

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



МАХМУТОВА АЛИНА РАУФОВНА

**РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ ДОЛГОВЕЧНЫХ
БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент
Евдокимова Наталья Георгиевна

Уфа – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	10
1.1 Текущее состояние и тенденции развития производства битумных вяжущих.....	10
1.2 Химический состав, структура и свойства битумных вяжущих.....	14
1.2.1 Химический состав нефтяных битумов.....	14
1.2.2 Структурные особенности битумных материалов.....	15
1.3 Промышленные технологии производства нефтяных битумов.....	20
1.4 Модифицирование как способ улучшения качества битумных вяжущих.....	22
1.4.1 Основные способы модифицирования вяжущих.....	22
1.4.2 Полимерные модификаторы для нефтяных вяжущих.....	24
1.4.3 Способы приготовления полимерно – битумных смесей.....	29
1.4.4 Роль пластификатора в составе полимерно – битумных вяжущих.....	31
1.4.5 Совместимость системы «битум – пластификатор – полимер».....	34
1.5 Термоокислительные процессы старения полимерно – битумных вяжущих.....	37
1.5.1 Двухэтапное термоокислительное старение ПБВ.....	37
1.5.2 Основные процессы при термоокислительном старении.....	38
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ БИТУМНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	42
2.1 Выбор и обоснование объектов исследований и компонентов для синтеза модифицирующих добавок к нефтяным битумам.....	42
2.2 Экспериментальные методы исследований.....	47
2.2.1 Стандартные методы испытаний.....	47
2.2.2 Лабораторные методики получения модифицированных гудронов, битумов и полимерно-битумных вяжущих.....	49
2.2.2.1 Получение модифицированных гудронов и битумов методом компаундирования..	49
2.2.2.2 Получение полимерно-битумных вяжущих.....	50
2.2.3 Методики по синтезу и приготовлению модифицирующих добавок.....	51

2.2.3.1 Синтез добавки на основе процесса полимеризации НМПЭ и КОРС.....	51
2.2.3.2 Пластифицирующая добавка для битумных вяжущих полученная путем полимеризации НМПЭ и КОРС.....	54
2.2.3.3 Синтез добавки на основе отхода производства фталевого ангидрида и многоатомных спиртов.....	54
2.2.4 Комплексный метод оценки долговечности битумных вяжущих.....	58
2.2.4.1 Определение кинетики процесса термоокислительного старения.....	58
2.2.4.2 Количественная оценка сцепления в комплексе со старением.....	58
2.2.4.3 Определение водородного показателя (рН) потенциометрическим методом.....	59
2.2.4.4 Фотоэлектроколориметрический метод определения размеров частиц дисперсной фазы.....	59
2.2.5 Исследование структуры модифицирующих добавок на микровизоре.....	60
2.2.5.1 Оценка степени полимеризации НМПЭ со стиролом КОРС.....	62
2.2.5.2 Подбор пластификатора для полимерно-битумных вяжущих на микровизоре.....	76
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕФТЯНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИТУМНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ КОМПЛЕКСНЫМ МЕТОДОМ ОЦЕНКИ СТАРЕНИЯ.....	84
3.1 Изучение процесса старения гудронов III с различным уровнем отбора вакуумного газойля и дорожного битума, полученного по технологии «окисление – компаундирование».....	84
3.2 Исследование процесса старения гудрона и глубокоокисленного битума.....	89
3.3 Оценка термоокислительной стабильности нефтяных битумных материалов и битумоминеральных смесей комплексным методом.....	91
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ИННОВАЦИОННЫХ ДОЛГОВЕЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО – БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ.....	103
4.1 Модифицированные битумные материалы, полученные на основе добавок процесса полимеризации НМПЭ и КОРС.....	103
4.2 Модифицированные битумные материалы добавками, полученные на основе отхода производства фталевого ангидрида и многоатомных спиртов.....	106

4.3 Обоснование технологии производства полимерно – битумных вяжущих на основе термоэластопластичных полимеров типа СБС.....	113
ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ИННОВАЦИОННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТАБИЛЬНЫХ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫМ ПРОЦЕССАМ СТАРЕНИЯ.....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	136
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	151
Приложение А.....	152
Приложение Б.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В рамках реализации долгосрочного приоритетного федерального проекта, разработанного Министерством транспорта, реализуемого в 84 субъектах РФ, проводятся масштабные работы по приведению в нормативное состояние основных автомобильных трасс и развитию дорожной инфраструктуры в крупнейших городах нашей страны. В результате реализации программы «Безопасные и качественные дороги», которая продолжалась с 2019 по 2024 г., проведен ремонт региональных магистралей, построены новые современные скоростные трассы, мосты и эстакады, разработана и внедрена крупнейшая интеллектуальная транспортная система, в том числе ужесточены требования и увеличены сроки по эксплуатации автомобильных дорог.

В связи с этим, дорожные предприятия и производители битумных вяжущих были вынуждены проводить комплексные работы по созданию инновационных дорожных материалов, корректировать нормативные требования к эксплуатационным свойствам битумов, поскольку асфальтобетонное покрытие, полученное на основе традиционных видов дорожного битума, не в полной мере отвечает условиям эксплуатации.

Перспективным и рациональным решением по улучшению качества автомобильных дорог является применение модифицированных битумов и полимерно-битумных вяжущих. Использование в составе битума таких материалов позволяет достичь требуемого уровня показателей качества, обеспечить устойчивость к процессам термоокислительного старения, тем самым увеличить срок службы и снизить затраты на ремонт и поддержку эксплуатационного состояния дорожного полотна. За счет процессов модифицирования можно регулировать свойства целевой продукции по принципу «концентрация – качество – цена».

Во всем мире постоянно проводятся работы по созданию инновационных дорожных материалов, корректировке нормативных требований к их физико-механическим свойствам. Поэтому поиск новых модифицирующих добавок к битумам, совершенствование технологии получения полимерно-битумных вяжущих и оптимизация их состава, разработка инструментальных методов оценки качества битумных материалов с целью оценки их долговечности является актуальной задачей научных исследований для битумного производства.

Работа проведена в рамках научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре на кафедре технологии нефти и газа ФГБОУ ВО «УГНТУ», Национальной программы модернизации и развития автомобильных дорог Российской Федерации до 2025 года и Программы стратегического развития академического лидерства «Приоритет 2030» с реализацией научно – исследовательского проекта «Получение битумных вяжущих с использованием новых модифицирующих добавок».

Степень разработанности темы исследования

Вопросами повышения качества битумных вяжущих, включая разработку способов регулирования их свойств занимались крупнейшие ученые, такие как: Гун Р.Б., Колбановская А.С., Гохман Л.М., Худякова Т.С., Розенталь Д.А., Руденский А.В., Галдина В.Д., Золотарева В.А., Кемалов А.Ф., Котов С.В., Гуреев А.А., Грудников И.Б., Печеный Б.Г. и др.

Изучению термоокислительного старения битумных материалов, повышению их долговечности посвящены ряд работ Хозина В.Г., Руденской И.М., Руденского А.В., Поляковой В.И., Поляковой С.В., Ерофеева В.Т. и др.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты: п.1 «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования» и п.11 «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Целью диссертационной работы является поиск технологических решений по формированию структуры и свойств модифицированных битумных материалов, характеризующихся улучшенными показателями качества и устойчивостью к термоокислительным процессам старения.

В соответствии с поставленной целью диссертационной работы необходимо было решить следующие **задачи**:

- разработать эффективные модифицирующие добавки для битумных вяжущих, с использованием доступных отходов и побочных продуктов нефтехимических производств, позволяющих повысить термоокислительную стабильность вяжущих;
- исследовать свойства битумных вяжущих, полученных методами компаундирования и модифицирования;
- изучить термическую и термоокислительную стабильность сырья битумного производства и битумных материалов;
- исследовать различные технологии производства и оценить качественные показатели разработанных составов полимерно-битумных вяжущих;
- выполнить технико – экономическое обоснование эффективности использования модифицированных битумных материалов и полимерно-битумных вяжущих.

Научная новизна

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения полимерсодержащих добавок, полученных полимеризацией низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) и стирола кубового остатка ректификации стирола (КОРС), а также полиэфирных смол,

синтезированных на основе кубового остатка ректификации фталевого ангидрида (КОФА) и многоатомных спиртов, в составе битумных вяжущих;

2. Разработан оптический метод исследования размеров частиц в модифицирующих полимерсодержащих добавках с применением металлографического микровизора;

3. Разработана комплексная методика оценки долговечности битумных вяжущих, которая включает изучение кинетики процесса термоокислительного старения, количественной оценки сцепления с минеральным наполнителем в комплексе со старением, определение водородного показателя водной вытяжки;

4. Разработана эффективная технология производства полимерно – битумных вяжущих, при которой в полимерсодержащий битум вводится комбинированный пластификатор — смесь гудрона с 10 % масс. вакуумного газойля взамен индустриального масла, позволяющая снизить содержание полимера до 0,5 – 1,5 % масс. и получить вяжущие с высоким уровнем свойств соответствующих ГОСТ Р 52056 – 2003.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследования состоит в разработке комплексного метода оценки старения, который позволил определить степень влияния термического и термоокислительного старения на свойства гудронов, окисленных и компаундированных битумов.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Расширен ассортимент модифицирующих добавок, полученных на основе вторичного сырья завода «Мономер» ООО «Газпром нефтехим Салават», для улучшения качественных показателей нефтяных битумных вяжущих;

2. Подобраны эффективные составы и выбраны технологии производства битумных вяжущих на основе модифицирования разработанными добавками, удовлетворяющие современным требованиям к качеству и стабильных к термоокислительным процессам старения;

3. Установлено влияние гудрона и глубокоокисленного битума на процесс термического (технологического) и термоокислительного (химического) старения при производстве битумной продукции по технологии «окисление-компаундирование»;

4. Предложены технологические решения для производства полимерно-битумных вяжущих с оптимальной концентрацией термоэластопластичного полимера и определённым групповым химическим составом пластифицирующего компонента, которые гарантируют получение готовой продукции в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52056-2003 и даже превышают установленный уровень свойств технологического стандарта

Методология и методы исследования

В основе исследований лежит методология, основанная на системном подходе к изучению свойств битумов, их модифицированию и технологий компаундирования, ориентированных

на повышение качества битумных материалов, а также разработке технологических решений для промышленного их применения.

