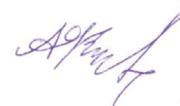


На правах рукописи



Фирсин Алексей Александрович

**МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ
ВТОРИЧНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНАМИ**

1.4.12. Нефтехимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Башкирцева Наталья Юрьевна

Официальные оппоненты: **Туманян Борис Петрович,**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва), кафедра технологии переработки нефти, профессор;

Тюкилина Полина Михайловна,
доктор технических наук, акционерное общество «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (г. Новокуйбышевск), заместитель генерального директора по инженерно-техническому сопровождению и внедрению

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Защита диссертации состоится «06» июня 2024 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета - каб. 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=500015

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.06, кандидат технических наук



Елена Анатольевна Емельянычева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, отдельный 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 задачи, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение включает обоснование актуальности работы, формулировку цели и задач диссертационного исследования, практическую значимость и научную новизну.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены современные направления исследований в области модификации битумных материалов и возможности их применения для получения высококачественных строительных материалов.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, включающую описание приготовления образцов и проведения физико-химических измерений различными методами.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования исходных битумов, используемых полимерных модификаторов, а также их смесей в различном соотношении.

Влияние состава битума и его компонентов на пластичные и эксплуатационные свойства. В качестве объектов исследования были выбраны товарные марки окисленных битумов, использующиеся в качестве базы для производства строительных материалов и дорожных вяжущих. 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 определены такие показатели, как температуры размягчения и хрупкости, интервал пластичности и пенетрация (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики окисленных 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 |

Состав битума и характеристика его компонентов. Для определения группового

состава битумов был использован метод жидкостной хроматографии (таблица 2). Различия в групповом составе могут оказывать существенное влияние на совместимость битумов с полимерными модификаторами.

Таблица 2 – Групповой состав исследуемых битумов

| Содержание компонента, % 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 | 24.9 | 36.1 | 23.8 |
| Полярные смолы | 8.1 | 12.3 | 16.0 |
| Асфальтены | 17.6 | 9.3 | 18.4 |

Структурно-групповой состав компонентов битумов определялся методом инфракрасной спектроскопии в области 2000-650 см⁻¹ и охарактеризован по основным полосам поглощения. Несмотря 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.

Модельные битумные системы. Так как битум является сложной системой, на его структуру и физические свойства влияют не только соотношение компонентов, но и их взаимодействие между собой в среде битума. Были подготовлены и исследованы модельные системы, которые представляют собой перераспределенные групповые фракции битума 1. Модельные битумы были приготовлены согласно процентным соотношениям, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Компонентный состав модельных битумов

| Компонентный состав, % масс. | Модель 1 | Модель 2 | Модель 3 | Битум 1 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|---------|
| Твердые парафины | 0 | 6.0 | 5.0 | 5.6 |
| Парафино-нафтеновые углеводороды | 0 | 20.0 | 19.0 | 20.6 |
| Ароматические углеводороды | 50.0 | 24.0 | 21.0 | 23.2 |
| Неполярные и полярные смолы | 33.0 | 33.0 | 30.0 | 33.0 |
| Асфальтены | 17.0 | 17.0 | 25.0 | 17.6 |

Термограммы для модельных битумов представлены на рисунке 1. Из полученной термограммы для модели 1 видно, что в диапазоне от -60 до -20°C обнаруживается лишь эндотерма небольшой интенсивности, вероятно она вызвана образованием кристаллических структур высокой степени дефектности ароматическими углеводородами битума. Для модели 2, содержащей увеличенное количество парафино-нафтеновых углеводородов, в диапазоне от -40 до 0°C помимо перехода стеклования на обратимой кривой проявляется еще и экзотерма холодной кристаллизации. В формировании данной фазы участвуют молекулы парафино-нафтеновых углеводородов.

