°С	135°С
Битум 1	42	-25	154	119	0.29
+ 1% НТПЭ	44,5	-25	132	372	0.56
+ 3% НТПЭ	46	-23.5	112	1560	2.56
+ 5% НТПЭ	57	-18	76	выше 2000	4.90
+ 7% НТПЭ	62	-17	45	выше 2000	23.41
+ 9% НТПЭ	81	-15	32	выше 2000	24.68
Битум 2	39	-12	172	102	0.36
+ 1% НТПЭ	40	-13	153	190	0.63
+ 3% НТПЭ	45	-16	121	278	0.75
+ 5% НТПЭ	54	-15	92	1157	1.91
+ 7% НТПЭ	72	-14	64	выше 2000	3.41
+ 9% НТПЭ	86	-12	48	выше 2000	7.74
Битум 3	44	-12	92	744	0.54
+ 1% НТПЭ	49	-14	81	1488	2.70
+ 3% НТПЭ	61	-18	56	выше 2000	4.60
+ 5% НТПЭ	68	-18	38	выше 2000	13.28
+ 7% НТПЭ	75	-14	25	выше 2000	36.06
+ 9% НТПЭ	89	-10	20	выше 2000	43.5

Таблица 3.20 – Пластические свойства битумов в смеси с ПКПЭ

Образец	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация при 25 °С 0,1 мм	Динамическая вязкость, Па*с	
				60°С	135°С
Битум 1	42	-25	154	119	0.29
+ 1% ПКПЭ	45	-25	92	175	0.52
+ 3% ПКПЭ	48	-27	54	432	1.27
+ 4% ПКПЭ	64	-21	38	1090	1.78
+ 5% ПКПЭ	73	-20	31	1405	3.66
+ 7% ПКПЭ	90	-15	16	выше 2000	9.24
+ 9% ПКПЭ	99	-13	13	выше 2000	19.73
Битум 2	39	-12	172	102	0.36
+ 1% ПКПЭ	38	-11	116	170	0.37
+ 2% ПКПЭ	40	-19	85	203	0.42
+ 3% ПКПЭ	44	-17	65	415	1.02
+ 5% ПКПЭ	94	-12	27	1931	3.75
+ 7% ПКПЭ	104	-14	18	выше 2000	9.78
Битум 3	44	-12	92	744	0.54
+ 1% ПКПЭ	52	-15	53	828	0.74
+ 3% ПКПЭ	65	-24	28	выше 2000	3.52
+ 5% ПКПЭ	67	-19	22	выше 2000	7.65
+ 7% ПКПЭ	99	-15	15	выше 2000	26.10
+ 9% ПКПЭ	106	-9	14	выше 2000	80.90

Таблица 3.21 – Пластические свойства битумов в смеси с ВТПЭ

Образец	Температура размягчения, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Динамическая вязкость, Па*с	
				60°С	135°С
Битум 1	42	-25	154	119	0.29
+ 1% ВТПЭ	43	-23	88	339	3.21
+ 3% ВТПЭ	68	-18	54	1788	3.88
+ 5% ВТПЭ	83	-12	30	выше 2000	4.71
+ 7% ВТПЭ	102	-10	17	выше 2000	расслоилась
+ 9% ВТПЭ	110	-11	15	выше 2000	расслоилась
Битум 2	39	-12	172	102	0.36
+ 1% ВТПЭ	39	-15	172	209	0.82
+ 3% ВТПЭ	62	-8	92	выше 2000	2.84
+ 5% ВТПЭ	99	-5	56	выше 2000	расслоилась
+ 7 % ВТПЭ	109	-6	19	выше 2000	расслоилась
Битум 3	44	-12	92	744	0.54
+ 1% ВТПЭ	43	-15	93	выше 2000	2.32
+ 3% ВТПЭ	65	-18	67	выше 2000	3.92
+ 5% ВТПЭ	70	-14	45	выше 2000	4.86
+ 7% ВТПЭ	92	-10	33	выше 2000	расслоилась
+ 9% ВТПЭ	107	-8	21	выше 2000	расслоилась

При введении вторичных полиэтиленов температура размягчения увеличивается с 40 до 107 ÷ 110°С при использовании ВТПЭ, до 100 ÷ 106°С при использовании ПКПЭ и до 81 ÷ 89°С при использовании НТПЭ. Наиболее существенное увеличение температуры размягчения наблюдается при концентрации полиэтилена выше 1% масс. Следует отметить, что при использовании НТПЭ зависимость температуры размягчения от концентрации имеет практически линейный характер. Пенетрация битум-полимерных композиций при увеличении концентрации полиэтилена снижается и при содержании полиэтилена 7 – 9 %масс. составляет 15 – 20 0.1 мм для битумов различного состава. Температура хрупкости для БПК на основе битума 1 при увеличении концентрации как ВТПЭ, так и НТПЭ увеличивается с -25 до -10 ÷ -8°С. Для БПК на основе битумов 2 и 3 с ВТПЭ и НТПЭ, а также БПК с ПКПЭ температура хрупкости имеет минимальное значение [161].

Пластические свойства битум-полимерных композиций также изучались с помощью реологических методов. При увеличении концентрации введенного в битум полиэтилена существенно увеличивается вязкость композиций. Наиболее значительное увеличение вязкости наблюдается для битума 3, вязкость которого максимальна.

При определении динамической вязкости БПК при 135°С было замечено, что в процессе выдерживания БПК с 7-9%масс. ВТПЭ при высокой температуре происходило их расслоение, обусловленное низкой совместимостью полимера и битума. При этом не удавалось достичь

стабильных значений вязкости для фиксации прибором. Корректные значения динамической вязкости для БПК с ВТПЭ были получены только при низких концентрациях введенного полимера. Следует отметить, что хуже всего ВТПЭ совмещался с битумом 2, имеющим повышенное содержание ароматических углеводородов. Расслоение БПК на основе битума 2 происходило даже при добавлении 5% масс. ВТПЭ. При низких концентрациях ВТПЭ (до 3-5 % масс.) динамическая вязкость БПК увеличивается в 9- 16 раз.

Битум-полимерные композиции с ПКПЭ и НТПЭ в процессе определения динамической вязкости при высокой температуре сохраняли свою стабильность, даже при высоких концентрациях полимера. Зависимость динамической вязкости композиций с ПКПЭ и НТПЭ от содержания полимера имеет экспоненциальный характер. Наиболее существенное увеличение вязкости происходит при концентрациях введенного полиэтилена выше 3% масс. Для битумных материалов, применяемых в дорожном строительстве, ограничивается значение динамической вязкости при 135°C (не более 3 Па*с). Таким образом, для получения битум-полимерных композиций с полиэтиленом, используемых в дорожном строительстве, концентрация введенного полиэтилена не должна превышать 1-3 %масс. Исключением является битумы с повышенным содержанием ароматических углеводородов. В данных битумах количество введенного полиэтилена может быть увеличено до 5%масс.

Вязкостно-температурные зависимости для битум-полимерных композиций имеют перегиб, обуславливающий переход системы из связано-дисперсного в свободнодисперсное состояние. Температура данного перехода увеличивается при увеличении концентрации полиэтилена с 60-70°C (1% масс.) до $\approx 120^\circ\text{C}$ (9% масс.) [162].

После комплексного исследования полученных битум-полимерных смесей были отобраны наиболее удачные композиции по следующим критериям: температура размягчения не менее 70°C и температура хрупкости не выше -15°C , также учитывались значения динамической вязкости, которые не должны превышать 2000 Па*с (при 60°C) и равномерность распределения, извлеченная в ходе компьютерной обработки микрофотографий битума. Так для битума 1 оптимальным является применение в качестве модификатора поликристаллического полиэтилена (ПКПЭ) в концентрациях 5-6%, большая дозировка приводит к значительному увеличению вязкости и ухудшению низкотемпературных характеристик. Для битума 2 также наиболее оптимальным будет применение ПКПЭ в концентрации 6%, также для некоторых задач допустимо применение НТПЭ в концентрациях 6-8%. Что касается битума 3, несмотря на схожие исходные свойства с битумами 1 и 2, при смешении со всеми тремя видами полиэтилена, битум-полимерных смесей с требуемыми свойствами получено не было. Вероятно, это связано с более низким содержанием ароматических углеводородов и неполярных смол, формирующих сольватную оболочку НДС, по сравнению с кровельными битумами. Недостаток дисперсионной

среды при совмещении с полиэтиленом приводит к нестабильности полученных смесей и их расслоению.

Отобранные образцы с лучшими характеристиками были исследованы методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии. На рисунке 3.22 представлены кривые необратимого потока для смесей битума 1 с разным содержанием поликристаллического полиэтилена.

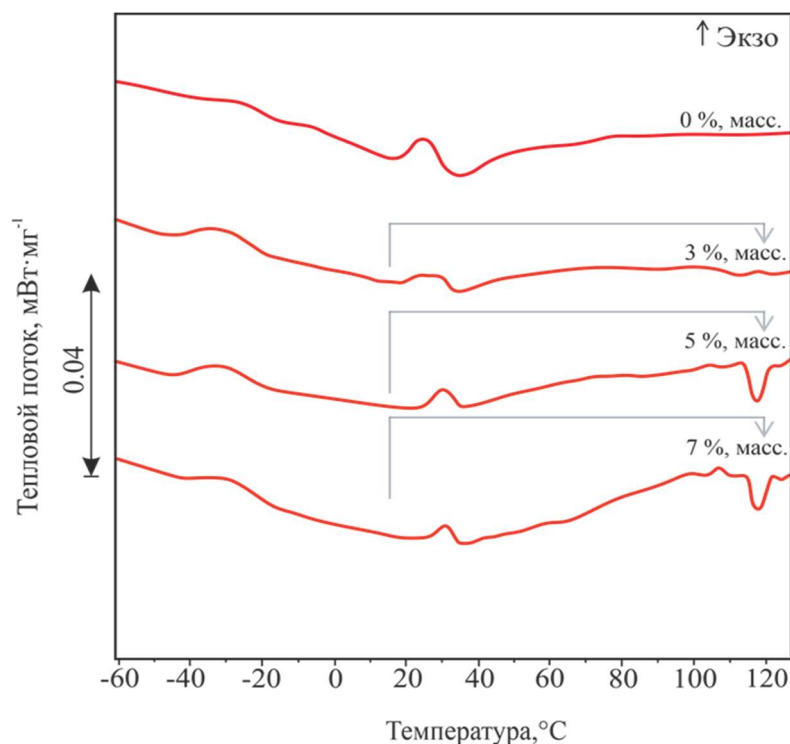


Рисунок 3.22 – Кривые необратимого теплового потока для битума 1 с разной концентрацией ПКПЭ

Изучение полученных термограмм показывает, что при добавлении уже 3% масс. полиэтилена в битуме происходит изменение профиля термограммы, часть молекул, участвовавшая в формировании упорядоченных структур в области температуры хранения (25°C) вступила во взаимодействие с молекулами полимера, при этом принимая во внимание увеличение интенсивности экзотермы в диапазоне от -40 до -20°C, очевидно что часть молекул парафино-нафтеновых и моноциклоароматических, участвовавшие до этого совместно с твердыми парафинами процессах кристаллизации углеводов высвободилась, а твердые парафины взаимодействуют с молекулами полиэтилена. Далее с ростом концентрации полиэтилена происходит снижение интенсивности термических эффектов в диапазоне от -40 до -20°C и от 0 до 40°C и проявление новых эффектов в высокотемпературном диапазоне от 100 до

130°C, это происходит из-за того, что все больше родственных полиэтилену молекул групповых фракций битума образуют совместные структуры на молекулах полиэтилена [163].

Проявление новых эффектов связано с совместным образованием полимер-обогащенной фазы компонентов битума и полиэтилена. Учитывая снижение интенсивности тех эффектов, для которых ранее было определено, что в их образовании участвуют фракции парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов, можно сделать вывод, который подтверждает ранее изложенный тезис, что от содержания именно этих компонентов будет зависеть степень совместимости битума и полиэтилена.