Для исследования свойств битумов, модифицированных битумов и полимерно-битумных вяжущих, а также анализа процессов старения гудронов и битумов, использованы как стандартные методы в соответствии с действующими ГОСТ и ГОСТ Р, так и специально разработанные. К последним относятся оптический метод оценки дисперсности с применением металлографического микровизора в сочетании с фотоэлектроколориметрическим способом определения размеров частиц дисперсной фазы, а также комбинированный метод анализа процессов старения, который включает измерение водородного показателя (рН) и количественную оценку сцепления, дополняемые измерением температуры размягчения после старения.

Положения, выносимые на защиту

1. Теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения высокоэффективных вяжущих материалов с введением синтезированных полимерных добавок и полиэфирных смол, полученных из побочных продуктов нефтехимического производства (низкомолекулярного полиэтилена, кубового остатка ректификации стирола, кубового остатка ректификации фталевого ангидрида);

2. Новый метод оценки долговечности битумных материалов, сочетающий в себе определение стандартных показателей – температуры размягчения после старения в комплексе с адгезионными свойствами и параметром рН;

3. Инструментальный метод исследования дисперсности полимерсодержащих добавок с применением металлографического микровизора, позволяющий оценить кинетику реакции полимеризации и процесса растворения полимера;

4. Результаты выбора технологии при получении полимерно – битумных вяжущих, основанные на строении и структуре вводимого полимера, механизме взаимодействия полимера с вяжущим, а также совместимости трехкомпонентной системы «вяжущее – пластификатор – полимер».

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность проведенных исследований подтверждается использованием в диссертации стандартизованных и новых оригинальных методов испытаний.

Основные положения и результаты исследовательской работы представлялись и обсуждались на следующих международных и российских конференциях: Международной научно – методической конференции «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2022. Передовые технологии и современные тенденции» (2022 г., Уфа); «XVII Международная научно-практическая конференция «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2022: CENTRAL ASIA» (2022 г., Казахстан); 8-ой Международной научно – практической конференции «Инновационные перспективы Донбасса» (2022 г. ДНР); XV научно-практической

конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (2022 г., Москва); Международной научной конференции посвященной 60-летию «Университет науки и образования современные проблемы» (2022 г., Сумгаит); Научно-практической конференции «Переработка углеводородного сырья: проблемы и инновации-2022» (2022 г., Астрахань); Всероссийской научно-технической конференции «Наука. Технология. Производство – 2023» (2023 г., Уфа); Международная научно-методическая конференция «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля – 2024» (2024 г., Уфа); 75-ой научно -технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (2024 г., Уфа); Международной научно-технической конференции «Проблемы и решения инновационного развития науки, образования и технологий в Узбекистане» (2024 г., Узбекистан); Всероссийской научно-практической конференции «Интеллектуальные технологии и инновационные подходы в нефтепереработке и нефтехимии – 2024» (2024 г., Уфа).

Методика исследования структуры нефтяных битумов с помощью микровизора внедрена в учебный процесс в Институте нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО «УГНТУ» в г. Салавате (Евдокимова, Н.Г. Оптические методы исследования структуры и свойств тяжелых нефтяных остатков и битумных материалов: учеб. пособие / НГ. Евдокимова, А.Р. Махмутова. – Уфа : УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2025. – 43 с.). Справка о внедрении 02-256 от 17.03.2025.

Публикации

По материалам представленной диссертационной работы опубликовано 39 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus, 1 статья по теме диссертации опубликована в журнале из перечня ВАК, но не рекомендована по специальности, получено 1 свидетельство на программу для ЭВМ, 29 материалов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, библиографического списка из 170 наименований. Работа изложена на 153 страницах, содержит 51 таблицу и 82 рисунка.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю заместителю директора по учебной работе ИНН ФГБОУ ВО «УГНТУ», д.т.н., профессору кафедры химико-технологических процессов Евдокимовой Н.Г., а также члену-корреспонденту АН РБ, заведующему кафедрой «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «УГНТУ», д.т.н, профессору Ахметову А.Ф. за помощь в выполнении диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

1.1 Текущее состояние и тенденции развития производства битумных вяжущих

На сегодняшний день одним из многотоннажных нефтепродуктов в нашей стране и за рубежом является нефтяной битум, который благодаря комплексу уникальных физико – химических и механических свойств занимает широкую нишу в различных областях строительства. Основным драйвером роста является дорожная отрасль, которая обеспечивает стратегическое развитие транспортной инфраструктуры и забирает на себя до 80 % от общего объема производимого нефтяного битума. На современном этапе развития в основе транспортной инфраструктуры значима роль автомобильных дорог. Во многих странах, в том числе и в РФ, развитие дорожной сети осуществляется в рамках долгосрочных программ государственного или международного уровня, как например, долгосрочный приоритетный национальный проект «Безопасные и качественные дороги», реализуемый в 84 субъектах нашей страны [1].

Нефтяные битумы производят в более чем 75 странах мира, суммарная мощность превышает 116 млн т в год, при том данная цифра продолжает ежегодно расти на 4 %. Основные битумные мощности сконцентрированы в Азиатско – Тихоокеанском Регионе и США долями 38 % и 24 % соответственно. За ними следует Европа (15 %), Африка и Ближний Восток (10 %), на стадии формирования Центральная и Южная Америка (до 4 %). Согласно оценке IEA [2] общая протяженность дорог в мире к 2050 г. увеличится практически в два раза.

Российский рынок битумов имеет высокую перспективу развития, которая обусловлена обширной протяженностью и достаточным уровнем обеспеченности населения страны дорогами (Рисунок 1.1) [2].

С 2015 г. в России намечается активное увеличение объемов производства – около 7 % в год, по последним данным наша страна лишь недавно вошла в число основных производителей битума [2 – 3] (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.1 – Развитие дорожной инфраструктуры по странам (данные на 2023 г.)

Основные производители и продавцы битумной продукции в нашей стране – это ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Газпром нефть», ПАО «ЛУКОЙЛ» и др. [4]. Тенденция изменения доли основных битумпроизводящих компаний России [2] представлена на Рисунке 1.2. Можно отметить, что с 2014 по 2023 г. лидирующую позицию на рынке битумов занимает компания «Роснефть», с долей 27 % расположилась «Газпромнефть», при том, что с 2022 г. видно увеличение отрыва от «Роснефти» в производстве битумной продукции. Более значительные изменения в производстве отмечается у компании «Лукойл», происходит явное снижение производственных мощностей в два раза с 2022 по 2023 г., из – за чего компания заняла лишь 5 - е место в числе крупнейших производителей [5].

Основной причиной снижения объемов стало повышение цен на экспортируемый мазут с весны 2022 г по осень 2023 г., которая в разы превышала стоимость нефтяного битума на внутреннем рынке (Рисунок 1.3) [2, 4].

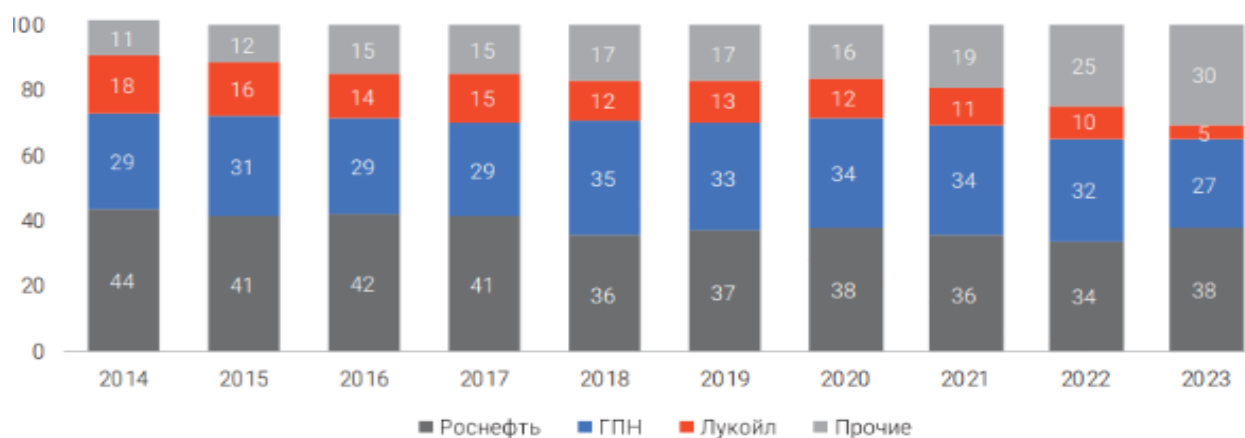


Рисунок 1.2 – Производство битума в РФ по данным за 2023 г.