Модель 3 идентична по составу исходному битуму за исключением увеличенного содержания асфальтенов. Необратимая кривая демонстрирует схожий профиль с

термограммой исходного битума, но изменяется интенсивность ряда эффектов за счет увеличения содержания асфальтенов, приводящего к перераспределению групповых компонентов битума. Повышенное содержание асфальтенов приводит к формированию нового эффекта в высокотемпературном диапазоне от 70 до 100°C, что свидетельствует об образовании аморфной фазы с участием асфальтенов.

Изучение термограмм модельных систем подтверждает участие парафино-нафтеновых углеводородов в формировании упорядоченных структур в температурном интервале применения битумных материалов. Таким образом, формирование надмолекулярной структуры битума, а соответственно и потребительские свойства, зависят от соотношения групповых компонентов. Заметный вклад вносят компоненты дисперсионной среды битума – ароматические и парафино-нафтеновые углеводороды. Основной объем кристаллических структур разной степени дефектности формируется при 25°C за счет совместной кристаллизации парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными алкильными заместителями, что в конечном итоге и определяет температуру выдерживания (хранения) в технологическом процессе производства битумных материалов. Характеристики полученных модельных битумов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики модельных битумов

| Параметр | Модель 1 | Модель 2 | Модель 3 | Битум 1 |
|--|----------|----------|----------|---------|
| Температура размягчения, °C | 46 | 41 | 92 | 42 |
| Температура хрупкости, °C | -14 | -20 | -8 | -25 |
| Модуль накопления G' при 20°C, 10^3 Па | 248 | 79 | 4049 | 215 |
| Модуль потерь G'' при 20°C, 10^3 Па | 400 | 131 | 1510 | 324 |

На рисунке 2 представлены кривые необратимого теплового потока для трех образцов битумов. Несмотря на различное соотношение компонентов, битумы имеют схожий профиль кривой, отличается лишь интенсивность и положение эффектов.