Помимо концентрации полимера, на стабильность полученных смесей влияет качество распределения полимера в битуме, для оценки полученных смесей был проведен так называемый “tube” тест. При котором в алюминиевую трубку заливается образец, выдерживается в горячем виде определенное время, имитируя горячее хранение перед использованием, затем замораживается и разрезается на три равных части. Смесь, содержащаяся в каждой части, анализируется отдельно. Для вяжущих используемых в дорожном строительстве время горячего хранения для такого теста составляет 72 часа. В связи с особенностями производства кровельных материалов и применяемых вторичных полиэтиленов (которые поставляются малыми партиями), время данного теста было сокращено до 8 часов. Результаты теста для лучших смесей приведены в таблице 3.22. Схема теста показана на рисунке 3.23.

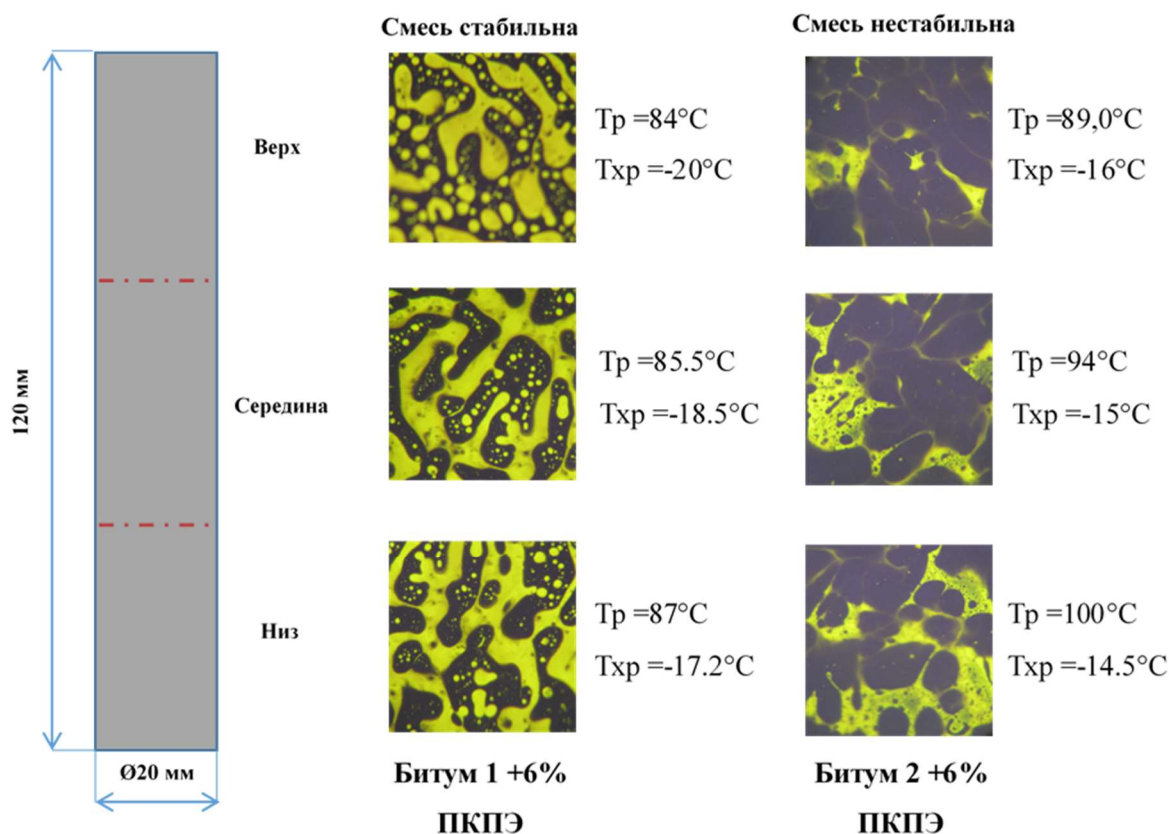


Рисунок 3.23 – Схема и результаты теста на стабильность для смесей ПКПЭ с битумом 1 и 2

Данный тест показал, что для смесей с битум 1 и 2, которые показывают лучшие характеристики и оптимальное распределение на микрофотографиях, показатели для всех трех частей отличаются не более чем на 5% что говорит о высокой стабильности полученных битум-полимерных смесей. Для битума 1 и 2 стабильным интервалом дозировки является концентрация ПКПЭ от 4 до 7%.

Таблица 3.22 – Характеристики образцов в тесте на стабильность

Образец	Исходный	Верх	Середина	Низ
Битум 1 + 6% ПКПЭ	$T_{\text{разм.}}=86^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-18^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=84^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-20^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=85.5^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-18.5^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=87^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-17.2^{\circ}\text{C}$
Битум 2 + 6% ПКПЭ	$T_{\text{разм.}}=97^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-15^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=89^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-16^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=94^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-15^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=100^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-14.5^{\circ}\text{C}$
Битум 3 + 3% ПКПЭ	$T_{\text{разм.}}=65^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-24^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=50^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-20^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=58^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-14^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разм.}}=73^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{хр.}}=-2^{\circ}\text{C}$

Для битума 3 при концентрациях полиэтилена больше 3%, происходит расслоение битумной и полимерной фазы, несмотря на хорошие показатели температуры размягчения и хрупкости, стабильность системы остается низкой, что видно как на результатах теста стабильности, так и при определении динамической вязкости.

Для исследуемых битумов и полимерных смесей наилучшие результаты показали смеси с битумом 1 и ПКПЭ. По всей видимости это можно связать с присутствием большого количества алканов нормального строения в данном битуме, которые обладают высоким сродством с молекулами полиэтилена, также совместимость обеспечивает широкое молекулярно-массовое распределение самих молекул полиэтилена ввиду его поликристаллической природы. В тоже время стабильность системы обеспечивается ароматическими углеводородами, которые обеспечивают стабильность дисперсионной среды, не позволяя смолам и асфальтенам выпадать в виде дисперсных частиц.

3.2.3 Методика программной оценки качества битум-полимерных смесей

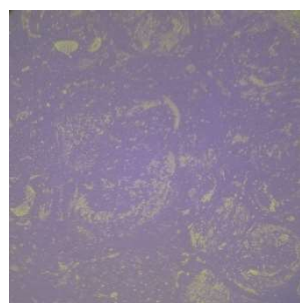
Все полученные нами образцы исследовались методом флуоресцентной микроскопии, микрофотографии были обработаны с помощью компьютерных алгоритмов. Когда речь заходит об обработке изображений и извлечения из них какой-либо информации, очень важно ответственно подойти к фиксации параметров и условий, при которых эти изображения получены. Увеличение, цветность, контрастность и яркость изображения могут влиять на качество получаемого результата (рисунок 3.24). Некоторые аспекты можно доработать программными средствами, но такой параметр как увеличение объектива или микроскопа важно фиксировать и учитывать в модели.

Оптимальное увеличение должно гарантировать как достаточно подробную информацию, так и видимость глобальной морфологии поверхности образца [164–167]. Кроме того, необходимо чтобы для полученных при таком увеличении изображений, были доступны стандартные алгоритмы сегментации.

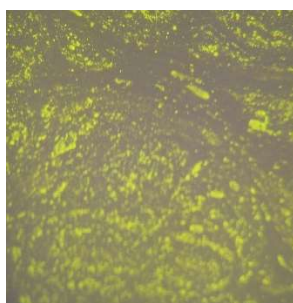
Для определения оптимального увеличения были определены четыре критерия.

- (1) Разумные требования к техническому оснащению;
- (2) Фиксируемая область образца должно быть как можно шире;
- (3) Доступны стандартные алгоритмы обработки;
- (4) Однородность получаемого изображения.

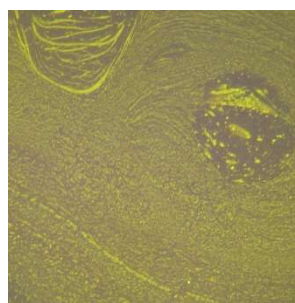
С высоким уровнем развития современных технологии микроскопических исследований и фотосистем, на данный момент практически в любой лаборатории найдется требуемое оборудование.



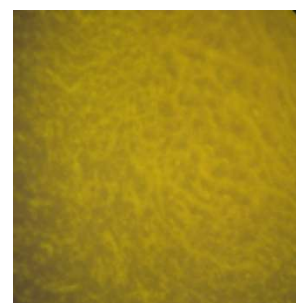
а) Битум +3%
модификатора,
увеличение 4×



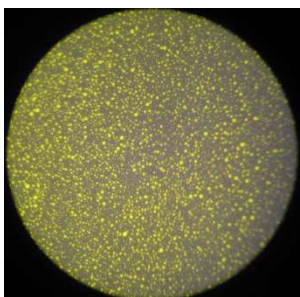
б) Битум +3%
модификатора,
увеличение 10×



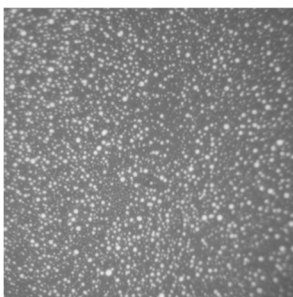
в) Битум +3%
модификатора,
увеличение 20×



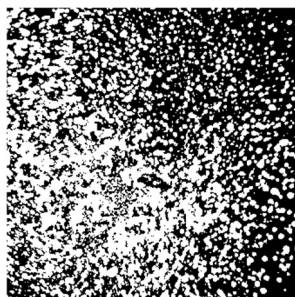
г) Битум +3%
модификатора,
увеличение 40×



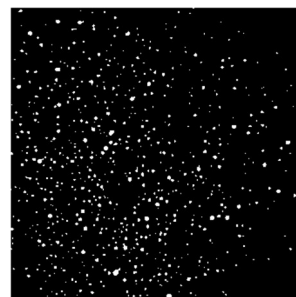
д) Битум + 1%
модификатора,
исходное
изображение



е) Битум + 1%
модификатора,
полутоновое
изображение



ж) Битум + 1%
модификатора,
бинаризация по Оцу,
порог 120



з) Битум + 1%
модификатора,
бинаризация по Оцу,
порог 60

Рисунок 3.24 – Микрофотографии битум-полимерных смесей с разным увеличением (а-г), с разным режимом обработки (д-з)

Для выбора оптимального увеличения использовались оставшиеся 3 критерия. При низком увеличении (1, 2 кратное) мы получаем широкую видимую область образца, в то время как высокое увеличение (4, 10, 40 кратное) дает узкую видимую область (рисунок 3.24а-г). В тоже

время высокая степень увеличения изображения позволяет получить более подробную информацию, но необходимо сделать большее количество изображений, чтобы микроскопические данные отражали глобальное распределение полимеров в образце. Оптимальное увеличение должно гарантировать получение как детальной информации, так и характеристик глобальной морфологии. Кроме того, важно, чтобы стандартные алгоритмы обработки изображений были возможны при данном увеличении.

Полученные нами изображения поверхности тестовых образцов, были оценены по четырем критериям. Результаты показали, что при увеличении более $20\times$ трудно оценить общее распределение полимера в образце (рисунок 3.24в), так как в зависимости от выбранного участка на нем могут присутствовать локальные минимумы и максимумы. Также при очень высоком увеличении (40, 60 крат и выше) в силу особенностей строения микроскопа и его источника света, может происходить плавление поверхностного слоя и изменение морфологии (рисунок 3.24г). Между тем, увеличение $4\times$ не может отразить достаточное количество деталей поверхности (рисунок 3.24а), поэтому в качестве оптимального увеличения был выбран диапазон от $10\times$ до $20\times$. Эти параметры согласуются [165, 166] с литературными данными.