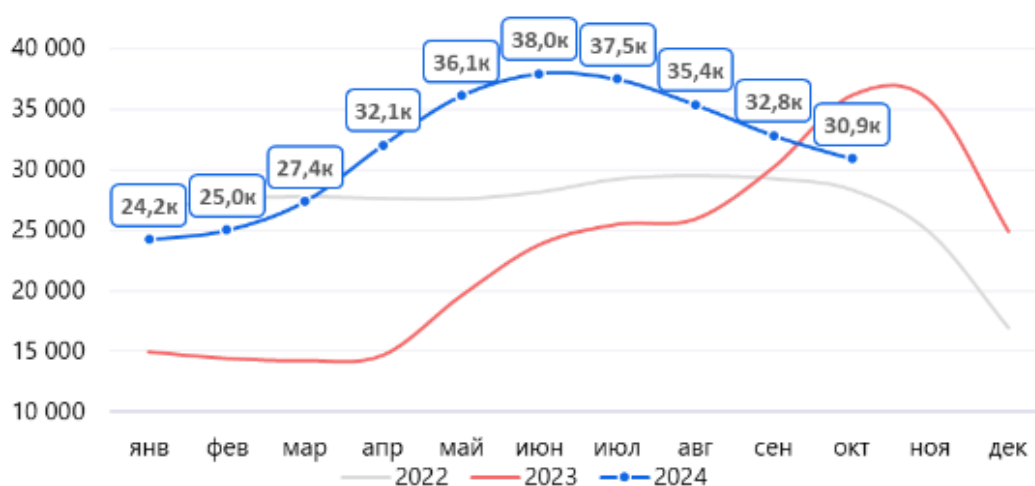


Рисунок 1.3 – Изменение цен на нефтяной битум с 2022 по 2024 г., руб./т

Известно [6 – 9], что нефтяной битум не является приоритетным и рентабельным нефтепродуктом из – за отсутствия экономической заинтересованности подрядных организаций, сохраняется отношение к нефтяному битуму как к второстепенному, побочному продукту, потому что основной интерес НПЗ-производителя направлен на выпуск автобензинов, керосина и дизельного топлива, т.е. на повышение показателя глубины переработки. Максимальный отбор светлых фракций из мазута ведет к обеднению сырья, утяжелению состава гудрона, повышению его вязкости, коксуемости, снижению содержания масляных компонентов и повышению высокомолекулярных смол и асфальтенов, в итоге происходит кардинальное изменение свойств конечного продукта.

На низкую инвестиционную активность отечественных битумпроизводящих компаний так же влияет ряд причин [6]:

- производство нефтяных битумов по неактуальным технологиям и на морально устаревшем оборудовании;
- низкая степень автоматизации технологических операций;
- отсутствие систем налива, затаривания;
- работа битумных заводов на низких производственных мощностях, составляющих не более 40 %.

В попытках регулирования неконтролируемого разброса показателей качества битумного вяжущего за счет модернизации технологии и адаптации производства к гудронам непостоянного состава [10 – 12] возникает еще одна проблема: возрастают требования к качеству нефтяного дорожного битума «классических» марок БНД [13]. Решение данной задачи при получении нефтяных битумов согласно требованиям ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014 стало

приоритетным направлением, в рамках которого достижение высоких показателей выпускаемого материала достигается за счет изменения технология производства, в том числе введением модифицирующих добавок в битум.

Перспективным решением проблемы повышения эксплуатационной надежности асфальтобетонных покрытий стало производство инновационных материалов – полимерно – битумных вяжущих, с возникновением которых наступила новая эпоха в производстве битумов.

На сегодняшний день на внутреннем рынке наблюдается неуклонный рост производства ПБВ (Рисунок 1.4), которая сохранится в текущих макроэкономических условиях ближайшие 5 лет (Рисунок 1.5).

Положительная динамика вызвана рядом факторов [14]:

- утверждение масштабных проектов по развитию дорожного строительства до 2027 г.;
- строительство и реконструкция сети автомобильных дорог в новых субъектах РФ;
- утверждение Правительством РФ Национальной программы социально – экономического развития Дальнего Востока на период 2024 – 2035 г., в рамках которого предусмотрено развитие автомобильных дорог восточного, юго-восточного направления;
- увеличение доли дорог регионального и межмуниципального значения;
- принятие ЕС в 2023 г. пакета санкций, в числе которых ограничение импорта на российский битум и асфальт.

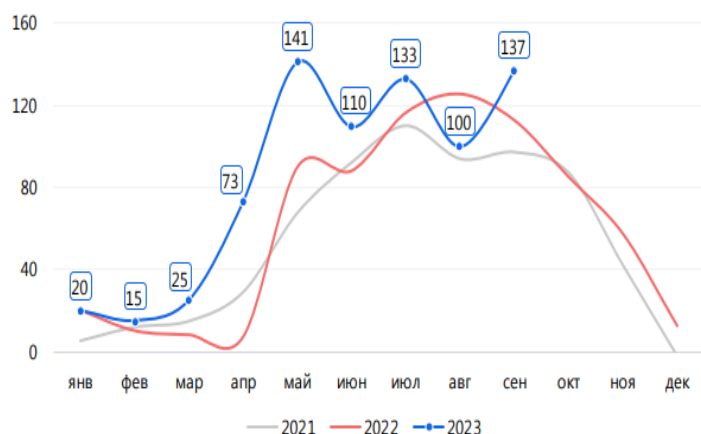


Рисунок 1.4 – Динамика отгрузок ПБВ, РГ в РФ с 2021 по 2023 г., тыс. т

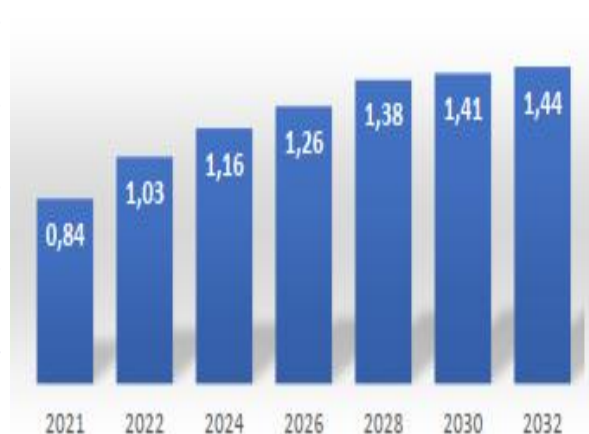


Рисунок 1.5 – Потребность в ПБВ в РФ в перспективе 10 лет, млн т

Из – за роста объемов производства ПБВ на 17 % с одновременным спадом экспорта на 33 % в 2023 г. наблюдается рост внутреннего потребления ПБВ по сравнению с прошлым годом на 31 %.

1.2 Химический состав, структура и свойства битумных вяжущих

1.2.1 Химический состав нефтяных битумов

Нефтяной битум имеет достаточно сложный состав, состоящий из высокомолекулярных алифатических и высокоароматических конденсированных соединений, смолисто-асфальтеновых веществ [15, 16], включающие в состав серу, азот, кислород и микроколичества металлов [17, 18].

В основном, окисленные нефтяные битумы получают из остатков вакуумной разгонки мазута – полугудронов или гудронов, крекинг – остатков, асфальтов деасфальтизации [19, 20].

Битум – это дисперсная система, в которой дисперсная фаза – это ассоциаты из асфальтенов и парафиновых углеводородов, в которых идентифицировать какие – либо соединения кроме парафинов практически невозможно.

Согласно методике, разработанной ВНИИНП–СоюзДорНИИ [21], компоненты нефтяного битума имеют различную растворимость в органических растворителях, благодаря чему из нефтяного битума удалось выделить асфальтены, смолы и масла. В литературе часто можно встретить термин «мальтены», под которым понимается сумма масел и смол. Дополнительно из битумов можно выделить высокоуглеродистые структуры: карбены и карбоиды – продукты дальнейшего уплотнения асфальтенов, асфальтеновые кислоты и их ангидриды [22-28].

Масла являются наиболее легкой частью битума и состоят они из парафинов нормального и разветвленного строения, нафтеновых структур и ароматических соединений. Масла понижают твердость битумов, придают им текучесть, увеличивают испаряемость. Если высокомолекулярные твердые парафины с числом углеродных атомов 26 и более ухудшают показатель хрупкости и морозостойкости битумов, то гетероциклические маловязкие парафино – нафтеновые соединения способны улучшить низкотемпературные свойства. Ароматические моно- и бициклические соединения, содержащиеся в нефтяных битумах, улучшают растворимость асфальтеновых структур, так же ускоряют растворение дивинилстирольных термоэластопластичных полимеров, которые применяются при модифицировании битумов [23, 29-32].

Смолы – это более сложные циклические и гетероциклические ароматические и циклопарафиновые соединения битумов, которые придают вяжущему пластичность, растяжимость и улучшают адгезионные свойства. Смолы в ходе окисления выступают в роле структурных блоков и подвергаясь конденсации, полимеризации, дегидрогенизации образуют асфальтены [17, 23-26, 33, 34].

Асфальтены – высокомолекулярный концентрат черного или бурого цвета со средней молекулярной массой от 900 до 6000. Они играют структурообразующую роль в битуме, повышая вязкость, хрупкость и жесткость битума [21, 26, 28]. Способность к поляризации молекул обуславливает их склонность к ассоциации. Ассоциированные блочные структуры асфальтенов выглядят в виде двухмерных параллельно расположенных дискообразных пачек (грозди) [26, 35-37].

Карбены и карбоиды – высокоуглеродистый продукт, образующиеся при высокотемпературном воздействии на нефтяные остатки. Они вызывают нежелательную повышенную хрупкость нефтяного битума. Обычно их содержание в битуме колеблется в интервале 1 – 3 % [26].