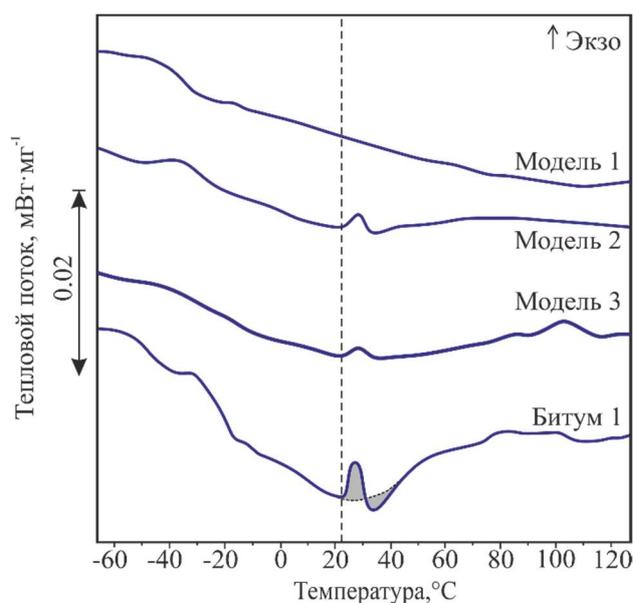


Рисунок 1 – Кривые необратимого теплового потока для модельных битумов

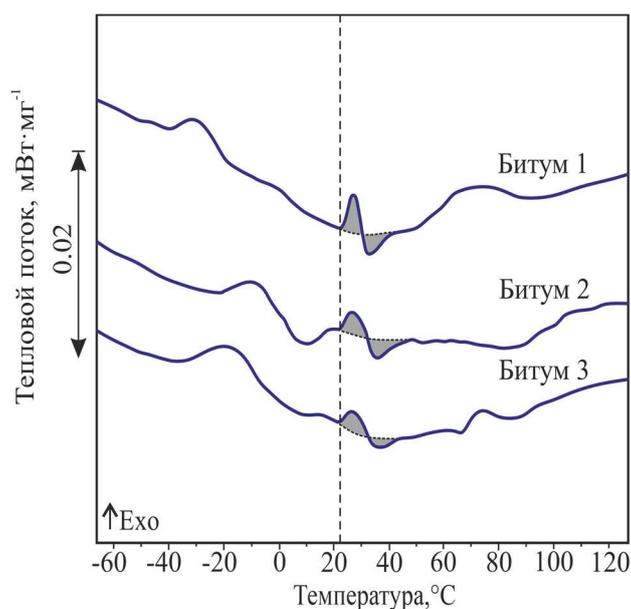


Рисунок 2 – Кривые необратимого теплового потока для битумов 1,2,3

Очевидно, что процессы стеклования и кристаллизации различных групповых компонентов происходят не мгновенно. Полученные кривые для битума 1 отображены на рисунках 3 и 4. Из их анализа следует, что формирование кристаллических и аморфных структур в битуме – это растянутый во времени процесс, который полностью завершается минимум за 24 часа выдерживания при постоянной температуре. Тип и соотношение участвующих в формировании таких структур компонентов зависят в том числе и от температуры выдерживания образца – для образования стабильной структуры она должна находиться в диапазоне от 20 до 30°C.

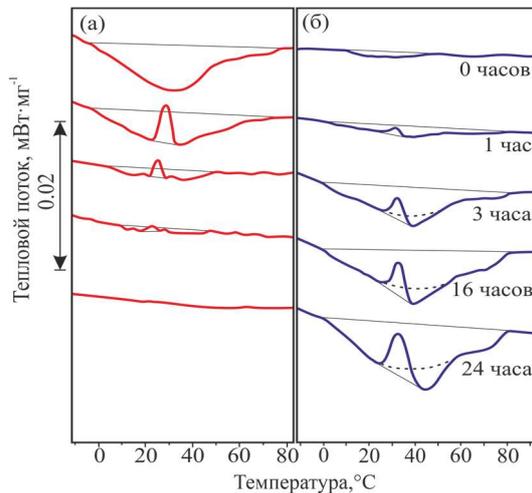


Рисунок 3 – Кривые обратимого и необратимого теплового потока для образцов битума 1, выдержанных разное время при температуре 22°C

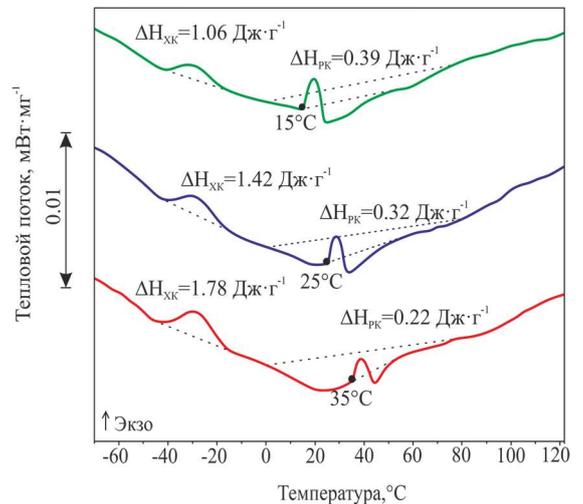


Рисунок 4 – Кривые необратимого теплового потока для образцов битума 1, выдержанных 24 часа при разных температурах

Для формирования стабильного битум-полимерного материала необходимо образование единой структуры благодаря сходному строению молекул компонентов битума и модификатора. Для исследуемых образцов битума такими совместимыми модификаторами могут выступать полиолефины.

Исследование и отбор полимерных модификаторов. Для исследования были отобраны несколько образцов полиэтилена вторичного происхождения (переработанный полиэтилен высокого давления).