Фильтрация и бинаризация

Для уменьшения объема вычислений полноцветные RGB-изображения обычно преобразуются в полутоновые (рисунок 3.24е), это преобразование не влияет на содержащуюся в изображении информацию. Что касается методов усиления контраста, то они в основном применяются при работе с медицинскими изображениями, чтобы получить более четкий объект. Но для флуоресцентных изображений битум-полимерных материалов в этом нет необходимости, так как хорошая контрастность может быть достигнута при соблюдении условий съемки. Фильтрация шумов направлена на устранение помех (волокна, ворс, пыль и.т.д.). Однако помимо посторонних объектов она также может отсекают слишком малые или слишком большие образования, возникшие из-за условий приготовления смеси. Например, в ряде экспериментов у авторов [168] наблюдалось следующее явление, количество полимерных частиц в виде точек на изображении было больше, чем определялось визуально. Причиной этого возможно выступала высокая скорость сдвига мешалки при перемешивании образца, что приводило к появлению множества частиц небольшого размера. Эти мельчайшие частицы вносили незначительный вклад в характеристики битум-полимерного материала, но оказывали большое влияние на параметры, извлекаемые из изображения. Фильтрация шума является эффективным способом их удаления.

Для упрощения работы алгоритмов с изображением также используется так называемая «бинаризация», которая приводит его в двухцветный вид по пороговому значению интенсивности цвета. В серых изображениях существует 256 градаций серого, от 0 до 255. Для того чтобы найти оптимальное пороговое значение и разделить его на две части, цель и фон

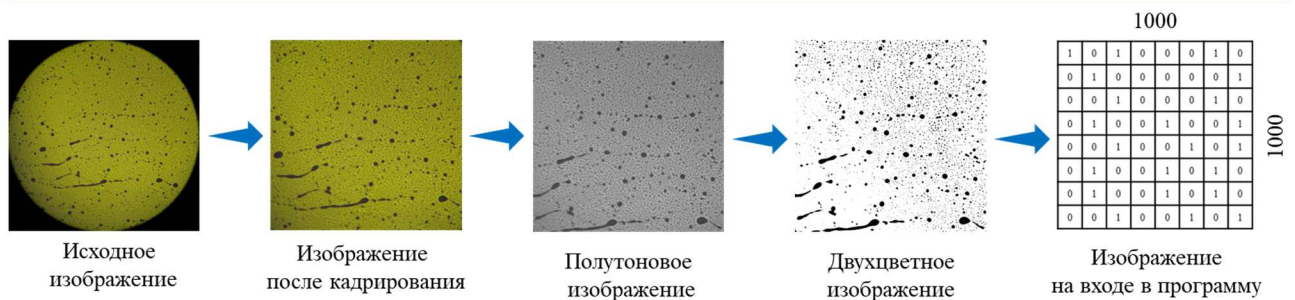
используются различные методы определения такого значения, так как от этого зависят будут ли потери информации при преобразовании (рисунок 3.24ж-з). Битум-полимерные материалы являются типичным видом двухфазной смеси. Битумная фаза выглядит темной или черной, а полимерная фаза белой или- светло-желтой. При этом наблюдается хороший контраст между полимером и битумом. Поэтому для флуоресцентных изображений битум-полимерных композиций можно использовать классические алгоритмы пороговой сегментации. Нами был принят метод Оцу, позволяющий довольно точно выделить нужную часть изображения. В соответствии с методом подготовки образцов, условиями получения изображений и этапами обработки, полученные микроскопические изображения могут отражать реальную морфологию битум-полимерного материала.

Учитывая вышесказанные критерии и подходы, была разработана программа, которая позволяет обработать изображения битум-полимерных композиции, полученные на флуоресцентном микроскопе. Алгоритм работы программы включает в себя несколько этапов. Сначала происходит подготовка изображения, оно автоматически кадрируется до размера 1000x1000 пикселей, происходит перевод изображения в формат полутонового и далее бинаризация по методу Оцу, в итоге полученное изображения для программы можно представить в виде сетки размером 1000 на 1000 где единицами представлен черный цвет, а нулями белый. На следующем этапе из полученного двуцветного изображения извлекается ряд параметров: площадь полимер и асфальтен обогащенных фаз, гранулометрический состав полимерных фрагментов. Площадь полимерной и асфальтеновой фазы находится путем суммирования пикселей своего цвета, причем при этой операции учитываются цвета соседних пикселей для отсекаания возможных одиночных шумов. Гранулометрический состав находится с помощью алгоритма поиска объектов заданной формы на изображении, в первом приближении программа выделяет все уникальные объекты, а потом ищет их повторения на изображении. Для определения степени равномерности распределения происходит ряд дополнительных преобразований, из изображения случайным образом выбирается от 10 до 20 участков с соотношением размеров по сравнению с основным изображением 1 к 10, затем данные участки покадрово вычитаются из основного изображения смещаясь и поворачиваясь после каждой итерации. В результате получается набор результатов операции вычитания, которые представлены в виде сумм чисел по каждому участку, причем чем меньше получаемое число, тем больше сравниваемые участки похожи друг на друга. После многократного повторения данной операции получается набор чисел, которые характеризуют степень схожести сравниваемых участков основного изображения и его случайных фрагментов. После нормализации данный набор преобразуется в один расчетный коэффициент, который показывает однородность

распределения полимера в данной смеси, при этом однородность тем выше, чем ближе этот показатель к единице.

На рисунке 3.25 представлена поверхность образца, полученная с помощью микроскопа в ультрафиолетовом свете и обработанная по представленному выше алгоритму, представлен участок поверхности образца после операций кадрирования, фильтрации и бинаризации, где белым показана обогащенная полимером фаза, а черным выделена обогащенная асфальтенами фаза. Также выделены примеры участков, используемые для сравнения.

Подготовка изображения



Обработка изображения

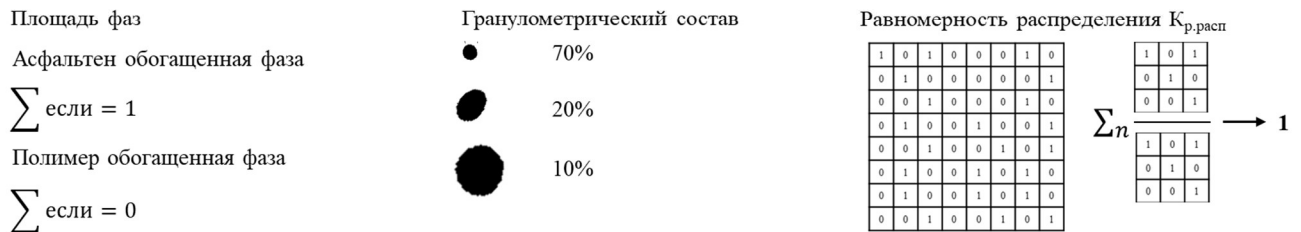


Рисунок 3.25 – Схематическое изображение работы программного алгоритма

В зарубежных источниках авторы довольно часто используют различные модели нейросетей для работы с битумом и битум-полимерными материалами, причем обычно в контексте предсказания эксплуатационных свойств в зависимости от типа битума, модификатора и их соотношения. В своей работе нами использовался немного другой подход, кроме численных параметров битума и битум-полимерной смеси, в качестве исходных данных для обучения нейросетевой модели также применялись изображения данных смесей, полученные с помощью флуоресцентной микроскопии. Для этого используется работа двух последовательных нейронных сетей, первая представляет собой традиционную свёрточную нейронную сеть, которая позволяет преобразовать данные изображения и потом использовать их как входные параметры для второй нейронной сети. Вторая нейронная сеть представляет собой Байесову нейронную сеть, которая вместо весов нейронов использует функции вероятности их распределения.

Таким образом, использование данного метода позволяет получить количественные данные о степени совпадения участков поверхности, что является критерием однородности и указывает на то, как распределен полимер в битуме. Исключение участия человека из процесса оценки качества распределения полимера в битум-полимерном-материале ведет к получению независимых и точных данных.

Полученные данные демонстрируют изменение микроструктуры и инверсию фаз, которая характеризует переход из золя в гель и образование сплошного каркаса. С помощью компьютерной обработки микрофотографий определены площади каждой из фаз, рассчитана доля площади полимер-обогащенной фазы в %. Учитывая, что при значении больше 50% может наступать момент инверсии фаз, при котором полимер, насыщенный молекулами компонентов битума, образует непрерывную структурную сетку, сохраняя при этом устойчивость системы (рисунок 3.26 в).

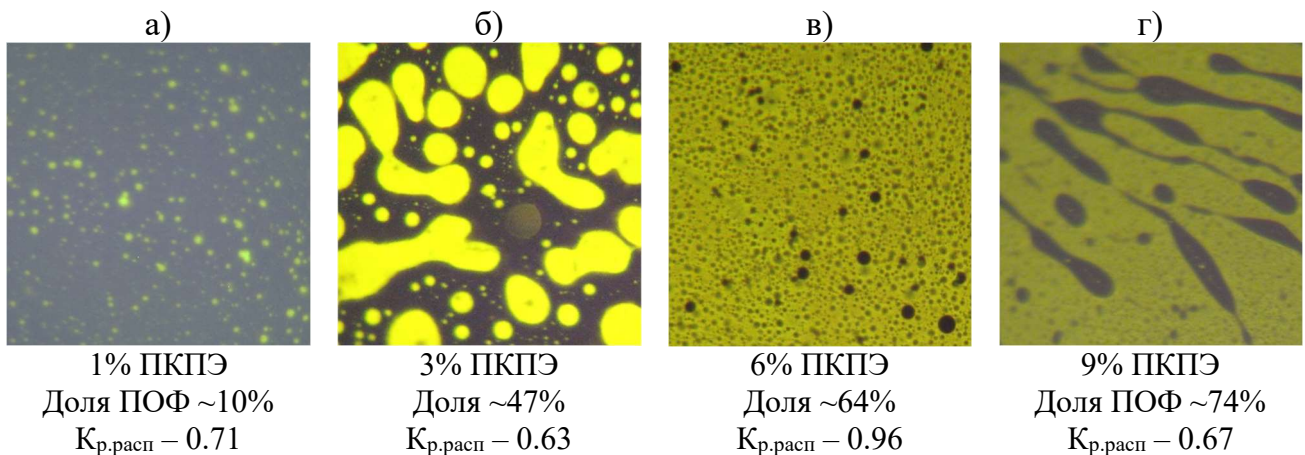


Рисунок 3.26 – Изменение микроструктуры и расчетных параметров в зависимости от концентрации ПКПЭ в битуме 1

Установлено, что для исследованных БПК доля полимер-обогащенной фазы существенно выше количества введенного полиэтилена. Это свидетельствует о том, что при введении в битум полимер набухает в битумных компонентах, формируя единую кристаллическую микроструктуру.

Следует отметить, что для битум полимерной композиции на основе битума 2, имеющего низкое содержание асфальтенов и высокое содержание ароматических углеводородов, при концентрациях полиэтилена выше 3% масс. трудно оценить долю полимер- и асфальтен-обогащенной фазы, так как полученные изображения имеют низкую контрастность, это связано с меньшим содержанием асфальтенов в образце. Если принять во внимание то, что реологическое поведение данных БПК подобно поведению полимера, можно предположить образование в данных БПК сплошной полимерной сетки.

Также был рассчитан коэффициент равномерности распределения, который характеризует повторяемость в общей микроструктуре образца ее участков. Для получения устойчивых композиций с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо чтобы система достигла инверсии фаз, но при этом коэффициент равномерности распределения стремится к единице (рисунок 3.26 в). На представленных микрофотографиях визуально показано как меняется доля полимер-обогащённой фазы и коэффициент равномерности распределения (Кр.расп) в зависимости от концентрации полимера. Для коэффициента равномерности распределения максимум означает наиболее устойчивую систему, при этом только для смесей с ПКПЭ для битума 1 этот максимум находится после точки инверсии фаз при концентрации полимера 6%. На рисунке 3.27 представлены микрофотографии трех битумов с ПКПЭ в разных дозировках.