Содержание асфальтогенных кислот и их ангидридов в битуме не превышает 1 %. Это наиболее полярные компоненты битума с характерным коричнево-серым цветом густой консистенции. Они влияют на адгезионный показатель, в особенности, карбонатных пород.

1.2.2 Структурные особенности битумных материалов

Нефтяной битум – классический пример коллоидной системы [21], в которой в дисперсная фаза сформирована высокомолекулярными асфальтовыми комплексами и твердыми парафинами, а дисперсионная среда – это мальтеновые компоненты.

Ввиду того, что асфальтены и смолы являются структурообразующими элементами нефтяного битума, даже небольшие изменения в их соотношении кардинально могут сказываться на физико – химических и механических свойствах битумного вяжущего [38].

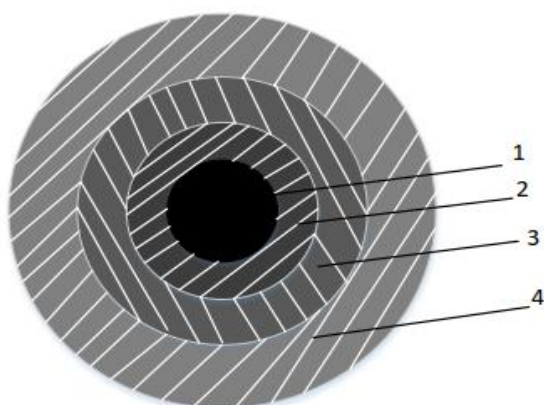
Стоит также отметить, что асфальтены влияют на реологические свойства: динамическую и кинематическую вязкость, передельные напряжения сдвига. Оценка реологических параметров, как эффективный инструмент управления и регулирования свойств битумов и композитов на их основе, позволяет наблюдать за структурно-механическими изменениями свойств вяжущих, а также определить влияние различных добавок на свойства конечного продукта [39].

В работах [40, 41] также отмечено, что фундаментальным критерием оценки свойств битумов, входящий в новые стандарты, является динамическая вязкость, и в процессах окисления НДС реологические показатели могут быть достаточно описаны с помощью кинетической теории жидкостей, а именно, уравнением Френкеля, что подробно изучено Дезорцевым С.В. [42] при разработке методов получения нефтеполимеров с заданными реологическими показателями.

Опираясь на работы Доломатова М.Ю. и др. [43-48] о современном представлении коллоидно-химического строения битумов можно выделить две теории:

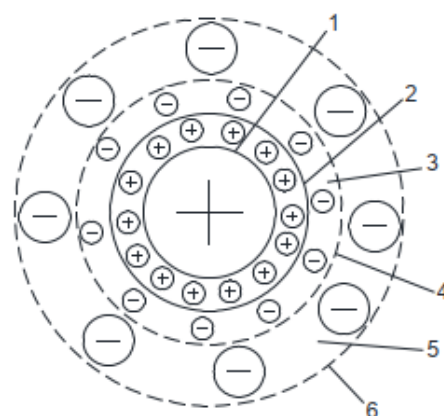
- согласно первой, битум – сложная нефтяная дисперсная система, в которой могут происходить различные взаимодействия между низко- и высокомолекулярными компонентами. Конгломераты асфальтенов и мальтенов в таких системах называют сложной структурной единицей (Рисунок 1.6) [35, 49-53].

- по второй, битум – коллоидная система, в которой асфальтены – это дисперсная фаза, а мальтены представляют собой дисперсионную среду, при этом частица битума будет называться мицеллой, которая состоит из ядра, слоя противоионов, коллоидной частицы и диффузного слоя (Рисунок 1.7) [48].



1 – ядро; 2, 3 – сольватная оболочка;
4 – дисперсионная среда

Рисунок 1.6 – Сложная структурная единица



1 – агрегат; 2 – ядро; 3 – слой противоионов;
4 – коллоидная частица; 5 – диффузный слой;
6 – мицелла

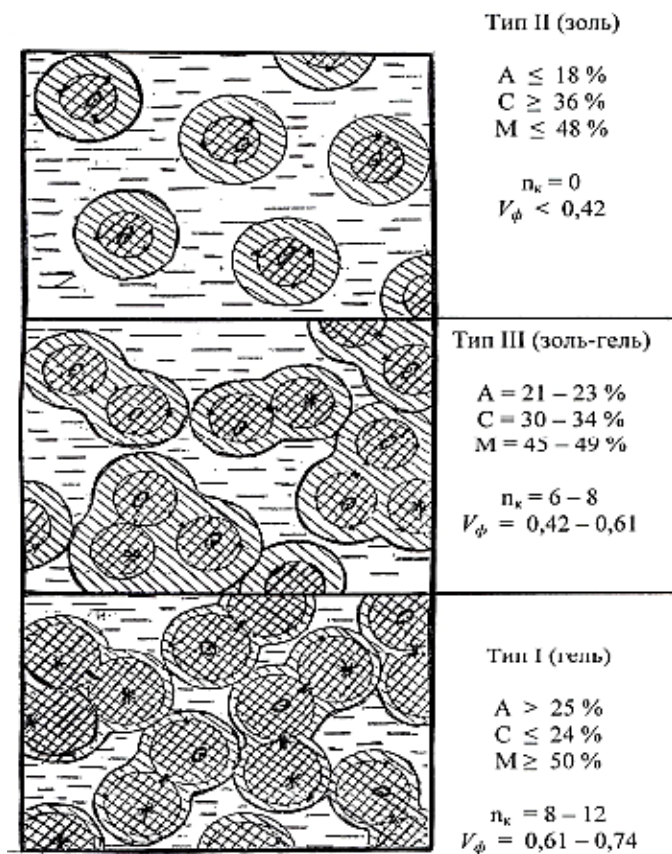
Рисунок 1.7 – Строение мицеллы

ССЕ состоит из внутреннего ядра – надмолекулярной структуры, которая представлена склонными к ассоциации асфальтенами и полициклическими ароматическими и нафтенно-ароматическими углеводородами, сольватной оболочкой из высокомолекулярных смол, окружающих ядро, переходной области и менее плотной дисперсионной среды, состоящей из масел. По мере продвижения от центрального ядра к внешней оболочке происходит снижение потенциала межмолекулярных взаимодействий внутри ССЕ [49].

По утверждению автора [50] в ССЕ между внутренним асфальтеновым ядром, адсорбированно-сольватной оболочкой и внешней дисперсионной средой нет четкой границы разделения. Сольватная оболочка способна компенсировать избыточную поверхностную энергию внутреннего ядра, однако при изменении внешних параметров (температуры, давления и т.д.) происходит изменении энергии межмолекулярных взаимодействий между фазой и средой

нефтяного битума, изменяются размеры частиц дисперсной фазы, и, соответственно, макросвойства битумного вяжущего [54].

Согласно Колбановской А.С. [23] и Гохману Л.М. [55] в зависимости от группового состава, степени пептизации частиц дисперсной фазы, их соотношения и реологических характеристик (Рисунок 1.8) нефтяные битумы разделены на три типа: гель (I тип), золь (II тип), золь – гель (III тип).



А – асфальтены; С – смолы; М – масла

Рисунок 1.8 – Модели структурных типов нефтяных битумов

«Гель» - прочная коллоидная система, в которой асфальтены связаны друг с другом в единый коагуляционный каркас с иммобилизованной средой, содержащей смесь парафинонафтеновых и ареновых структур.

Взаимодействие частиц дисперсной фазы полярными участками происходит через тонкие прослойки дисперсионной среды. На внешней поверхности асфальтенов адсорбируются смолы.

В структуре «гелевых» битумов могут присутствовать твердые парафины, которые формируют дополнительный коагуляционный каркас. Выкристаллизовываясь на поверхности асфальтенов, они могут образовать кристаллизационную сетку.

«Золь» - система с минимальным размером частиц дисперсной фазы и наименьшей степенью ассоциации. Данный тип битумов можно охарактеризовать как разбавленную суспензию асфальтенов в структурированной смолами дисперсионной среде. Асфальтены адсорбируют смолы в пленочном состоянии из – за чего повышается вязкость и прочность.

Коллоидная система, в которой только зарождается коагуляционный каркас называется «золь – гель». Данному типу характерен промежуточный размер асфальтенов, между которыми есть межмолекулярные взаимодействия. Для дорожных битумов данный тип «золь – гель» является наиболее предпочтительным [56].

Представление о структурном типе нефтяных битумов позволяет определить основные свойства материала и корректно выбрать область применения битумного вяжущего. Для определения структурного типа вяжущего существует группа методик [56]:

- согласно первой методике, определяется состав нефтяного вяжущего, рассчитывается относительное содержания компонентов, взаиморастворимость и содержание ареновых структур.

Авторами работ [57, 58] предложены параметры расчета – коэффициент дисперсности (Д), показывающий соотношение между суммой смол (С), ароматических углеводородов (АУ) и суммой асфальтенов (А) и парафинонафтяных углеводородов (ПНУ), а также показатель растворимости (Пр), рассчитываемый как сумма отношений смол к асфальтенам и ароматических к парафинонафтяным углеводородам:

$$Д = \frac{С + АУ}{А + ПНУ}, \quad (1.1)$$

$$Пр = \frac{С}{А} + \frac{АУ}{ПНУ}; \quad (1.2)$$

- по второй, определяются реологические характеристики вяжущего при изменении внешних факторов (температуры) (интервал работоспособности (ИР), коэффициент стандартных свойств (K_{std}), индекс пенетрации (ИП) [59]:

$$K_{std} = \frac{T_p - T_{xp}}{D_{25}}, \quad (1.3)$$

где T_p – температура размягчения, °С;

T_{xp} – температура хрупкости, °С;

D_{25} – растяжимость при температуре 25 °С, см.

$$\text{ИП} = \frac{30}{1 + 50 \cdot A} - 10, \quad (1.4)$$

$$A = \frac{2,9 - \lg P_{25}}{T_p - 25}, \quad (1.5)$$

где P_{25} – глубина проникания иглы (в 0,1 мм) при 25 °С.