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли при температурах 180, 190 и 200°C. По данным термомеханического анализа (ТМА) определены температуры стеклования и температуры текучести вторичных полиэтиленов. Термические характеристики полиэтиленов исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 5). Характеристики полиэтиленов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики смесей полиэтиленов

| Вид ПЭ | ПТР при 180°C, г/10 мин | ПТР при 190°C, г/10 мин | ПТР при 200°C, г/10 мин | T _{ст} , °C | T _{н.т.} , °C | T _т , °C | ΔT = T _т - T _{н.т.} |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|---------------------|---|
| НТПЭ | 2.29 | 2.42 | 2.53 | -31 | 64 | 110 | 46 |
| ПКПЭ | 2.81 | 3.23 | 3.65 | -25 | 44 | 123 | 79 |
| ВТПЭ | 0.36 | 0.43 | 0.65 | -14 | 119 | 132 | 13 |

Для дальнейшего получения битум-полимерных композиций (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, поэтому он был смешан с образцами 1 и 3, с получением усредненного образца (ПКПЭ).

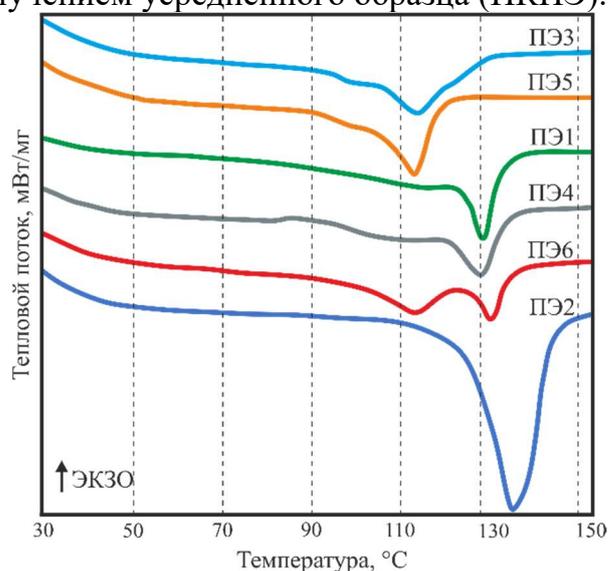


Рисунок 5 – Кривые ДСК для исследуемых вторичных полиэтиленов

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). Далее исследования с битумами проводились с использованием трех полученных модификаторов (НТПЭ, ПКПЭ, ВТПЭ).

Технологические особенности приготовления композиций и методика оценки их качества. Для приготовления битумных материалов используется определенная последовательность технологических операций: расплавление битума, дозирование модификатора и наполнителя, перемешивание при постоянной температуре, испытание смеси на потребительские качества, нанесение на основу, упаковка и хранение. Весь цикл от начала смешения 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 битум – это сложная многокомпонентная система с многообразием межмолекулярных связей, а вторичные полимеры имеют крайне нестабильные характеристики, зависящие от происхождения полимеров, их сортировки и переработки, а также условий использования и хранения, классический подход с созданием математических моделей плохо отражает закономерности формирования микроструктуры битум-полимерных материалов 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 БПК. На основе изображений, получаемых с помощью флуоресцентного микроскопа, и их последующей обработки компьютерным алгоритмом происходит контроль качества смешения и прогнозируются характеристики получаемых смесей. Данный метод позволяет быстро проводить выбор рецептур для получения оптимальной дозировки для конкретной партии полимера и битумного сырья. Так как в основе алгоритма оценки свойств лежит нейросетевая модель, то ее

точность со временем будет только увеличиваться с ростом числа обработанных образцов.

Для отобранных образцов полиэтилена определялись технологические параметры получения БПК. Были определены следующие технологические параметры: температура смешения не менее 180°C, время смешения не менее 3 часов. Для достижения оптимальных свойств БПК или материала на ее основе необходимо выдержать при температуре около 25°C (условия теплого склада) не менее 24 часов.

Композиции на основе вторичных полиолефинов. Изменение физико-химических свойств битумов проводилось посредством введения в их состав смесей полиэтиленов НТПЭ, ПКПЭ, ВТПЭ в диапазоне концентраций от 1 до 9% масс. Для характеристики пластических свойств БПК определены такие показатели, как температуры размягчения и хрупкости, пенетрация и динамическая вязкость (таблица 6).