Установлено, что структура битум полимерной композиции с низким и высоким содержанием полиэтилена различается. При низких концентрациях полиэтилена (1-3%масс. ВТПЭ на основе битумов 1 и 2 и с 1-5%масс. на основе битума 3, а также 1-5%масс. ПКПЭ на основе битумов 1 и 3 с, и 1-3%масс. на основе битума 2, 1-3%масс. НТПЭ для всех трех битумов) на микрофотографиях БПК фиксируются отдельные частицы полимер-обогащенной фазы, диспергированные в асфальтен-обогащенной фазе.

При более высоких концентрациях введенного полиэтилена (ВТПЭ 5-9 %масс. для битума 1, 5-7% масс. для битума 2, 7-9%масс. для битума 3; ПКПЭ 7-9%масс. для битумов 1 и 3 (рисунок 3.27), 5-7 %масс. для битума 2; НТПЭ 5-9%масс. для битумов 1, 2, 3) обнаружены обширные области полимер-обогащенной фазы. Доля полимер-обогащенной фазы для данных композиций превышает 50%, что указывает на образование в БПК со-непрерывной структуры полимер- и асфальтен-обогащенных фаз. При этом происходит замена собственного структурного каркаса битума на совместный с полимером, образованный кристаллическими и аморфными структурами. На совместимость полимера и битума оказывает влияние соотношение групповых компонентов битума, чем больше родственных полимеру парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными алкильными заместителями, тем большие концентрации полимера можно использовать с сохранением стабильности системы. Повышенное содержание твердых парафинов, особенно в случае с первичными, может проводить к расслоению системы из-за образования совершенной совместной кристаллической фазы и ее выпадении, приводящим к расслоению смеси.

Кроме того, что различное реологическое поведение битум полимерной композиции, как было показано выше, при низких и высоких концентрациях введенного полиэтилена так же связано с различной образующейся, в процессе совместной кристаллизации, микроструктурой.

Следует учитывать, что битум-полимерные композиции, имеющие со-непрерывную структуру, используются в качестве кровельных строительных материалов.

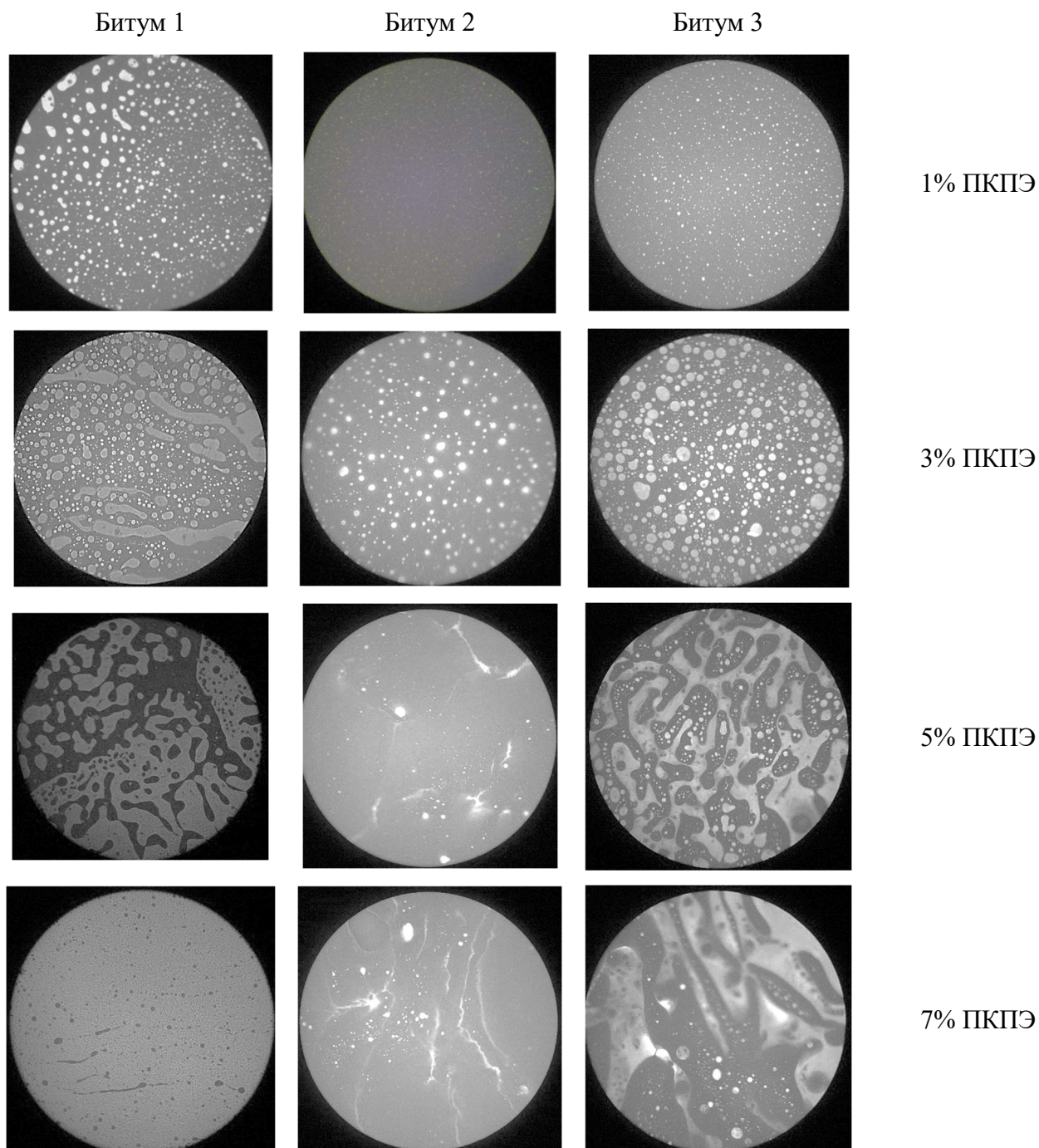


Рисунок 3.27 – Микрофотографии битум-полимерных смесей с различным содержанием ПКПЭ

Несмотря на работоспособность алгоритма, с использованием традиционных математических методов построения зависимостей и моделей, в силу работы с такой сложной системой как битум, невозможно обнаружить какие-либо корреляции между полученными коэффициентами однородности и эксплуатационными характеристиками битум полимерных смесей или составом их компонентов. Для решения этой задачи подходят нейросетевые

алгоритмы, которые могут объединить и переработать разные входные данные, как графические, так и численные, пройти обучение, а затем при поступлении части параметров предсказывать остальные.

3.2.4 Особенности применения вторичных полиэтиленов для производства битум-полимерных материалов

Для приготовления битумных материалов используется определенная последовательность технологических операций: расплавление базового битума, дозирование в него модификатора и наполнителя, длительное перемешивание при постоянной температуре, испытание полученной смеси на потребительские качества, нанесение на основу упаковка и хранение.

Весь цикл от начала смешения компонентов, до выпуска продукта может занимать от 8 до 16 часов. При этом если необходимо скорректировать рецептуру или подобрать оптимальную дозировку модификатора для получения требуемых эксплуатационных параметров цикл испытаний для одного образца занимает не меньше 8 часов, так как при этом смесь хранится в горячем виде, существует риск расслоения и последующей отбраковки всей партии. В случае если модификатор стабилен по составу и характеристикам, это не является существенной проблемой, так как колебания в качестве продукта незначительны. Когда в качестве модификатора используются вторичные полимеры ситуация противоположна и рецептуру необходимо корректировать с каждой новой партией полимера.

Так как битум сложная многокомпонентная система, с многообразием межмолекулярных связей, а вторичные полимеры имеют крайне нестабильные характеристики, которые зависят от происхождения полимеров, их сортировки и переработки, а также условий предыдущей эксплуатации и хранения, классический подход, использующийся при создании математических моделей, плохо отражает закономерности формирования микроструктуры битум полимерных материалов структуры и ее взаимосвязь с эксплуатационными характеристиками.

Для решения вопросов оптимизации подбора рецептур в технологическом процессе производства битум полимерных материалов был предложен новый метод экспресс оценки качественных характеристик битум-полимерной смеси. На основе изображений, получаемых во время приготовления смеси и в период испытаний, с помощью флуоресцентного микроскопа и их последующей обработки компьютерным алгоритмом происходит контроль качества смешения, а также прогнозируются характеристики получаемых смесей. Данный метод позволяет быстро проводить отбраковку рецептур для получения оптимальной дозировки для конкретной партии полимера и битумного сырья. Так как в основе алгоритма отбраковки и оценки свойств лежит нейросетевая модель, то ее точность со временем будет только расти. В

итоге при соблюдении технологических параметров приготовления смеси - соотношение данных фаз, распределение и размер частиц будет уникальным для каждой концентрации и типа полимера и битума, что при наработке базы данных со временем поможет быстрее подбирать оптимальные рецептуры битум-полимерных смесей.

Для отобранных образцов полиэтилена проводились серии экспериментов, в которых определялись технологические параметры приготовления битум-полимерных смесей (температура и время смешения), при которых воспроизводилось оптимальное распределение полимер-обогащённой фазы и обеспечивался максимум потребительских свойств характерный для данной концентрации полимера. Таким образом для исследуемых образцов битума и полиэтиленов были определены следующие технологические параметры: температура смешения не менее 180°C, время смешения не менее 3 часов. При этом для достижения максимума потребительских свойств битум-полимерную смесь или материал, полученный на ее основе необходимо выдержать при температуре около 20°C (условия теплого склада) не менее 24 часов.

Модификация битумов с помощью полимеров довольно сложный процесс, особенно когда речь заходит о применении вторичных (переработанных) полимеров.

Технология применения вторичных полиэтиленов в качестве модификатора для получение битумно-полимерного модификатора включает в себя несколько этапов (рисунок 3.28). Во-первых, необходимо проверить полученные партии полиэтилена, проведя визуальный входной контроль на чистоту и отсутствие неоднородных включений, также полимер должен иметь низкую влажность. Далее для полиэтилена определяется показатель текучести расплава в диапазоне температур от 180 до 200°C. В случае широкого диапазона изменения ПТР выполняется тестовый образец с битумом, с постепенным увеличением дозировки полиэтилена и контролем флуоресцентной микроскопией степени однородности. При достижении визуальной равномерности распределения полимерной фазы, выполняется исследование битум-полимерной смеси на эксплуатационные показатели. Вторым этапом является нанесение готовой полимерной смеси на основу из нетканого материала, нанесение минеральной обсыпки из защитной пленки для получения рулонного кровельного материала. Третьим этапом будет выдерживание готовой продукции в течении 24 часов на теплом складе при температуре не менее 20°C. Далее проводится выходной контроль для полученной партии материала.

В данной работе нами были определены критерии применимости вторичных полиэтиленов (сборных отходов полиэтилена высокого давления), для получения битум-полимерных композиций, пригодных для применения в качестве кровельных материалов. Также выявлены технологические особенности производства и применения таких материалов.