В Таблице 1.1 представлена зависимость реологических свойств битумных вяжущих от их структурного типа [56].

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства битумов различных типов структуры

Свойства	Структурный тип битума		
	I	II	III
Индекс пенетрации	Больше +1	Меньше –1	–1,0...+1,0
Температура размягчения	Высокая	Низкая	Промежуточное значение
Температура хрупкости	Низкая	Высокая	То же
Растяжимость при: 25 °С	Низкая	Высокая	То же
0 °С	Высокая	Низкая	То же
Склонность к изменению свойств при старении	Большая	Малая	То же
Когезия	Низкая	Высокая	То же
Предел сдвиговой прочности	Имеется	Отсутствует	То же
Аномалия вязкости	Очень сильная	Слабая	То же
Истинная вязкость неразрушенной структуры	В 10...100 раз выше, чем у битумов II типа	В 10...100 раз меньше, чем у битумов I типа	То же
Тиксотропные свойства	Резко выражены	Слабо выражены	То же
Коэффициент стандартных свойств $K_{\text{стд.}}$	Больше 1,1	Меньше 0,65	0,65...1,1
Интервал работоспособности (ИР)	Широкий	Узкий	Промежуточное значение

Следует добавить, что вяжущим с «гелевой» структурой не свойственна высокая устойчивость к окислению. К основным достоинствам битумных вяжущих типа «золь» следует отнести деформационную и термоокислительную устойчивость, высокую когезию, а битумы «золь – гель» наиболее предпочтительны для дорожного строительства, рекомендованные к применению во всех климатических зонах [59].

1.3 Промышленные технологии производства нефтяных битумов

Существуют три основных способа производства нефтяных битумов [21, 22, 58, 60]:

- глубоковакуумная разгонка мазута с получением остаточных (неокисленных) битумов;
- прямое жидкофазное окисление гудрона или полугудрона с получением окисленных битумов;
- компаундирование тяжелых нефтяных остатков, обычно, переокисленного (глубокоокисленного) битума с неокисленным менее вязким нефтепродуктом, с получением компаундированных нефтяных вяжущих.

Наиболее предпочтительным сырьем в производстве остаточных битумов являются нефтяные остатки (асфальтовые или полуасфальтовые нефти нафтеноароматического основания) с высоким содержанием смолисто – асфальтеновых веществ, причем, чем выше соотношение асфальтены:смолы, тем лучше структура получаемого битума [21]. Недостатки данного метода заключаются в трудности создания условий глубокого вакуума и неудовлетворительного химического состава отечественных нефтей, которые не позволяют получать остаточные битумы сравнимые с зарубежными аналогами.

Остаточные битумы благодаря большому содержанию ароматических соединений характеризуются высокой растяжимостью и адгезией, устойчивостью к процессам термоокислительного старения и водостойкостью [61], повышенными значениями остаточной пенетрации и растяжимости после старения. Благодаря этому неокисленные битумы в структуре асфальтобетонного полотна продолжительное время сохраняют стабильность свойств [62].

Наиболее общепринятой технологией, по которой получают практически весь объем (порядка 95 %) нефтяных дорожных битумов в нашей стране, является метод прямого окисления тяжелого нефтяного сырья (гудрона или смесового углеводородного сырья) в среде воздуха в пустотелых аппаратах – колоннах с получением переокисленного (глубокоокисленного) битума или получением битумной основы для последующего компаундирования.

Процесс окисления углеводородного сырья сопровождается множеством реакций: дегидрирование, деалкилирование, полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующей дегидроконденсацией. Парафинонафтеновые углеводороды проявляют большую стабильность в реакциях окисления, в образовании асфальтеновых структур участвуют реакционноспособные БЦА и ПЦА-углеводороды с короткими алкильными цепями. Единичная молекула асфальтена согласно модели Йена-Муллинса [63] представлена в виде ПЦА-системы среднего размера с алкильными цепями, расположенными по периферии молекулы (Рисунок 1.9).

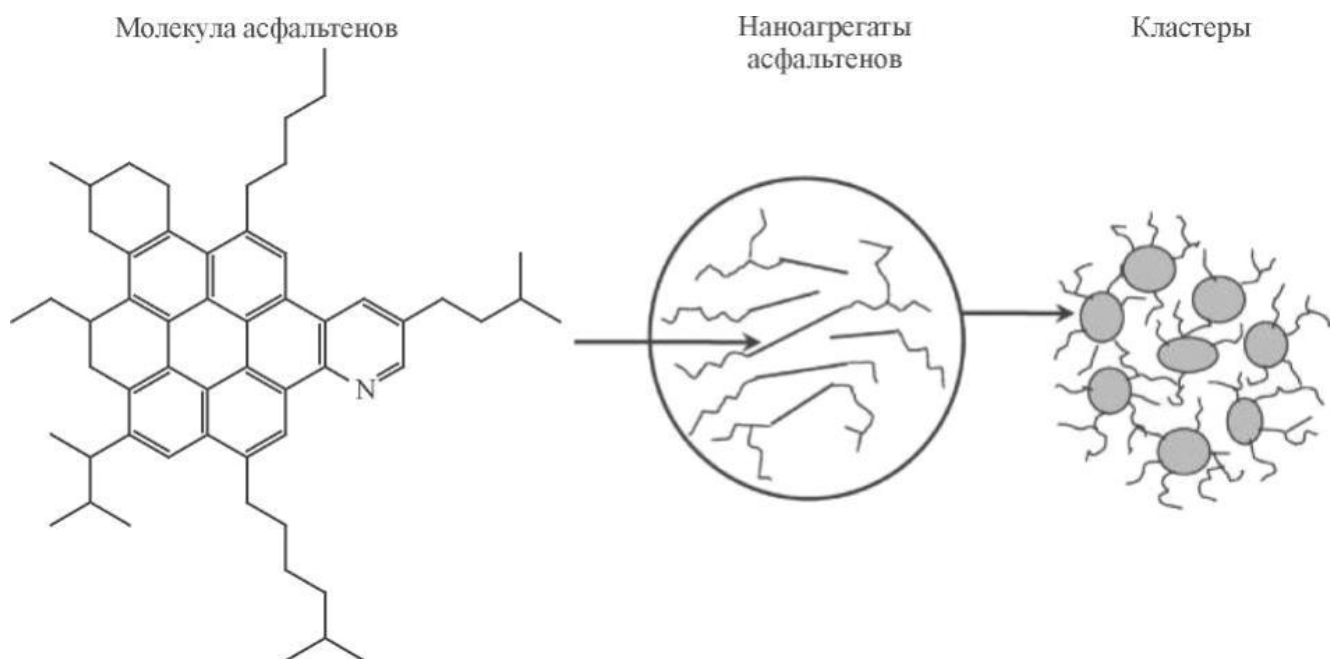


Рисунок 1.9 – Модель образования асфальтенов в НДС

По классификации предложенной БашНИИНП [22] для получения окисленных битумов нефти классифицируют по содержанию в них асфальтенов (А), смол (С) и твёрдых парафинов (П). При выполнении данного условия, нефть считается пригодной для производства окисленного битума:

$$A + C - 2,5 \cdot П > 0 \text{ и } A + C > 6. \quad (1.6)$$

В процессе жидкофазного окисления остаточного сырья происходит снижение масляных компонентов и увеличение асфальтенов, смолы при этом выступают в качестве промежуточных структур. Асфальтены образуются в результате совокупности процессов: дегидрирования нафтен, конденсации аренов, полимеризации мальтенов и за счет обрыва алкильных боковых звеньев бензольных групп [61].

Известно [60], что путем смешения различного остаточного нефтяного сырья с дистиллятными, окисленными или остаточными битумами возможно получить битум с необходимым уровнем физико – химических и механических свойств, которое достигается за счет оптимального соотношения объемов «дисперсной фазы и дисперсионной среды». Целенаправленное регулирование данного соотношения позволяет изменить размеры частиц дисперсной системы и тип нефтяного битума, которое ранее было нами рассмотрено.

Полноту смешения компонентов проверяют по температуре размягчения, которая является аддитивной величиной, равной среднеарифметическому значению температур размягчения

смешиваемых компонентов. По микроскопическим данным так же можно судить о совмещении, в противном случае смесь начинается расслаиваться [59, 60].

Метод компаундирования при соответствующем подборе компонентов позволяет получить дорожные битумы с заданным уровнем основных характеристик, удовлетворяющие требованиям норм технологического стандарта ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014.

1.4 Модифицирование как способ улучшения качества битумных вяжущих

1.4.1 Основные способы модифицирования вяжущих

На современном этапе строительства автомобильных дорог требуется использование высококачественных материалов, без которых тяжело обеспечить работоспособность и долговечность дорожной одежды. Нефтяные дорожные битумы являются главным компонентом асфальтобетонной смеси и наиболее подвержены всем деформациям.

Одним из наиболее часто применяемых приёмов увеличения надежности и долговечности асфальтобетонного покрытия является способ повышения уровня технических характеристик органического вяжущего, которое можно проводить либо в момент производства нефтяного битума, либо модифицировать на стадии выпуска товарного нефтяного вяжущего [64].