Таблица 6 – Параметры битум-полимерных смесей

| % | масс | Битум 1 | | | Битум 2 | | | Битум 3 | | |
|------|------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | | Температура размягчения, °С | Температура хрупкости, °С | Пенетрация при 25°C, 0.1 мм | Температура размягчения, °С | Температура хрупкости, °С | Пенетрация при 25°C, 0.1 мм | Температура размягчения, °С | Температура хрупкости, °С | Пенетрация при 25°C, 0.1 мм |
| НТПЭ | 1 | 44.5 | -25 | 132 | 40 | -13 | 153 | 49 | -14 | 81 |
| | 3 | 46 | -23.5 | 112 | 45 | -16 | 121 | 61 | -18 | 56 |
| | 5 | 57 | -18 | 76 | 54 | -15 | 92 | 68 | -18 | 38 |
| | 7 | 62 | -17 | 45 | 72 | -14 | 64 | 75 | -14 | 25 |
| | 9 | 81 | -15 | 32 | 86 | -12 | 48 | 89 | -10 | 20 |
| ПКПЭ | 1 | 45 | -25 | 92 | 38 | -11 | 116 | 52 | -15 | 53 |
| | 3 | 48 | -27 | 54 | 44 | -17 | 65 | 65 | -24 | 28 |
| | 5 | 73 | -20 | 31 | 94 | -12 | 27 | 67 | -19 | 22 |
| | 7 | 90 | -15 | 16 | 104 | -14 | 18 | 99 | -15 | 15 |
| | 9 | 99 | -13 | 13 | - | - | - | 106 | -9 | 14 |
| ВТПЭ | 1 | 43 | -23 | 88 | 39 | -15 | 172 | 43 | -15 | 93 |
| | 3 | 68 | -18 | 54 | 62 | -8 | 92 | 65 | -18 | 67 |
| | 5 | 83 | -12 | 30 | 99 | -5 | 56 | 70 | -14 | 45 |
| | 7 | 102 | -10 | 17 | 109 | -6 | 19 | 92 | -10 | 33 |
| | 9 | 110 | -11 | 15 | - | - | - | 107 | -8 | 21 |

После комплексного исследования полученных БПК наиболее удачные композиции были отобраны по следующим критериям: температура размягчения не менее 70°C и температура хрупкости не выше -15°C, значения динамической вязкости не превышают 2000 Па·с (при 60°C), равномерность распределения (на основе компьютерной обработки микрофотографий битума). Так для битума 1 оптимальным является применение в качестве модификатора поликристаллического полиэтилена (ПКПЭ) в концентрациях 5-6% масс. Для битума 2 оптимальным будет применение ПКПЭ в концентрации 6% масс. Что касается битума 3, при смешении со всеми тремя видами полиэтилена, битум-полимерных смесей с требуемыми свойствами получено не было.

Все полученные образцы исследовались методом флуоресцентной микроскопии, микрофотографии были обработаны с помощью компьютерных алгоритмов. По результатам компьютерной обработки микрофотографий определены площади каждой

из фаз, рассчитана доля площади полимер-обогащенной фазы в %. При значении площади полимер-обогащенной фазы больше 50% может наступать момент инверсии фаз, при котором полимер, насыщенный молекулами компонентов битума, образует непрерывную структурную сетку, сохраняя при этом устойчивость системы (рисунок 6).

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.