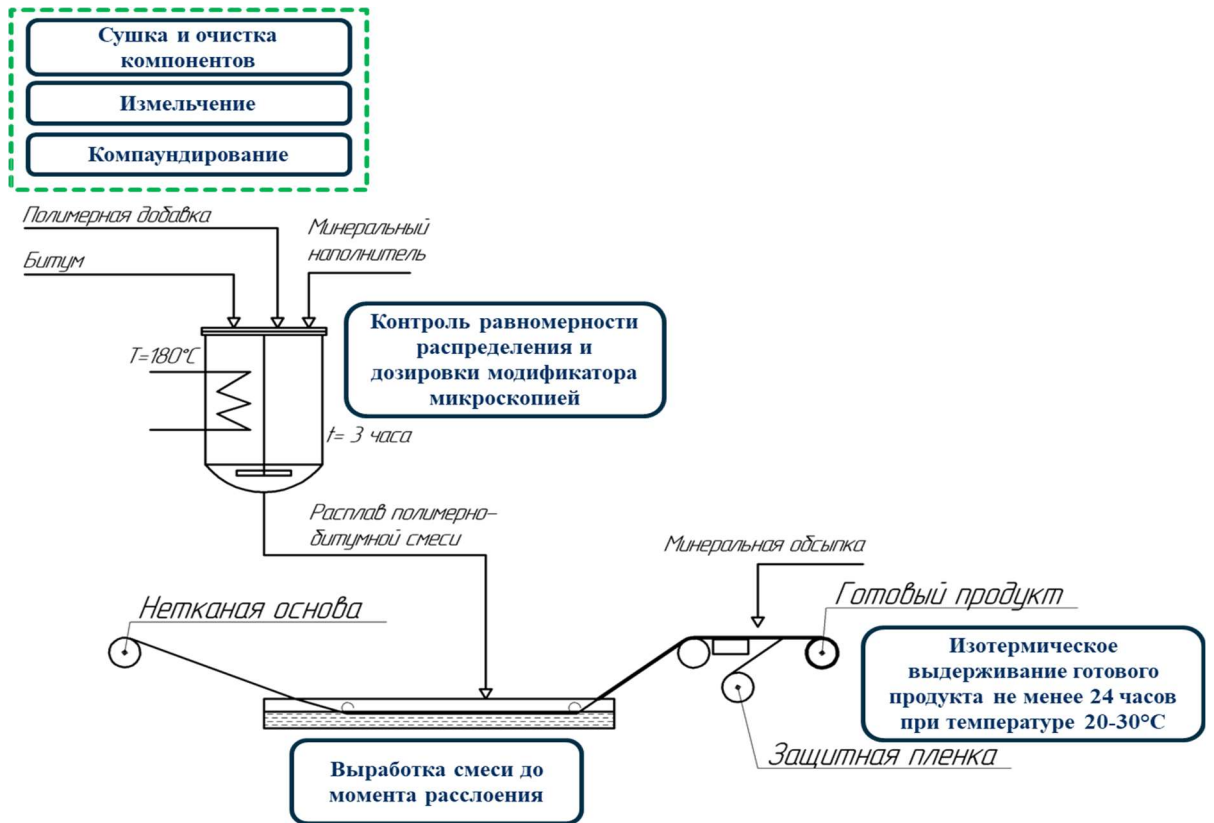


Рисунок 3.28 – Принципиальная схема производства кровельного материала с использованием полиэтиленового модификатора

Исходя из проведенных исследований определены оптимальные критерии производства битум полимерных композиций для кровельных материалов. Во-первых битум, который подвергается модификации должен обладать определенным соотношением групповых компонентов. Для лучшей совместимости необходимо чтобы совокупное содержание парафино-нафтеновых (включая твердые парафины) и ароматических углеводородов составляло не менее 50%.

Для получения стабильной системы на стадии получения модификатора необходимо собрать состав, путем компаундирования различных партий вторичного полиэтилена, с широким молекулярно-массовым распределением, который имеет температуры плавления в интервале от 105 до 130°C. и у которого показателя текучести расплава изменяется на более чем 10%, при достаточно узком изменении интервала температур испытания 180-200°C.

В третьих для получения оптимальных по свойствам и стабильности битум-полимерных смесей дозировку полиэтилена надо проводить в количестве от 4 до 7%, и время смешивания не менее 3 часов при температуре 180°C. Время горячего хранения перед нанесением на основу не должно превышать 8 часов, что является оптимальным, вследствие малой тоннажности вторичных полиэтиленов. Перед контрольными испытаниями и использованием полученные материалы должны быть выдержаны в условиях теплого склада (температура около 25°C) не

менее 24 часов, для стабилизации эксплуатационных характеристик. Контроль технологии может легко осуществляться с помощью метода флуоресцентной микроскопии с использованием нейросетевой модели, которая позволяет адекватно оценить микроструктуру битум полимерной композиции на всех этапах производства и обеспечить стабильное качество получаемых материалов и высокие эксплуатационные характеристики.

При этом если рассмотреть стоимость вторичной гранулы полиэтилена высокого давления и сравнить со стоимостью традиционных коммерческих модификаторов, то себестоимость продукта на основе вторичной гранулы будет значительно ниже (таблица 3.23).

Таблица 3.23 – Цены на вторичную гранулу полиэтилена, стирол-бутадиен-стирольного каучука и битума (БНК 40/180) в 2024 году

Компания производитель	Тип сырья	Стоимость, руб. за тонну	Норма расхода компонента в % на тонну БПМ	Стоимость компонента в тонне БПМ
ООО «Новая волна»	Вторичная гранула ПВД	78 000	6	4680
ООО «Рециклинг-Кубань»	Вторичная гранула ПВД	65 000	6	3900
УралВторПласт	Вторичная гранула ПВД	38 000	6	2280
ООО "Рециклен"	Вторичная гранула ПВД	58 000	6	3480
«СИБУР»	СБС	209 000	6	12540
ООО «НПК НИТХИМ»	СБС	220 000	6	13320
Разные производства	БНК 40/180	30 000	94	28200

Для расчета примерной себестоимости битум-полимерной композиции возьмем полученное нами оптимальное содержания полимерной добавки для битума, стоимость дополнительных материалов (минеральные добавки, полотно, защитная пленка), затраты на энергию и амортизацию оборудования учитывать не будем. В случае использования в качестве модификатора стирол-бутадиен-стирола в количестве 6% на тонну битума цена за тонну готовой битум-полимерной смеси составит порядка 40000 рублей, при применении вторичной гранулы полиэтилена стоимость битум-полимерной композиции составит около 32000 рублей за тонну. Данный расчет очень приближен, но уже только на материалах экономия составляет более 20%, учитывая, что большая часть производимого СБС-модификатора используется в дорожной отрасли или направляется на экспорт, поэтому в целом экономический эффект от использования вторичных материалов еще более значимый.

Спрос на рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы составляет порядка 950 млн. м²/год, для производства этого объема необходимо около 6 млн. т/год битум-полимерной

композиции. Использование в качестве модификатора до 7 % вторичного полимера позволит утилизировать до 420 тыс. тонн вторичного полиэтилена, при этом себестоимость производимой продукции снижается с 40000 до 32000 рублей что составляет 20%, а экономический эффект от снижения себестоимости при условии замены СБС на весь объем вторичного полиэтилена составит более 50 млрд. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность метода температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии для определения качественного соотношения групповых компонентов битума с целью подбора типа и дозировки модификатора.

Из сравнительного анализа термических эффектов на термограммах для битумов и их компонентов установлено, что процесс образования кристаллической фазы с большим разнообразием размеров кристаллов и степени дефектности протекает при совместной кристаллизации парафинов, парафино-нафтеновых углеводородов и молекул других групповых фракций, имеющих алкильные заместители, который стабилизируется минимум за 24 часа, когда большинство компонентов вступили в кристаллические структуры различной степени дефектности.

Установлено, что тип и соотношение участвующих в формировании таких структур компонентов зависит в том числе и от температуры выдерживания образца. Основной объем кристаллических структур разной степени дефектности формируется при 25°C, что в конечном итоге и определяет температуру выдерживания (хранения) в технологическом процессе производства битумных материалов.

Установлено, что на совместимость вторичных полимеров и битума оказывает влияние соотношение групповых компонентов битума, чем больше в битуме родственных полимеру парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными алкильными заместителями, тем большие концентрации полимера можно использовать с сохранением стабильности системы.

На основании данных, полученных методом флуоресцентной микроскопии битум-полимерной композиции, определена оптимальная критическая площадь полимер-обогащенной фазы, выше которой может наступать момент инверсии фаз, когда полимер, насыщенный молекулами компонентов битума, образует непрерывную структурную сетку, а также коэффициент равномерности распределения, численно характеризующий устойчивость системы.

Накопленные данные по микроструктуре могут использоваться в процессе производства битум-полимерной композиции, также могут в дальнейшем применяться для пополнения нейросетевой модели для определения оптимальной концентрации вторичного полиэтилена, учитывая особенности модификатора и базового битума, времени его контакта для получения устойчивых композиций с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Для обеспечения эксплуатационных характеристик готовый кровельный материал должен быть выдержан не менее 24 часов при температуре от 18 до 25°C.

Выявлены критерии применимости вторичных полиэтиленов к модификации битума. Вторичные полиэтилены с широким молекулярно-массовым распределением, которые в своем

составе имеют молекулы с различными температурами плавления в интервале от 105 до 130°C. могут применяться для получения кровельных материалов.

Применение в качестве модификатора вторичных полиэтиленов с дозировкой от 3 до 7% масс. позволяет утилизировать часть полиэтиленовых отходов, снижая тем самым экологическую нагрузку и себестоимость готовой продукции.

Полученные результаты рекомендуется применять как методический подход для разработки рецептур в процессе создания битум-полимерных композиций с использованием вторичных полиэтиленовых и других типов отходов. Дальнейший научный интерес заключается в подробном изучении механизмов взаимодействия компонентов битума и различных типов полимерных модификаторов, с использованием испытанного набора инструментальных методик. Практический интерес заключается в использовании метода программной оценки параметров однородности битум-полимерных смесей и предсказания их потребительских свойств в процессах производства кровельных материалов, с учетом внедрения новых сырьевых ресурсов таких как полимерные отходы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- СБС – стирол-бутадиен-стирольный каучук
АПП – атактический полипропилен
ТМДСК – температурно-модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия
БНД – битум нефтяной дорожный
БГ – быстрогустеющий
СГ – среднегустеющий
МГ – медленногустеющий
БН – битум нефтяной строительный
БНК – битум нефтяной кровельный
МЦА – моноциклоароматические углеводороды
БЦА – бициклоароматические углеводороды
ПЦА – полициклоароматические углеводороды
БПМ – битумно-полимерный материал
ФМ – флуоресцентная микроскопия
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
АСМ – атомно силовая микроскопия
СЭМ – электронная микроскопия
ПВД – полиэтилен высокого давления
ПНД – полиэтилен низкого давления
ПЭТ – полиэтилентерефталат
ПП – полипропилен
ПУ – полиуретан
АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол
СЭБС – стирол-этилен-бутилен стирольный каучук
ЭВА – этиленвинилацетат
ИК – инфракрасные
ТМА – термомеханический анализ
ДМА – динамический механический анализ
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ПТР – показатель текучести расплава
ПЭ – полиэтилен
НТПЭ – низкотемпературный полиэтилен

ПКПЭ – поликристаллический полиэтилен

ВТПЭ – высокотемпературный полиэтилен

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кемалов, Р.А. Производство окисленных битумов / А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева. —Казань: Казанский государственный технологический университет, 2009. —96 с.
2. Воробьев, А.Е. Современное производство битума. Технологии и оборудование / К.А. Воробьев, Х. Тчаро. —Москва: «Издательские решения», 2018. —250 с.
3. Беляев, К.В. Производство, транспортирование и применение вяжущих в строительстве / В.С. Серебрянников. — Омск: СибАДИ, 2015. — 98 с.
4. Поконова, Ю.В. Химия нефти / А.А. Гайле, В.Г. Спиркин, Я.Б. Чертков, Р.З. Фахрутдинов, Р.З. Сафиева, В.В. Тахистов, И.Ю. Батуева; ред. Сюняев З.И. —Ленинград: Химия, 1984. —343 с.
5. Peramanu, S. Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold Lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions / В.В. Pruden, P. Rahimi // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. —1999. —V. 38, N. 8. — P. 3121–3130.
6. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. —Москва: Экономико-консультационный центр “ЭКОН,” 2008. —118 с.
7. Гохман Л.М. Комплексные органические вяжущие материалы на основе блоксополимеров типа СБС. —Москва: Экон-Информ, 2004. —584 с.
8. Печеный, Б.Г. Битумы и битумные композиции. —Ленинград: Химия, 1990. —256 с.
9. Bissada, K.K. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) / J. Tan, E. Szymczyk, M. Darnell, M. Mei, J. Zhou // *Organic Geochemistry*. —2016. —V. 95. — P. 21–28.
10. Bissada, K.K. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part II: Efficient separation and quantification of normal-paraffins iso-paraffins and naphthenes (PIN) / J. Tan, E. Szymczyk, M. Darnell, M. Mei // *Fuel*. —2016. —V. 173. — P. 217–221.
11. Sirota, E.B. Physical behavior of asphaltenes / M.Y. Lin // *Energy and Fuels*. —2007. —V. 21, N. 5. — P. 2809–2815.
12. Durand, E. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation / M. Clemancey, J.M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A.A. Quoineaud // *Energy and Fuels*. — 2010. — V. 24, N 2. — P. 1051–1062.
13. Rahmani, N.H.G. Fractal structure of asphaltene aggregates / T. Dabros, J.H. Masliyah // *Journal of Colloid and Interface Science*. —2005. —V. 285, N. 2. — P. 599–608.
14. Stachowiak, C. Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils / J.R. Vigiúé, J.P.E. Grolier, M. Rogalski // *Langmuir*. —2005. —V. 21, N. 11. — P. 4824–4829.

15. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fifth Edition. — CRC Press, 2014. — 942 p.
16. Calemma, V. Characterization of asphaltene molecular structure / R. Rausa, P. D'Antona, L. Montanari // *Energy and Fuels*. —1998. —V. 12, N. 2. — P. 422–428.
17. Alboudwarej, H. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques / J. Beck, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton, K. Akbarzadeh // *Energy and Fuels*. —2002. —V. 16, N. 2. — P. 462–469.
18. Andreatta, G. Nanoaggregates and structure-Function relations in asphaltene / C.C. Goncalves, G. Buffin, N. Bostrom, C.M. Quintella, F. Arteaga-Larios, E. Pérez, O.C. Mullins // *Energy and Fuels*. —2005. —V. 19, N. 4. — P. 1282–1289.
19. Merino-Garcia, D. Thermodynamic characterization of asphaltene-resin interaction by microcalorimetry / S.I. Andersen // *Langmuir*. —2004. —V. 20, N. 11. — P. 4559–4565.
20. Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // *Advances in Colloid and Interface Science*. —2009. —V. 145, N. 1–2. — P. 42–82.
21. Andersen, S.I. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum / J.G. Speight // *Petroleum Science and Technology*. —2001. —V. 19, N. 1–2. — P. 1–34.
22. Islas-Flores, C.A. Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography / E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana // *Fuel*. —2006. —V. 85, N. 12–13. — P. 1842–1850.
23. Pereira, J.C. Resins: The molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltene / I. López, R. Salas, F. Silva, C. Fernández, C. Urbina, J.C. López // *Energy and Fuels*. — 2007. —V. 21, N. 3. — P. 1317–1321.
24. Christy, A.A. Structural features of resins, asphaltene and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy / B. Dahl, O.M. Kvalheim // *Fuel*. —1989. —V. 68, N. 4. — P. 430–435.
25. Lima, F.C.D.A. From Single Asphaltene and Resins to Nanoaggregates: A Computational Study / R.D.S. Alvim, C.R. Miranda // *Energy and Fuels*. —2017. —V. 31, N. 11. — P. 11743–11754.
26. Wiehe, I.A. Asphaltene, resins, and other petroleum macromolecules / K.S. Liang // *Fluid Phase Equilibria*. —1996. —V. 117, N. 1–2 pt 2. — P. 201–210.
27. Masson, J.F. Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection / T. Price, P. Collins // *Energy and Fuels*. —2001. —V. 15, N. 4. — P. 955–960.
28. Wu, C.H. Measurement of wax deposition in paraffin solutions / K.S. Wang, P.J. Shuler, Y. Tang, J.L. Creek, R.M. Carlson, S. Cheung // *AIChE Journal*. —2002. —V. 48, N. 9. — P. 2107–2110.
29. Rehan, M. Determination of wax content in crude oil / A.S. Nizami, O. Taylan, B.O. Al-Sasi, A. Demirbas // *Petroleum Science and Technology*. —2016. —V. 34, N. 9. — P. 799–804.

30. Hofko, B. Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen / L. Eberhardsteiner, J. Füssl, H. Grothe, F. Handle, M. Hospodka, D. Grosseegger, S.N. Nahar, A.J.M. Schmets, et al. // *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. —2016. —V. 49, N. 3. — P. 829–841.
31. Fischer, H.R. A study of the influence of the microstructure of one type of bitumen grade on the performance as a binder / S.D. Mookhoek // *Construction and Building Materials*. —2016. —V. 117. — P. 1–7.
32. Pfeiffer, J.P. Asphaltic bitumen as colloid system / R.N.J. Saal // *Journal of Physical Chemistry*. —1940. —V. 44, N. 2. — P. 139–149.
33. Sedghi, M. Role of resins on asphaltene stability / L. Goual // *Energy and Fuels*. — 2010. — V. 24, N 4. —P. 2275–2280.
34. Туманян, Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. — Москва: Издательство “Техника,” 2000. —336 с.
35. Колбановская А.С., М.В.В. Дорожные битумы. — Москва: Транспорт, 1973. — 264 с.
36. Masson, J.F. Time-dependent microstructure of bitumen and its fractions by modulated differential scanning calorimetry / G.M. Polomark, P. Collins // *Energy & Fuels*. —2002. —V. 16, N. 2. — P. 470–476.
37. Masson, J.F. Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry / G.M. Polomark // *Thermochimica Acta*. —2001. —V. 374, N. 2. — P. 105–114.
38. Petersen, J.C. Binder Characterization and Evaluation. Volume 1. No SHRP-A-367 / R.E. Robertson, J.F. Branthaver, P.M. Harnsberger, J.J. Duvall, S.S. Kim, D. a Anderson, D.W. Christiansen, H.U. Bahia. — 1994. — 161 p.
39. Dai, J. Influence of Resins on Crystallization and Gelation of Waxy Oils / J. Zhang, C. Chen // *Energy and Fuels*. —2019. —V. 33, N. 1. — P. 185–196.
40. Chen, C. Influence of Wax Precipitation on the Impedance Spectroscopy of Waxy Oils / J. Zhang, C. Ma, H. Liang, M. Qing, Y. Xie, Q. Huang, S. Han, H. Li // *Energy and Fuels*. —2019. —V. 33, N. 10. — P. 9767–9778.
41. Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. — Techniques, 2005. — 1–907 p.
42. Lafdi, K. Mechanism of anisotropy occurrence in a pitch precursor of carbon fibres: Part III-Hot stage microscopy of pitch B and C / S. Bonnamy, A. Oberlin // *Carbon*. —1991. —V. 29, N. 7. — P. 857–864.
43. Hurt, R.H. Thermodynamics of carbonaceous mesophase / Y. Hu // *Carbon*. —1999. —V. 37, N. 2. — P. 281–292.
44. Redelius, P. Relation between bitumen chemistry and performance / H. Soenen // *Fuel*. —2015. —V. 140. — P. 34–43.

45. 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 / A. Schaur, S.H. Unterberger // *Materials*. —2021. —V. 14, N. 5. — P. 1–14.
46. Mostowfi, F. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation / K. Indo, O.C. Mullins, R. McFarlane // *Energy and Fuels*. —2009. —V. 23, N. 3. — P. 1194–1200.
47. Polacco, G. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts / J. Stastna, D. Biondi, L. Zanzotto // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. —2006. —V. 11, N. 4. — P. 230–245.
48. Polacco, G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna // *Advances in Colloid and Interface Science*. —2015. —V. 224. — P. 72–112.
49. Larsen, D.O. Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing / J.L. Alessandrini, A. Bosch, M.S. Cortizo // *Construction and Building Materials*. —2009. —V. 23, N. 8. — P. 2769–2774.
50. Lu, X. Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens / U. Isacson // *Fuel*. —1998. —V. 77, N. 9–10. — P. 961–972.
51. Rajan, N.K. Influence of asphaltenes on the rheological properties of blended paving asphalts / V. Selvavathi, B. Sairam, J.M. Krishnan // *Petroleum Science and Technology*. —2010. —V. 28, N. 4. — P. 331–350.
52. Пат. US07825141 editor & translator. Bitumen-polymer mixtures and a process for their preparation / Mancini Giuseppe.
53. Пат. US09389785 editor & translator. Method for preparation of stable bitumen polymer compositions / B.J.R. Kelly Kevin P.
54. Redelius, P. Bitumen solubility model using hansen solubility parameter // *Energy and Fuels*. —2004. —V. 18, N. 4. — P. 1087–1092.
55. Giuliani, F. Effects of polymer modification on the fuel resistance of asphalt binders / F. Merusi, S. Filippi, D. Biondi, M.L. Finocchiaro, G. Polacco // *Fuel*. —2009. —V. 88, N. 9. — P. 1539–1546.
56. Srivastava, S.P.P. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes-A review / J. Handoo, K.M.M. Agrawal, G.C.C. Joshi // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. —1993. —V. 54, N. 6. — P. 639–670.
57. Joonaki, E. Effects of Waxes and the Related Chemicals on Asphaltene Aggregation and Deposition Phenomena: Experimental and Modeling Studies / A. Hassanpouryouzband, R. Burgass, A. Hase, B. Tohidi // *ACS Omega*. —2020. —V. 5, N. 13. — P. 7124–7134.

58. Ширкунов, А.С. Изучение влияния состава нефтяной основы на свойства дорожных полимербитумных вяжущих / В.Г. Рябов, А.С. Дегтянников, М.Ю. Карманова // Вестник пермского государственного технического университета. — 2009. — Т. 9. — С. 154–161.
59. Ширкунов, А.С. Улучшение экологической обстановки при производстве битумов компаундированием окисленных и остаточных нефтепродуктов / В.Г. Рябов, А.Н. Нечаев, М.Б. Ходяшев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. — 2008. — Т. 5, № 71. — С. 109–113.
60. Пустынников, А.Ю. Получение компаундированных битумов улучшенного качества / В.Г. Рябов, Д.Т. Калимуллин, А.Н. Нечаев, Я.А. Тресков // Химия и технология топлив и масел. — 2006. — Т. 3 № 535. — С. 26–28.
61. Carbognani, L. Solvent swelling of petroleum asphaltenes / E. Rogel // Energy and Fuels. — 2002. — V. 16, N. 6. — P. 1348–1358.
62. Zhu, J. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / B. Birgisson, N. Kringos // European Polymer Journal. — 2014. — V. 54, N. 1. — P. 18–38.
63. Fischer, H.R. Relation of chemical composition to asphalt microstructure - Details and properties of micro-structures in bitumen as seen by thermal and friction force microscopy and by scanning near-field optical microscopy / A. Cernescu // Fuel. — 2015. — V. 153. — P. 628–633.
64. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition. — CRC Press, 2014. — 942 p.
65. Guern, M. Le Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging / E. Chailleux, F. Farcas, S. Dreessen, I. Mabile // Fuel. — 2010. — V. 89, N. 11. — P. 3330–3339.
66. Planche, J.P. Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology / P.M. Claudy, J.M. Létoffé, D. Martin // Thermochimica Acta. — 1998. — V. 324, N. 1–2. — P. 223–227.
67. Wunderlich, B. A classification of molecules, phases, and transitions as recognized by thermal analysis // Thermochimica Acta. — 1999. — V. 340. — P. 37–52.
68. Okazaki, I. Reversible melting in polymer crystals detected by temperature-modulated differential scanning calorimetry / B. Wunderlich // Macromolecules. — 1997. — V. 30, N. 6. — P. 1758–1764.
69. Handle, F. The bitumen microstructure: a fluorescent approach / J. Füssl, S. Neudl, D. Grossegger, L. Eberhardsteiner, B. Hofko, M. Hospodka, R. Blab, H. Grothe // Materials and Structures/Materiaux et Constructions. — 2016. — V. 49, N. 1–2. — P. 167–180.
70. Saroufim, E. A simple interpretation of the effect of the polymer type on the properties of PMBs for road paving applications / C. Celauro, M.C. Mistretta // Construction and Building Materials. — 2018. — V. 158. — P. 114–123.