На Рисунке 1.10 показаны основные способы модификации битума.



Рисунок 1.10 – Способы модифицирования битумных вяжущих

Компаундирование – это метод управляемого смешения нефтепродуктов, которая позволяет сглаживать нестабильность свойств сырьевого потока путем дозированной подкачки другого, у которого есть запас качества [65].

Физические методы модифицирования, к которым можно причислить: СВЧ-активацию, воздействие электромагнитных, магнитных, ультразвуковых вибрационных и акустических полей, кавитацию и т.д. [66, 67, 68] несмотря на высокую эффективность характеризуются сложным аппаратным оформлением, энергоемкостью, большими капитальными затратами.

Современным и достаточно эффективным способом улучшения качества битумов служит метод модифицирования добавками разной природы, механизма воздействия [69, 70] (пластифицирующие, структурирующие, адгезионные, ингибиторы окисления, стабилизирующие, улучшающие низкотемпературные показатели и т.д.) позволяющие получать товарную продукцию с высоким уровнем структурно – механических свойств [69, 71, 72]. Однако отсутствие четкой классификации модифицирующих добавок, применяемых для нефтяных битумов, оставляет вопрос о комплексном подходе к их эффективному использованию открытым [71].

В своей работе [69] Соломенцев А.Б. проводя анализ о составе, свойствах, назначении и области применения добавок предложил следующую единую классификацию:

- по основным классификационным показателям, объединяющим в себя: вещественный состав, функциональное назначение, наименование ключевых составляющих, химическое соединение и активный компонент;
- по вспомогательным признакам: агрегатное состояние и товарный вид, способ введения в битум, тип взаимодействия, количество активных компонентов в модификаторе, функциональный эффект, наименование и назначение;
- разделение органических добавок на подгруппы по размеру молекул полимерных веществ, по поверхностно – активным признакам и виду полимерных материалов.

Модификаторы органических вяжущих и композиций на их основе можно классифицировать по следующим параметрам [69]:

- способ введения, согласно которому вещество можно ввести в битум двумя путями: прямо перед подачей в аппарат смешения либо «сухой» способ внедрения;
- степень воздействия [73] модифицирующего вещества, когда могут применяться две группы добавок: первая, улучшают существующие свойства нефтяного вяжущего и вторая, вызывают возникновение новых характеристик, существенно отличающиеся от исходного материала [74-78];
- назначение модифицирующего вещества, по которому выделяют функциональные и технологические. Функциональные модификаторы применяются для улучшения свойств или групп свойств, положительно отражающиеся на эксплуатационных характеристиках асфальтобетона, а технологические – для достижения стандартных показателей асфальтобетонных смесей, оптимизируя технологический процесс производства.

Обобщая работы [26, 29, 55, 71, 78-81, 83] можно перечислить основные технические требования к применяемым в составе органических вяжущих модифицирующим добавкам:

- физическая и химическая стабильность свойств на всех этапах жизненного цикла продукции;
- высокая совместимость с вяжущим при технологически оправданных температурах приготовления битумной смеси;
- достижение высокого эффекта модифицирования свойств вяжущего при малых концентрациях вводимого вещества;
- простота технологии совмещения вяжущего с модификатором, экономичность, высокая производительность;
- возможность регулирования таких свойств как прочность, пластичность, термоокислительная сопротивляемость, сдвигустойчивость, морозостойкость и влагустойчивость, что в конечном счете позволяет увеличить срок службы дорожной одежды в 1,5 – 3 раза;
- наращивание ассортимента выпускаемой продукции;
- достижение соответствия показателей органического вяжущего марки БНД и требований действующего ГОСТ 22245-90 или нового ГОСТа 33133-2014;
- экологичность и пожаробезопасность;
- доступность и дешевизна, достаточность ресурсов, высокая рентабельность конечной продукции;

По мнению Беляева К.В. [84] введение модифицирующих добавок соразмерных ССЕ битума позволяет преобразовать углеводородные компоненты битума в новые ассоциаты и изменить реологические свойства нефтяного вяжущего. По закону сродства структур материалов, модифицирующая добавка должна иметь схожий состав с битумным вяжущим, а с точки зрения модифицирования должна обладать схожими размерами с компонентами битума.

1.4.2 Полимерные модификаторы для нефтяных вяжущих

Как ранее было отмечено, качественные показатели классических дорожных нефтяных битумов не могут в полной мере удовлетворить возросшему уровню требований. Поэтому, все более широкое применение находят полимерно – битумные вяжущие [55, 56, 59, 69, 71, 72, 82].

К слову, полимер – это высокомолекулярное соединение, которое состоит из большого числа одинаковых или различных по строению составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями, к примеру, гомополимер, сополимер с регулярным чередованием звеньев, сополимер с неупорядоченным чередованием звеньев,

блоксополимер и привитой сополимер. При этом, структура макромолекулы характеризуется ее конфигурацией и конформацией в зависимости от теплового движения (флуктуация) [85].

Полимерам характерен интервал температур размягчения, высокоэластичные состояния, возможность проявлять свойства твердых тел и жидкостей, высокая устойчивость к деформативным напряжениям, вместе с тем, полимеры растворяются с предварительным набуханием, а их растворы отличаются высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Стоит отметить, что образующиеся растворы полимеров могут существовать в трех концентрационных режимах: разбавленном, полуразбавленном и концентрированном [86]. Отсюда полагают [87], что аномальная вязкость полимерных растворов от концентрации полимера вызвана межмолекулярными взаимодействиями в растворе полимера.

Вязкостные, высокоэластические и релаксационные свойства растворов и расплавов полимеров (реологическое поведение полимеров) зависят как от химического строения, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, так и от технологических параметров: температуры, напряжения и скорости деформации, давления и т.д. [88, 89].

В соответствии с терминологией, ПБВ – это модифицированные битумные вяжущие, которые получают в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52056 – 2003 [90] на основе нефтяного дорожного битума и бутадиен – стирольного блоксополимера.

Применение полимеров класса СБС в составе битума позволяет получить новый материал с высокими показателями качества. Согласно ГОСТ Р 52056 – 2003 если эти свойства принять за максимально достигаемый уровень, то область от него до показателей исходного битума будет областью модификации свойств (Рисунок 1.11).

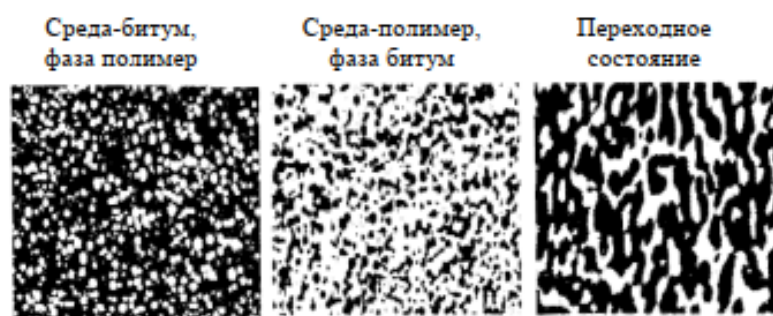


Рисунок 1.11 – Коллоидно – дисперсная система битума, модифицированная полимерным модификатором

Введение даже небольшой концентрации полимерного модификатора позволяет существенно изменить свойства исходного битума. Подбор концентрации (дозировки) полимерного модификатора осуществляется исходя из двух параметров: достижение требуемого

уровня показателей и минимальное повышение себестоимости битумного материала в сравнении с исходным.

Многочисленные исследования и анализ механизма действия полимерных модификаторов в среде битума позволили Гохману Л.М. [55] сформулировать основные требования к ним:

- полимеры должны обладать склонностью к ассоциации, образуя связи в среде битума (первая группа полимеров), что позволяет сформировать пространственный каркас при малых концентрациях добавки. При этом связи могут возникать за счет: объединения функциональных групп между собой, взаимодействия с асфальтенами или с функциональными группами асфальтенов, образуя физическую либо химическую связь, а также за счет узлов в блоксополимере, которые могут взаимодействовать между собой [91];
- полимерный модификатор не должен подвергаться термодеструкции в процессе приготовления ПБВ и в дальнейшем при эксплуатации в структуре покрытия;
- полимер должен полностью распределиться и раствориться в дисперсионной среде битума за небольшой промежуток времени;
- созданный каркас в битуме должен обладать необходимой прочностью и эластичностью, расширять температурный интервал работоспособности материала;
- полимерный модификатор должен сохранять физическую и химическую стабильность не только на всех стадиях производственного цикла приготовления ПБВ, но и в ходе эксплуатации полимермодифицированного асфальтобетонного покрытия [92].

Авторы работ [81, 93, 94] утверждают, что небольшие концентрации полимера, введенные в битум, начинают вести себя как дисперсная фаза и размещаются в мальтеновой среде не контактируя друг с другом. Однако, по мере увеличения концентрации полимера его частицы увеличиваются, слипаются и тем самым образуют рыхлую пространственную сетку. При дальнейшем повышении концентрации полимерного модификатора он сначала набухает в дисперсионной среде, образует сплошной каркас, в котором битумное вяжущее в роли дисперсной фазы размещается в узлах данного каркаса – происходит инверсия фаз [81, 94].

Результатами электронно-микроскопических исследований [93, 95] подтверждается, что в зависимости от концентрации полимера в битуме формируются различные состояния коллоидно – дисперсной системы.