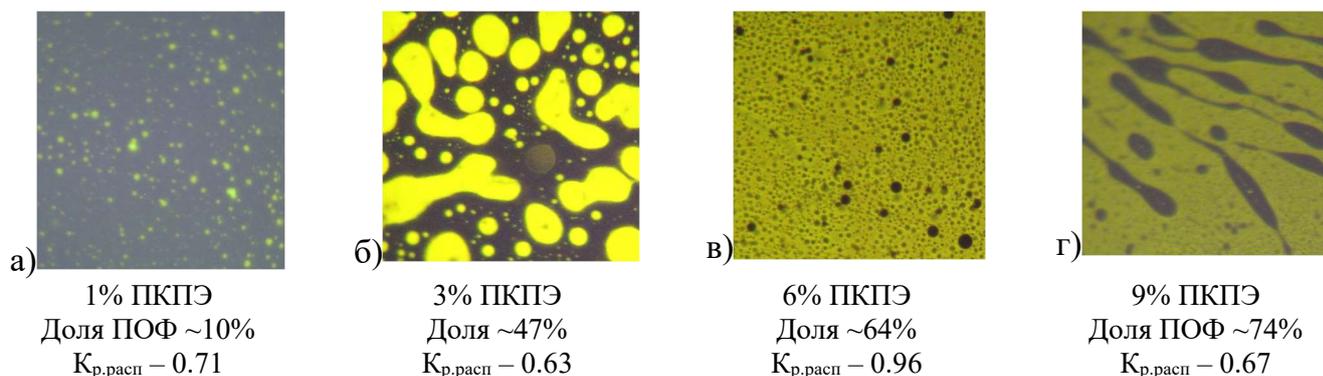


Рисунок 6 – Изменение микроструктуры и расчетных параметров в зависимости от концентрации ПКПЭ в битуме 1

Для получения устойчивых композиций с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо, чтобы система достигла инверсии фаз, но при этом коэффициент равномерности распределения стремился к единице. С этой целью был рассчитан коэффициент равномерности распределения, который характеризует повторяемость в общей микроструктуре образца ее участков.

Особенности технологического процесса производства битум-полимерных материалов. Модификация битумов с помощью полимеров довольно сложный процесс, особенно когда речь заходит о применении вторичных (переработанных) полимеров. В данной работе были определены критерии применимости вторичных полиэтиленов (сборных отходов ПВД) для получения битум-полимерных композиций, пригодных для применения в качестве кровельных материалов. Также выявлены технологические особенности производства и применения таких материалов.

Исходя из проведенных исследований, определены оптимальные критерии производства битум-полимерных композиций для кровельных материалов (рисунок 7).

Во-первых, битуму для лучшей совместимости с модификатором необходимо, чтобы совокупное содержание парафино-нафтеновых (включая твердые парафины) и ароматических углеводородов составляло не менее 50%.

Во-вторых, для получения стабильной битум-полимерной системы необходимо применение смеси различных партий вторичного полиэтилена для получения широкого интервала температур плавления от 105 до 130°C.

В-третьих, для получения оптимальных по свойствам и стабильности битум-полимерных смесей содержание полиэтилена должно составлять в количестве от 4 до 7%, а смешивание должно проводиться 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.