71. Ahmedzade, P. Irradiated Recycled High Density Polyethylene Usage as a Modifier for Bitumen / T. Günay, O. Grigoryeva, O. Starostenko // *Journal of Materials in Civil Engineering*. —2017. —V. 29, N. 3. — P. 04016233.
72. Lu, X. Modification of road bitumens with thermoplastic polymers / U. Isacsson // *Polymer Testing*. —2000. —V. 20, N. 1. — P. 77–86.
73. Masson, J.F. Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends / G. Polomark, P. Collins // *Thermochimica Acta*. —2005. —V. 436, N. 1–2. — P. 96–100.
74. Masson, J.F. Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends / P. Collins, G. Robertson, J.R. Woods, J. Margeson // *Energy and Fuels*. —2003. —V. 17, N. 3. — P. 714–724.
75. Wloczyński, P. Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumen-styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system / A. Vidal, E. Papirer, P. Gauvin // *Journal of Applied Polymer Science*. —1997. —V. 65, N. 8. — P. 1595–1607.
76. Vargas, M.A. Asphalt/polyethylene blends: Rheological properties, microstructure and viscosity modeling / M.A. Vargas, A. Sánchez-Sólis, O. Manero // *Construction and Building Materials*. —2013. —V. 45. — P. 243–250.
77. Toda, A. Kinetics of irreversible melting of polyethylene crystals revealed by temperature modulated DSC / C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama // *Thermochimica Acta*. —1998. —V. 324, N. 1–2. — P. 95–107.
78. González, O. Bitumen/polyethylene blends: Using m-LLDPEs to improve stability and viscoelastic properties / M.E. Muñoz, A. Santamaría // *Rheologica Acta*. —2006. —V. 45, N. 5. — P. 603–610.
79. Gaur, U. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. II. Polyethylene / B. Wunderlich // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. —1981. —V. 10, N. 1. — P. 119–152.
80. Shakhnazarli, R.Z. Polymer – Bitumen Compounds with Crumb Rubber, Secondary Polyethylene, and Polyamide Fiber Waste / N.Y. Ishchenko, K.G. Nazaraliev, B.A. Mamedov, A.M. Guliev // 2009. —V. 82, N. 7. — P. 1310–1313.
81. Hussein, I.A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low-density polyethylene // *Polymer Degradation and Stability*. —2007. —V. 92, N. 11. — P. 2026–2032.
82. Cuadri, A.A. Formulation and processing of recycled-low-density-polyethylene-modified bitumen emulsions for reduced-temperature asphalt technologies / C. Roman, M. García-Morales, F. Guisado, E. Moreno, P. Partal // *Chemical Engineering Science*. —2016. —V. 156. — P. 197–205.

83. Kumar, P. Strength characteristics of polymer modified mixes / S. Chandra, S. Bose // *International Journal of Pavement Engineering*. —2006. —V. 7, N. 1. — P. 63–71.
84. Zaikin, A. Kinetic aspects of concentration of solid nanoparticles at the interface in polystyrene–polyethylene mixtures / A. Ahmetov, T. Centovskij, E. Kraus // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2020. —V. 137, N. 16. — P. 48585.
85. Volfson, S.I. Effect of the Technological Additives on the Properties of Recycled Polyolefins / L.Y. Zakirova, Y.S. Karaseva, A.I. Nigmatullin // *Key Engineering Materials*. —2019. —V. 816. — P. 90–95.
86. Rokicka, J. Multiblock Elastomers TPEAA and TPEEA: Physical Structure and Properties / K. Wilpiszewska, J. Janik, B. Schmidt, A. Nikiforov, S. Volfson // *Materials*. —2021. —V. 14, N. 24. — P. 7720.
87. Al-Salem, S.M. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW) / A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta // *Journal of Environmental Management*. — 2017. — V. 197, N 1408. —P. 177–198.
88. Zutshi, A. An international review of environmental initiatives in the construction sector / A. Creed // *Journal of Cleaner Production*. —2015. —V. 98. — P. 92–106.
89. Jambeck, J.R. Entradas de residuos plásticos desde la tierra al océano / R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law // *Ciencia*. —2015. —V. 347, N. 6223. — P. 768–771.
90. Vasudevan, R. A technique to dispose waste plastics in an ecofriendly way - Application in construction of flexible pavements / A. Ramalinga Chandra Sekar, B. Sundarakannan, R. Velkennedy // *Construction and Building Materials*. —2012. —V. 28, N. 1. — P. 311–320.
91. Salas, M.Á. Introduction of recycled polyurethane foam in mastic asphalt / H. Pérez-Acebo // *Gradjevinar*. —2018. —V. 70, N. 5. — P. 403–412.
92. Mohd Hasan, M.R. Review of sustainability, pretreatment, and engineering considerations of asphalt modifiers from the industrial solid wastes / J.W. Chew, A. Jamshidi, X. Yang, M.O. Hamzah // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. —2019. —V. 6, N. 3. — P. 209–244.
93. Razali, M.N. Modification of bitumen using polyacrylic wig waste / M.A.A. Aziz, N.F.M. Jamin, N.A.M. Salehan // *AIP Conference Proceedings*. —2018. —V. 1930.
94. Mohd Hasan, M.R. A simple treatment of electronic-waste plastics to produce asphalt binder additives with improved properties / B. Colbert, Z. You, A. Jamshidi, P.A. Heiden, M.O. Hamzah // *Construction and Building Materials*. —2016. —V. 110. — P. 79–88.

95. Padhan, R.K. Preparation and evaluation of waste PET derived polyurethane polymer modified bitumen through in situ polymerization reaction / A.A. Gupta // *Construction and Building Materials*. — 2018. —V. 158. — P. 337–345.
96. Padhan, R.K. Rheological evaluation of bitumen modified using antistripping additives synthesised from waste polyethylene terephthalate (PET) / C. Mohanta, A. Sreeram, A. Gupta // *International Journal of Pavement Engineering*. —2020. —V. 21, N. 9. — P. 1083–1091.
97. Leng, Z. Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt / R.K. Padhan, A. Sreeram // *Journal of Cleaner Production*. —2018. —V. 180. — P. 682–688.
98. Leng, Z. Value-added application of waste PET based additives in bituminous mixtures containing high percentage of reclaimed asphalt pavement (RAP) / A. Sreeram, R.K. Padhan, Z. Tan // *Journal of Cleaner Production*. —2018. —V. 196. — P. 615–625.
99. Ahmedzade, P. Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene / A. Fainleib, T. Günay, O. Grygoryeva // *Construction and Building Materials*. —2014. —V. 69. — P. 1–9.
100. Ahmedzade, P. Effect of gamma-irradiated recycled low-density polyethylene on the high- and low-temperature properties of bitumen / A. Fainleib, T. Günay, O. Starostenko, T. Kovalinska // *International Journal of Polymer Science*. —2013. —V. 2013.
101. Swamy, A.K. Effect of HDPEH polymer on viscoelastic properties of SBS modified asphalt / U.D. Rongali, P.K. Jain // *Construction and Building Materials*. —2017. —V. 136. — P. 230–236.
102. Behnood, A. Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders / M. Modiri Gharehveran // *European Polymer Journal*. —2019. —V. 112, N. September 2018. — P. 766–791.
103. Behnood, A. Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA) / J. Olek // *Construction and Building Materials*. —2017. —V. 151. — P. 464–478.
104. Vargas, C. Systematic literature review, meta-analysis and artificial neural network modelling of plastic waste addition to bitumen / A. El Hanandeh // *Journal of Cleaner Production*. —2021. —V. 280. — P. 124369.
105. Fang, C. Comparative study of asphalts modified by packaging waste EPS and waste PE / J. Hu, S. Zhou, H. Wang, M. Zhang, Y. Zhang // *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. —2011. — V. 50, N. 2. — P. 220–224.
106. Yang, F. Performance of the heavy fraction of pyrolysis oil derived from waste printed circuit boards in modifying asphalt / S. Sun, S. Zhong, S. Li, Y. Wang, J. Wu // *Journal of Environmental Management*. — 2013. — V. 126. —P. 1–6.

107. Jan, H. Performance Evaluation of Hot Mix Asphalt Concrete by Using Polymeric Waste Polyethylene / M.Y. Aman, M. Tawab, K. Ali, B. Ali // *EAI/Springer Innovations in Communication and Computing*. —2018. — P. 91–99.
108. Karmakar, S. Effect of Waste Plastic and Waste Tires Ash on Mechanical Behavior of Bitumen / T.K. Roy // *Journal of Materials in Civil Engineering*. —2016. —V. 28, N. 6. — P. 1–9.
109. Zhang, M. Effect of components on the performance of asphalt modified by waste packaging polyethylene / C. Fang, S. Zhou, Y. Cheng, R. Yu, S. Liu, X. Liu, J. Su // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. —2016. —V. 31, N. 4. — P. 931–936.
110. Brasileiro, L. Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: A review / F. Moreno-Navarro, R. Tauste-Martínez, J. Matos, M. del C. Rubio-Gámez // *Sustainability (Switzerland)*. —2019. —V. 11, N. 3. — P. 1–20.
111. Nouali, M. Plastic bag waste modified bitumen a possible solution to the Algerian road pavements / Z. Derriche, E. Ghorbel, L. Chuanqiang // *Road Materials and Pavement Design*. —2020. —V. 21, N. 6. — P. 1713–1725.
112. Fu, H. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer / L. Xie, D. Dou, L. Li, M. Yu, S. Yao // *Construction and Building Materials*. —2007. —V. 21, N. 7. — P. 1528–1533.
113. Fang, C. Preparation process to affect stability in waste polyethylene-modified bitumen / P. Liu, R. Yu, X. Liu // *Construction and Building Materials*. —2014. —V. 54. — P. 320–325.
114. Kalantar, Z.N. A review of using waste and virgin polymer in pavement / M.R. Karim, A. Mahrez // *Construction and Building Materials*. —2012. —V. 33. — P. 55–62.
115. Costa, L.M.B. Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement / H.M.R.D. Silva, J.R.M. Oliveira, S.R.M. Fernandes // *International Journal of Pavement Research and Technology*. —2013. —V. 6, N. 4. — P. 457–464.
116. Ameri, M. Performance properties of devulcanized waste PET modified asphalt mixtures / D. Nasr // *Petroleum Science and Technology*. —2017. —V. 35, N. 1. — P. 99–104.
117. Fuentes-Audén, C. Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen / J.A. Sandoval, A. Jerez, F.J. Navarro, F.J. Martínez-Boza, P. Partal, C. Gallegos // *Polymer Testing*. —2008. —V. 27, N. 8. — P. 1005–1012.
118. Kök, B.V. Neural network modeling of SBS modified bitumen produced with different methods / M. Yilmaz, M. Çakiroglu, N. Kuloglu, A. Sengür // *Fuel*. —2013. —V. 106. — P. 265–270.
119. Golzar, K. Statistical investigation on physical–mechanical properties of base and polymer modified bitumen using Artificial Neural Network / A. Jalali-Arani, M. Nematollahi // *Construction and Building Materials*. —2012. —V. 37. — P. 822–831.