Полимерные модификаторы, применяемые в составе битума, с учетом их структурных особенностей, состава, физико – механических свойств распределены в четыре группы [91, 95-99]:

- каучукоподобные полимеры (эластомеры);
- термопластичные полимеры (пластмассы, термопласты или пластомеры);
- термореактивные полимеры – смолы (реактопласты);

- термоэластопласты (термопластичные резины).

Эластомеры – высокоэластичные полимеры, макромолекулы которых имеют спиральное строение, способное удлиниться в несколько раз при прикладывании напряжений и обратно возвращаться в исходное состояние при их снятии. В составе битума наиболее часто применяются хлорпреновый (CR), этилен-пропиленовый (EPDM), стирол-бутадиен-стирольный сополимер (SBS) [100]. Стоит добавить [100], что этиленпропиленовым эластомерам свойственна достаточная стойкость к окислению, они повышают деформативность битумов, но имеют низкую растворимость в битуме. Бутилкаучуки хоть и повышают морозостойкость и водопроницаемость битумов, но подвергаются УФ-деструкции [100].

Термопласты – полимеры преимущественно линейной структуры, способные размягчаться при нагревании и переходить в вязкоупругое состояние при снижении температуры. Им свойственна достаточная прочность, но низкая трещиностойкость и эластичность при отрицательных температурах. В качестве полимер – модификаторов в составе битумного вяжущего могут применяться этилвинилацетат (EVA), атактический полипропилен (APP). Результаты исследований [97] показывают, что применение полиэтиленов повышают хрупкость и снижают пластичность битумов. Так же в работах [101-103] определена рабочая концентрация полимеров линейной структуры равной 4 – 8 %, при котором обеспечивается минимальный уровень эластичности.

В качестве термореактивных полимеров могут использоваться эпоксидные, карбамидные и формальдегидные смолы. Для создания каркаса в структуре вяжущего смолам требуется отвердитель. Существенным недостатком данных смол следует назвать достаточную хрупкость и твердость, что понижает их технологическое применение в производстве полимерно – битумных вяжущих, поскольку возникает опасность ухудшения уровня показателей полимерасфальтобетона после применения отвердителя и заметное снижение морозостойкости материала, не говоря уже о повышенной концентрации полимера в составе битумного вяжущего – свыше 10 % масс.

Термоэластопласты – полимерные модификаторы разветвленного строения сочетают в себе свойства термопластов и эластомеров, поэтому они чаще всего используются в производстве ПБВ. Известно три типа термоэластопластичных полимеров: полимеры класса стирол-бутадиен-стирол (СБС, SBS), стирол-изопрен-стирол (SIS) и стирол-этилен/бутилен-стирол (CE/BS).

Превалирование стирол – бутадиен – стирольных блоксополимеров и их различных вариаций в производстве ПБВ объясняется следующим [56, 104-107]:

- полимеры типа СБС способны образовать укрепляющий каркас при малой концентрации введенного полимерного модификатора;

- образующийся армирующий каркас в структуре битума обладает высокой прочностью на растяжение, малым удлинением при наложении нагрузок и сохраняет свои свойства при повышении температуры эксплуатации до максимально допустимых значений;

- полимерный модификатор попадая в среду вяжущего распределяется, и полимерная сетка буквально сшивается, встраивается в структуру битума, благодаря чему материал приобретает когезионную прочность и эластичность, зависящие от прочности связей и количества узлов в макромолекуле полимера и гибкости цепей между узлами сетки соответственно (Рисунок 1.12) [92, 108];

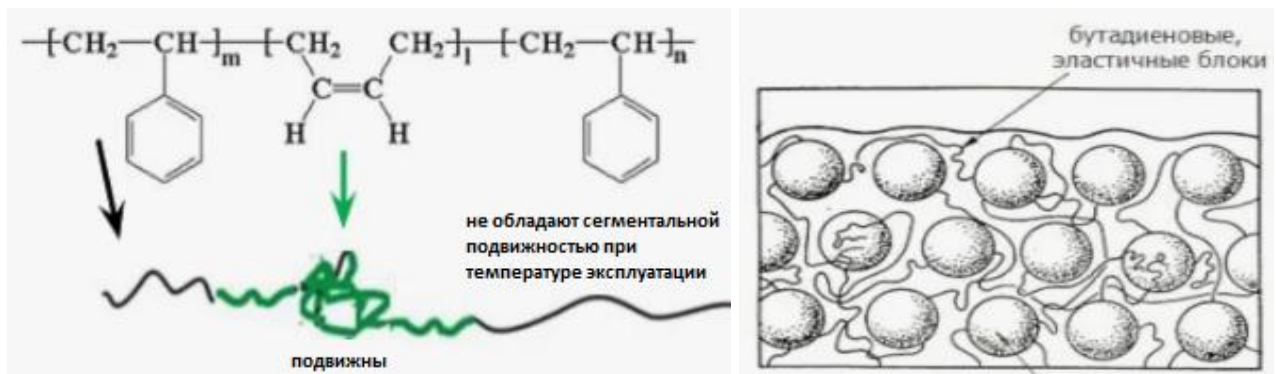


Рисунок 1.12 – Структура стирол – бутадиен – стирольного термоэластопласта

- термоэластопластичный полимер в широком диапазоне эксплуатационных температур способен сохранять стойкость к эластическим деформациям благодаря образованным физическим связям между бутадиеновыми и стирольными участками: полибутадиен остается эластичным до минус 60 °С, а полистирольные части сохраняют жесткость до температуры 100 °С [92];

- стирол – бутадиен – стирольный блоксополимер полностью распределяется и растворяется в дисперсионной среде битумного вяжущего благодаря близкому групповому составу с матрицей ПБВ – битумным вяжущим, содержащим большое количество ароматических углеводов;

- относительно невысокая молекулярная масса полимерного модификатора (до 100 тыс. а.е.м.) [92, 109-111];

- температура термодеструкции полимера порядка 210 °С;

Преимущества применения модифицированного полимерно – битумного вяжущего как основы для асфальтобетона подробно описаны в работах Гохмана Л.М. [66, 112, 113-116].

Асфальтобетон, приготовленный на основе ПБВ, обладает не только улучшенными физико-химическими и механическими показателями, но еще и отличается высокой

уплотняемостью и удобоукладываемостью. Остаточная пористость и водонасыщение модифицированного асфальтобетона на 30 % меньше, чем не модифицированного, что позволяет обеспечить наибольшую деформативность асфальтобетонного покрытия и повышенную усталостную прочность. Кроме того, такое покрытие имеет большую сопротивляемость к повышенным температурам эксплуатации [55].

Однако автором [112] приводится ряд недостатков, свойственных полимерам типа СБС:

- низкая атмосферостойкость, обусловленная наличием непрочных связей в цепи макромолекулы;
- длительное воздействие высокой температуры и кислорода воздуха в процессе приготовления, хранения и транспорта ПБВ вызывает выпотевание масел, расслоение и последующее термоокислительное старение составляющих компонентов;
- снижение растяжимости полимера при отрицательных температурах;
- плохая адгезия к минеральному наполнителю;
- высокая стоимость полимерного модификатора;

1.4.3 Способы приготовления полимерно – битумных смесей

Технология производства полимермодифицированного битумного вяжущего состоит в том, что происходит смешение составляющих компонентов: нефтяного битума, полимерного модификатора, пластифицирующего вещества и ПАВ-добавок (при необходимости). Максимальная энергоэффективность производственных циклов, небольшой промежуток времени для дозревания смеси – это ключевые критерии выбора технологии производства ПБВ.

В соответствии с распоряжением Минтранса РФ от 11.03.2003 № ОС-134-р рассматривается два основных способа получения ПБВ [36].

Выбор технологии производства ПБВ, т.е. способа совмещения полимера с битумом, имеет существенное влияние на свойства композиционного материала.

В работах [56, 91, 117-119] авторами рассматривается два основных способа приготовления ПБВ: одно- и двухстадийная схема.

По одностадийной схеме перемешивание составляющих ПБВ происходит в одном резервуаре: в нагретое до 120 °С битумное вяжущее дозировочно вводят полимерный модификатор, затем смесь проходит коллоидную мельницу, мельчится и распределяется в битуме. Из мельницы ПБВ поступает в емкость дозревания, где полимер набухает и растворяется при постоянном нагреве смеси до 160 °С. Если применяется пластификатор [119], то его вводят температурой 100 – 120 °С до введения полимерного модификатора. Добавление пластификатора позволяет поддерживать более мягкий температурный режим нагрева смеси, повышать

эффективность работы полимера, снизить его концентрацию в битуме, а также исключить из схемы коллоидную мельницу.

Блок схема производства ПБВ по одностадийной схеме представлена на Рисунке 1.13.