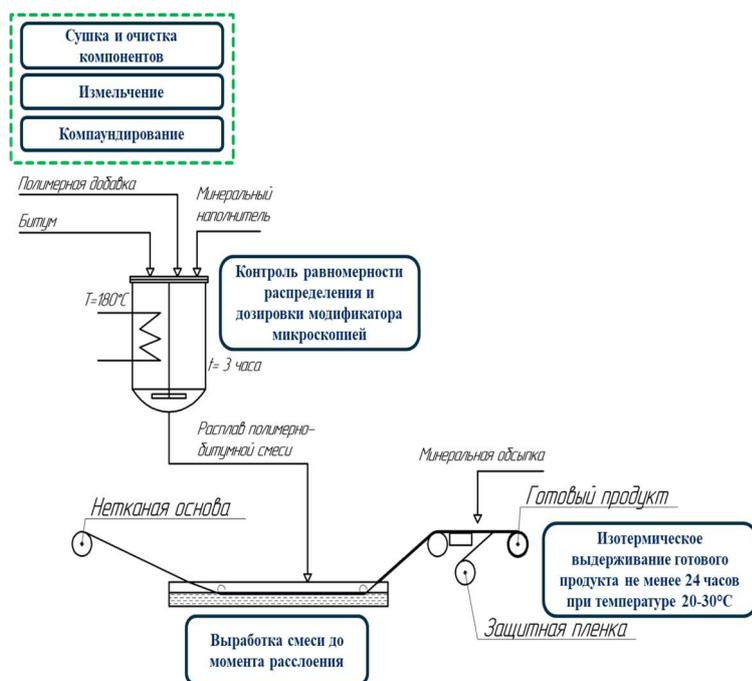


Рисунок 7 – Принципиальная схема производства кровельного материала с использованием полиэтиленового модификатора

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.

Использование в качестве модификатора до 7% вторичного полимера позволит утилизировать до 420 тыс. тонн вторичного полиэтилена, при этом себестоимость производимой продукции снижается на 20%.

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 работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Фролов, И.Н. Релаксационные и фазовые переходы при формировании структуры нефтяных битумов по данным модулированной ДСК / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, Е.С. Охотникова, **А.А. Фирсин** // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, №. 5. – С. 67–72.
2. Фролов, И.Н. Особенности идентификации низкотемпературных термических эффектов на ДСК термограммах битумов / И.Н. Фролов, Н.Ю. Башкирцева, М.А. Зиганшин, **А.А. Фирсин** // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, №. 18. – С. 58–61.
3. Фролов, И.Н. Исследование нефтяных битумов методом модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, Е.С. Охотникова, **А.А. Фирсин** // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №. 5. – С. 10–15.
4. Фролов, И.Н. Интерпретация эндотермических эффектов на ДСК термограммах битумов / И.Н. Фролов, Н.Ю. Башкирцева, М.А. Зиганшин, **А.А. Фирсин** // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №. 6. – С. 13–17.
5. Фролов, И.Н. Термодинамические и термокинетические процессы формирования дисперсной структуры битум / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, М.А. Зиганшин, **А.А. Фирсин** // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №. 1. – С. 6–10.

Публикации, входящие в реферативную базу Scopus и WoS:

6. Frolov, I.N. The steric hardening and structuring of paraffinic hydrocarbons in bitumen / I.N. Frolov, N.Y. Bashkirceva, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, **A.A. Firsin** // Petroleum Science and Technology. – 2016. – V. 34, N. 20. – P. 1675–1680.
7. Frolov, I.N. Features of colloidal disperse structure formation in petroleum bitumen / I.N. Frolov, T.N. Yusupova, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, **A.A. Firsin** // Colloid Journal.– 2016. – V. 78, N. 5. – P. 712–716.
8. Frolov, I.N. Role of paraffinic hydrocarbons in the formation of the dispersed structure of petroleum asphalt / I.N. Frolov, **A.A. Firsin** // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2016. – V. 52, N. 5. – P. 600–605.
9. Frolov, I.N. Dynamics of Formation of Asphalt Microstructure According to Modulated Differential Scanning Calorimetry Data / I.N. Frolov, T.N. Yusupova, M.A. Ziganshin, E.S. Okhotnikova, **A.A. Firsin** // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57, N. 12. – P. 1002–1006.
10. Frolov, I.N. Interpretation of Thermal Effects in Differential Scanning Calorimetry Study of Asphalts / I.N. Frolov, T.N. Yusupova, E.S. Okhotnikova, M.A. Ziganshin, **A.A. Firsin** // Petroleum Chemistry. – 2018. – V. 58, N. 8. – P. 593–598.
11. Okhotnikova, E.S. Plastic properties and structure of bitumen modified by recycled polyethylene / E.S. Okhotnikova, Y.M. Ganeeva, I.N. Frolov, T.N. Yusupova, **A.A. Firsin** // Petroleum Science and Technology. – 2018. – V. 36, N. 5. – P. 356–360.
12. Frolov, I.N. Formation of phase composition of petroleum bitumen according to data of temperature modulated differential scanning calorimetry / I.N. Frolov, 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.
13. Frolov, I.N. The study of bitumen by differential scanning calorimetry: The interpretation of thermal effects / I.N. Frolov, E.S. Okhotnikova, M.A. Ziganshin, T.N. Yusupova, **A.A. Firsin** // Petroleum Science and Technology. – 2019. – V. 37, N. 4. – P. 417–424.
14. Okhotnikova, E.S. Rheological behavior of recycled polyethylene modified bitumens / E.S. Okhotnikova, I.N. Frolov, Y.M. Ganeeva, **A.A. Firsin**, T.N. Yusupova // Petroleum Science and Technology. – 2019. – V. 37, N. 10. – P. 1136–1142.
15. Okhotnikova, E.S. Assessing the structure of recycled polyethylene-modified bitumen using the calorimetry method / E.S. Okhotnikova, 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.
16. Okhotnikova, E.S. Thermal and structural characterization of bitumen by modulated differential scanning calorimetry / E.S. Okhotnikova, Y.M. Ganeeva, I.N. Frolov, M.A. Ziganshin, **A.A. Firsin**, A.H. Timirgalieva, T.N. Yusupova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – V. 142, N. 1. – P. 211–216.
17. Frolov, I.N. Cold crystallization event on DSC heating curves of bitumen / I.N. Frolov, E.S. Okhotnikova, M.A. Ziganshin, **A.A. Firsin** // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – V. 147, N. 8. – P. 5269–5278.