120. Hasheminejad, N. Utilizing deep learning and advanced image processing techniques to investigate the microstructure of a waxy bitumen / G. Pipintakos, C. Vuye, T. De Kerf, T. Ghalandari, J. Blom, W. Van den bergh // *Construction and Building Materials*. —2021. —V. 313.
121. Ma, X. Investigation of changing SARA and fatigue properties of asphalt bitumen under ageing and analysis of their relation based upon the BP neural network / X. Ma, Z. Wang, S. Song, Y. Sheng // *Construction and Building Materials*. —2023. —V. 394. — P. 132163.
122. Salehi, S. Prediction of rheological properties and ageing performance of recycled plastic modified bitumen using Machine learning models / M. Arashpour, E. Mohammadi Golafshani, J. Kodikara // *Construction and Building Materials*. —2023. —V. 401. — P. 132728.
123. Bava, Y.B. Elucidation of the Average Molecular Structure of Argentinian Asphaltenes / M. Geronés, D. Buceta, D. De La Iglesia Rodríguez, M.A. López-Quintela, M.F. Erben // *Energy and Fuels*. —2019. —V. 33, N. 4. — P. 2950–2960.
124. Sharma, B.K. Structural characterization of asphaltenes and ethyl acetate insoluble fractions of petroleum vacuum residues / C.D. Sharma, O.S. Tyagi, S.D. Bhagat, S.Z. Erhan // *Petroleum Science and Technology*. —2007. —V. 25, N. 1–2. — P. 121–139.
125. Hou, X. Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials / S. Lv, Z. Chen, F. Xiao // *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*. —Elsevier B.V., 2018. — V. 121 — P. 304–316.
126. Permanyer, A. Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy / C. Rebufa, J. Kister // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. —2007. —V. 58, N. 3–4. — P. 464–471.
127. Yen, T.F. A study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by infrared spectroscopy / W.H. Wu, G. V. Chilingar. —1984. — 203–235 p.
128. Mullins, O.C. The modified yen model // *Energy and Fuels*. —2010. —V. 24, N. 4. — P. 2179–2207.
129. Ganeeva, Y.M. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems / T.N. Yusupova, G. V Romanov // *Russian Chemical Reviews*. —2011. —V. 80, N. 10. — P. 993–1008.
130. Orea, M. Retention of Alkane Compounds on Asphaltenes. Insights about the Nature of Asphaltene-Alkane Interactions / M.A. Ranaudo, P. Lugo, L. López // *Energy and Fuels*. —2016. —V. 30, N. 10. — P. 8098–8113.
131. Law, J.C. Catalogue of Plausible Molecular Models for the Molecular Dynamics of Asphaltenes and Resins Obtained from Quantitative Molecular Representation / T.F. Headen, G. Jiménez-Serratos, E.S. Boek, J. Murgich, E.A. Müller // *Energy and Fuels*. —2019. —V. 33, N. 10. — P. 9779–9795.

132. Ghosh, A.K. Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies / P. Chaudhuri, B. Kumar, S.S. Panja // *Fuel*. —2016. —V. 185. — P. 541–554.
133. Yarranton, H.W. Effect of resins on asphaltene self-association and solubility / W.A. Fox, W.Y. Svrcek // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. —2007. —V. 85, N. 5. — P. 635–642.
134. Lu, X. Compositional and structural characterization of waxes isolated from bitumens / P. Redelius // *Energy and Fuels*. — 2006. — V. 20, N 2. —P. 653–660.
135. Gilbert, E.P. The stability of binary alkane blends // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 1999. —V. 1, N. 7. — P. 1517–1529.
136. Guo, X. Crystallization of Long-Chain n-Paraffins from Solutions and Melts As Observed by Differential Scanning Calorimetry / B.A. Pethica, J.S. Huang, R.K. Prud'homme // *Macromolecules*. — 2004. —V. 37, N. 15. — P. 5638–5645.
137. Briard, A.J. Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallisation of multi-alkane model mixtures similar to petroleum cuts / M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, J.C. Moise, M. Dirand // *Fuel*. —2006. —V. 85, N. 5–6. — P. 764–777.
138. Masson, J.F. Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils / G.M. Polomark, S. Bundalo-Perc, P. Collins // *Thermochimica Acta*. —2006. —V. 440, N. 2. — P. 132–140.
139. Hammami, A. Cloud points: Can we measure or model them? / J. Ratulowski, J.A.P. Coutinho // *SPE Reprint Series*. —2004. —V. 21, N. 58. — P. 144–154.
140. Frolov, I.N. Role of paraffinic hydrocarbons in the formation of the dispersed structure of petroleum asphalt / A.A. Firsin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. —2016. —V. 52, N. 5. — P. 600–605.
141. Wunderlich, B. Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. —2003. —V. 28, N. 3. — P. 383–450.
142. Фролов, И.Н. Интерпретация термических эффектов при исследовании битумов методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, Е.С. Охотникова, А.А. Фирсин // *Нефтехимия*. —2018. —Т. 58, № 4. — С. 384–390.
143. Kriz, P. Glass Transition and Phase Stability in Asphalt Binders / J. Stastna, L. Zanzotto // *Road Materials and Pavement Design*. —2008. —V. 9, N. sup1. — P. 37–65.
144. Frolov, I.N. Cold crystallization event on DSC heating curves of bitumen / E.S. Okhotnikova, M.A. Ziganshin, A.A. Firsin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. —2022. —V. 147, N. 8. — P. 5269–5278.
145. Фролов, И.Н. Релаксационные и фазовые переходы при формировании структуры нефтяных битумов по данным модулированной ДСК / Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, Е.С. Охотникова, А.А. Фирсин // *Вестник технологического университета*. — 2016. — Т. 19№ 5. —С. 67–72.

146. Фролов, И.Н. Особенности идентификации низкотемпературных термических эффектов на ДСК термограммах битумов / Н.Ю. Башкирцева, М.А. Зиганшин, А.А. Фирсин // Вестник технологического университета. — 2016. — Т. 19№ 18. —С. 58–61.
147. Фролов, И.Н. Стерическое твердение и структурирование парафиновых углеводородов в битуме / Н.Ю. Башкирцева, Т.Н. Юсупова, А.А. Фирсин // Технологии нефти и газа. — 2016. — Т. 6, № 107. —С. 17–22.
148. Rogel, E. Asphaltene stability in crude oils and petroleum materials by solubility profile analysis / C. Ovalles, M. Moir // Energy and Fuels. —2010. —V. 24, N. 8. — P. 4369–4374.
149. Rogel, E. Theoretical estimation of the solubility parameter distributions of asphaltenes, resins, and oils from crude oils and related materials // Energy and Fuels. —1997. —V. 11, N. 4. — P. 920–925.
150. Redelius, P.G. The structure of asphaltenes in bitumen // Road Materials and Pavement Design. —2006. —V. 7, N. January 2015. — P. 143–162.
151. Sirota, E.B. Physical structure of asphaltenes // Energy and Fuels. — 2005. — V. 19, N 4. —P. 1290–1296.
152. Frolov, I.N. Features of colloidal disperse structure formation in petroleum bitumen / T.N. Yusupova, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, A.A. Firsin // Colloid Journal. —2016. —V. 78, N. 5. — P. 712–716.
153. Frolov, I.N. The study of bitumen by differential scanning calorimetry: The interpretation of thermal effects / E.S. Okhotnikova, M.A. Ziganshin, T.N. Yusupova, A.A. Firsin // Petroleum Science and Technology. —2019. —V. 37, N. 4. — P. 417–424.
154. Alimohammadi, S. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips / S. Zendejboudi, L. James // Fuel. —2019. —V. 252, N. — P. 753–791.
155. Okhotnikova, E.S. Interpretation of Thermal Effects in Differential Scanning Calorimetry Study of Asphalts / M.A. Ziganshin, A.A. Firsin, I.N. Frolov, T.N. Yusupova // Petroleum Chemistry. —2018. —V. 58, N. 8. — P. 593–598.
156. Фролов, И.Н. Интерпретация эндотермических эффектов на ДСК термограммах битумов / Н.Ю. Башкирцева, М.А. Зиганшин, А.А. Фирсин // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2017. — № 6. —С. 13–17.
157. Фролов, И.Н. Интерпретация термических эффектов при исследовании битумов методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, Е.С. Охотникова, А.А. Фирсин // Нефтехимия. — 2018. — Т. 58, № 4. —С. 384–390.
158. Frolov, I.N. Features of colloidal disperse structure formation in petroleum bitumen / T.N. Yusupova, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, A.A. Firsin // Colloid Journal. —2016. —V. 78, N. 5. — P. 712–716.

159. Фролов, И.Н. Термодинамические и термокинетические процессы формирования дисперсной структуры битума / Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, А.А. Фирсин // Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт. — 2017. — Т. 1. — С. 6–10.
160. Frolov, I.N. Formation of phase composition of petroleum bitumen according to data of temperature modulated differential scanning calorimetry / T.N. Yusupova, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, A.A. Firsin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2018. — V. 131, N. 1. — P. 555–560.
161. Okhotnikova, E.S. Plastic properties and structure of bitumen modified by recycled polyethylene / Y.M. Ganeeva, I.N. Frolov, T.N. Yusupova, A.A. Firsin // *Petroleum Science and Technology*. — 2018. — V. 36, N. 5. — P. 356–360.
162. Okhotnikova, E.S. Rheological behavior of recycled polyethylene modified bitumens / I.N. Frolov, Yu.M. Ganeeva, A.A. Firsin, T.N. Yusupova // *Petroleum Science and Technology*. — 2019. — V. 37, N. 10. — P. 1136–1142.
163. Okhotnikova, E.S. Assessing the structure of recycled polyethylene-modified bitumen using the calorimetry method / Y.M. Ganeeva, I.N. Frolov, A.A. Firsin, T.N. Yusupova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2019. — V. 138, N. 2. — P. 1243–1249.
164. Handle, F. The bitumen microstructure: a fluorescent approach / J. Füssl, S. Neudl, D. Grosseegger, L. Eberhardsteiner, B. Hofko, M. Hospodka, R. Blab, H. Grothe // *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*. — 2016. — V. 49, N. 1–2. — P. 167–180.
165. Mturi, G. A microstructural insight of modified bitumen using epi-fluorescence microscopy / K. Mogonedi, H. Marais, R. Ntombela
166. Kou, C. Protocol for the morphology analysis of SBS polymer modified bitumen images obtained by using fluorescent microscopy / P. Xiao, A. Kang, P. Mikhailenko, H. Baaj, Z. Wu // *International Journal of Pavement Engineering*. — 2019. — V. 20, N. 5. — P. 585–591.
167. Xiao, Y. Micro-morphologies of SBS modifier at mortar transition zone in asphalt mixture with thin sections and fluorescence analysis / M. Yunusa, B. Yan, X. Zhang, X. Chang // *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*. — 2021. — V. 2, N. 1.
168. Larsen, D.O. Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing / J.L. Alessandrini, A. Bosch, M.S. Cortizo // *Construction and Building Materials*. — 2009. — V. 23, N. 8. — P. 2769–2774.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт о внедрении методики.

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «ТЭПС»

И.Н. Фролов

11 июня 2018



АКТ ПРИНЯТИЯ К ВНЕДРЕНИЮ

Методики программной оценки флуоресцентных изображений битум-полимерных смесей для контроля однородности распределения полимерного модификатора

Комиссия в составе:

- Хмара В.А., Инженер технолог, ООО «ТЭПС»
- Даминова Р.Р., Лаборант, ООО «ТЭПС»
- Фирсин А.А.- аспирант кафедры ХТПНГ ФГБОУ ВО «КНИТУ»

составили акт о нижеследующем

В период с 4.06.2018 по 11.06.2018, были проведены испытания разработанного программного алгоритма при текущем и выходном лабораторном контроле на десяти партиях смесового полиолефинового модификатора «ТПМ».

Результаты испытаний:

1. Оценка, выданная программным алгоритмом для качества битум-полимерных смесей в 8 из 10 случаев, совпала с оценкой лаборанта
2. Во всех испытаниях расчетные показатели эксплуатационных параметров находились в диапазоне $\pm 5\%$ от измеренных стандартными методиками

Выводы и предложения:

На основании полученных результатов комиссия считает, что использование методики программной оценки флуоресцентных изображений битум-полимерных смесей для «экспресс» оценки однородности распределения полимера и свойств получаемых смесей является целесообразной и после доработки алгоритма рекомендует к внедрению данную методику.

 Хмара В.А.
 Даминова Р.Р.
 Фирсин А.А.