Публикации в прочих рецензируемых изданиях:

18. Фролов, И.Н. Стерическое твердение и структурирование парафиновых углеводородов в битуме / И.Н. Фролов, Н.Ю. Башкирцева, Т.Н. Юсупова, **А.А. Фирсин** // Технологии нефти и газа. – 2016. – Т. 6, №. 107. – С. 17–22.

В сборниках трудов научных конференций:

19. **Фирсин, А.А.** Метод модулирующей сканирующей калориметрии при исследовании битумов / А.А. Фирсин, И.Н. Фролов // Всероссийская школа-

- конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» / «Казанский (Приволжский) федеральный университет» – Казань: – 2014. – С. 337
20. **Фирсин, А.А.** Использование компьютерной обработки изображений для оценки качества полимерно-битумных материалов / А.А. Фирсин, И.Н. Фролов // «Нефтегазопереработка – 2015» Материалы Международной научно-практической конференции / ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». – Уфа: 2015. – С. 112-113.
21. Фролов, И.Н. Фазовые превращения при формировании микроструктуры нефтяного битума по данным температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии / И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин** // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). Том 1. – Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 2016. – С. 480-482.
22. Фролов, И.Н. Особенности применения температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании нефтяных дисперсных систем / И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин** // Сборник тезисов докладов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016. Том 2. – Санкт-Петербург: ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 2016. – С. 444-445.
23. Охотникова, Е.С. Влияние концентрации полиолефинов на пластические свойства и структуру битум-полимерных композиций / Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин**, А.Х. Тимиргалиева // Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». – Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2018. – С. 705.
24. Охотникова, Е.С. Использование вторичных полиолефинов для модификации битумов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин**, А.Х. Тимиргалиева // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 мая 2018 года / Томский политехнический университет. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. – С. 453-454.
25. Охотникова, Е.С. Модификация битумных материалов вторичными полиэтиленами / Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин**, А.Х. Тимиргалиева // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Том III. – Москва: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 487-490.
26. Охотникова, Е.С. Экспресс-метод выбора вторичных полиэтиленов для получения битумных вяжущих материалов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, **А.А. Фирсин**, Т.Н. Юсупова, Г.Р. Фазылзянова // Актуальные проблемы нефтехимии: Сборник тезисов докладов XII Российской конференции (с международным участием), Грозный, 05–09 октября 2021 года. – Москва: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2021. – С. 762-765.