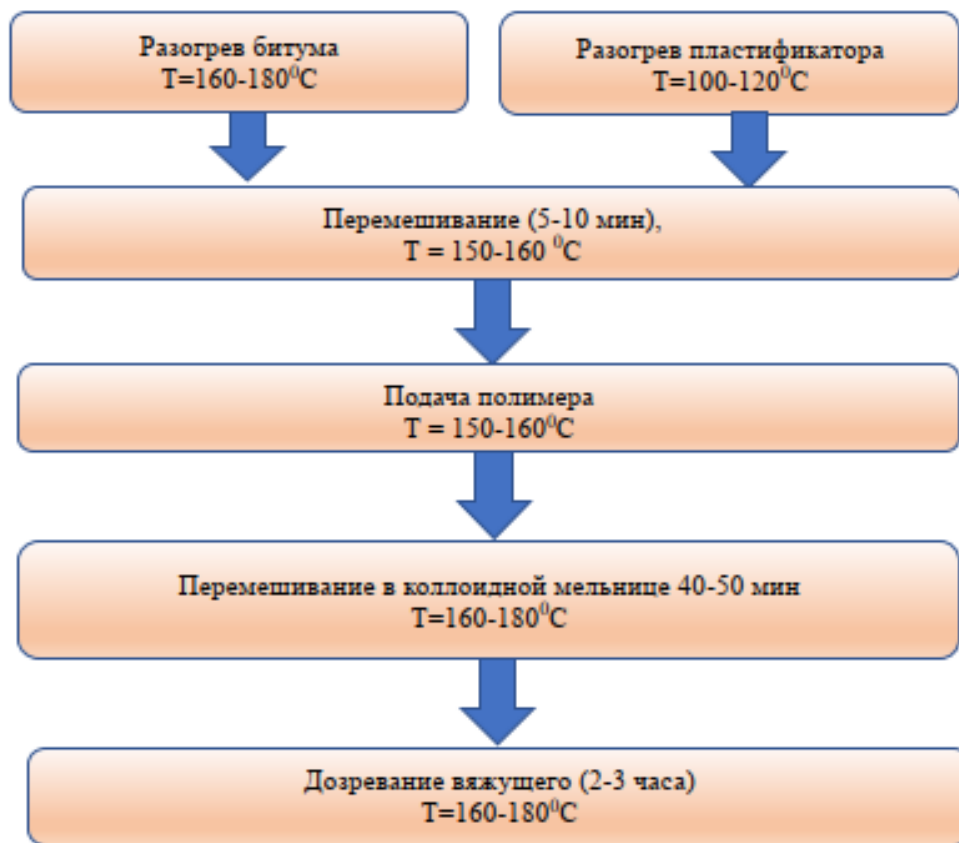


Рисунок 1.13 – Традиционная технология производства ПБВ

На первом этапе двухстадийной технологии производства ПБВ в пластификаторе с температурой 90 – 100 °С растворяют полимерный модификатор с заданной концентрацией, которая была ранее определена при подборе состава ПБВ. После полной гомогенизации данный раствор при постоянном перемешивании вводят в горячий битум с температурой 140 – 160 °С

К основным достоинствам одностадийной схемы производства, согласно которому все составляющие компоненты ПБВ перемешиваются в одной емкости, следует отнести:

- возможность применения битума с различными характеристиками, когда компаундируемый термоэластопластичный полимер и пластификатор не связаны определенным соотношением;

- гибкость процесса, которая проявляется в последующем добавлении полимера и (или) пластификатора с целью исправления приготовленной рецептуры ПБВ при несоответствии показателей качества нормам технологического стандарта ГОСТ Р 52056 – 2003;

- энергоэффективность процесса;
- непрерывность «однопроходной технологии», высокая производительность.

В свою очередь, двухстадийная схема, по которой предварительно готовится раствор модификатора в пластификаторе в установленной концентрации, затем данный раствор смешивают с нагретым обезвоженным битумом, отличается тем, что:

- небольшие молекулы пластификатора подвижны и быстро проникают между звеньями изогнутых цепей полимера, раздвигая длинные участки, при этом полимерный модификатор «набухает», значительно увеличивается в объеме, связи между макромолекулами ослабевают, набухание переходит в растворение за меньшее время;

- удельная поверхность полимера больше, за счет чего достигается большая однородность состава, ПБВ отличается большей устойчивостью к расслоению, эксплуатационные и технологические характеристики готового продукта обладают большей стабильностью во времени [120].

1.4.4 Роль пластификатора в составе полимерно – битумных вяжущих

По мнению авторов [83, 110, 121-124] для эффективного распределения полимерного модификатора в дисперсионной среде вяжущего, а также для придания полимермодифицированному асфальтобетону возможность сопротивляться повышенным растягивающим напряжениям без разрушения требуется применение маловязких органических вяжущих с уровнем пенетрации при 25 °С 130 – 200 или 200 – 300 х 0,1 мм, в которых поддерживается оптимальное соотношение «асфальтенов:мальтенов». Но, получаемые окисленные битумы относятся к «гелевой» структуре [123], они обеднены мальтеновыми компонентами, вследствие чего частицы дисперсной фазы и полимерного модификатора конкурируют за дисперсионную среду.

Для ускорения процесса растворения и распределения полимера, обеспечения более низких технологических температур приготовления ПБВ, исключаящие деструкцию полимера и его окислительное старение, снижения концентрации вводимой полимерной добавки, а также понижения температуры хрупкости [32, 55, 110] в процессе производства полимерно – битумных смесей согласно ГОСТ Р 52056 – 2003 предусмотрено применение пластификатора, который успешно справляется с данными задачами. На Рисунке 1.14 показано, как полимерная добавка набухает и постепенно растворяется в мальтенах нефтяного вяжущего.

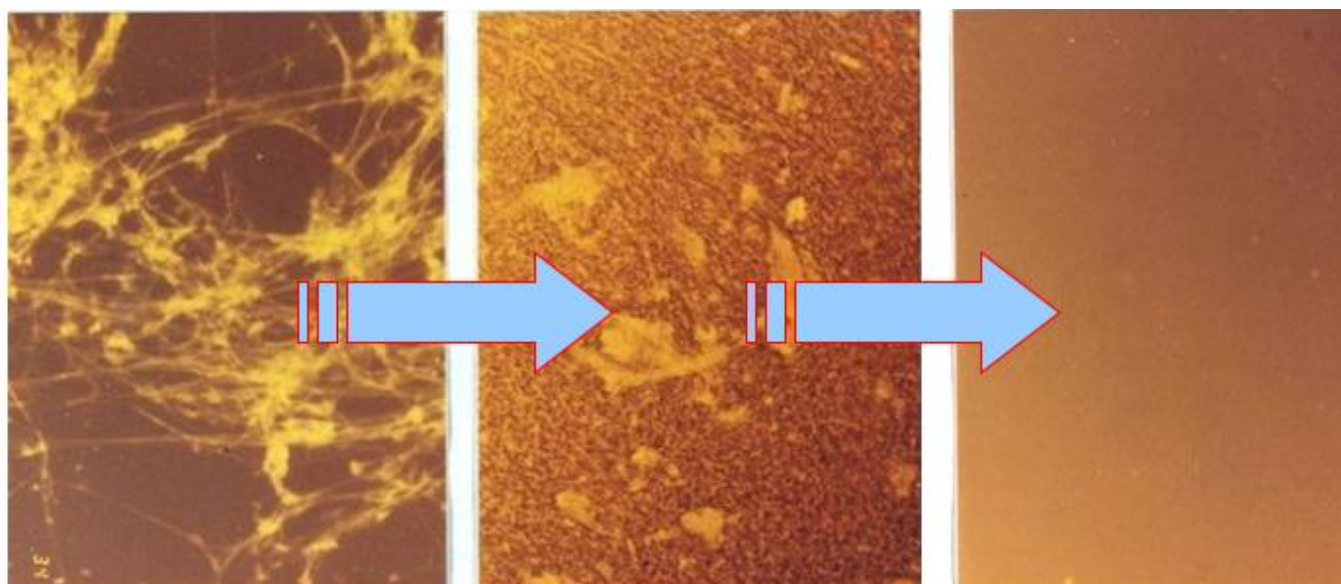


Рисунок 1.14 – Растворение полимера типа СБС в дисперсионной среде битумного вяжущего

Автор [126] отмечает, что для веществ со значительной молекулярной массой при различной диффузионной скорости смешения свойственна стадия предварительного «набухания». При попадании полимера в среду растворителя начинается поглощение низкомолекулярных углеводородов, молекулы пластификатора проникая в свободное пространство между узлами макромолекулы раздвигают блоки, происходит ослабление межмолекулярных сил, макромолекула полимера диффундируют в пластификаторе.

Согласно утверждениям Галдиной В.Д. [56] процесс набухания может быть ограниченным и неограниченным. Ограниченное набухание ведет к образованию геля за счет растворения полимера в растворителе, присутствуют две фазы: гель и насыщенный раствор полимера.

Линейные полимеры более склонны к неограниченному процессу набухания, при котором полимер набухает, но не растворяется. Изменение внешних факторов может повлиять на переход одного типа в другой.

Также различают меж- и внутримолекулярное набухание. В первом случае, пластификатор проникая между элементами надмолекулярных участков занимает весь объем полимера. Если применяемый пластификатор и полимерная добавка близки по групповому химическому составу, то молекулы пластификатора переходят внутрь данных структур, раздвигая отдельные участки, а потом полностью длинные цепочки полимера, при этом наблюдается увеличение объема полимера. Следующим этапом будет растворение добавки. Набухание полимера наблюдается не во всех пластифицирующих основах, а лишь в тех, где есть групповое «сродство».

В работах [113, 127] указывается, что составу ПБВ без пластифицирующего компонента свойственна повышенная динамическая вязкость и жесткость, что затрудняет процесс перекачки

смеси, перемешивание с минеральным наполнителем и усложняет технологический процесс укладки дорожного покрытия, повышает водонасыщение.

Для достижения необходимого уровня показателей качества полимерно – битумного вяжущего использование пластификатора становится необходимым условием. Но необходимо помнить, что применение дополнительного компонента в ПБВ не только повышает стоимость продукции, но также может привести к нарушению термодинамического равновесия системы, поэтому правильный подбор пластификатора один из основополагающих задач в производстве полимерно – битумных смесей.

К основным критериям при выборе пластификатора для производства ПБВ следует отнести [123, 124]:

- высокую температуру вспышки (более 200 °С) и кипения;
- низкое содержание воды (менее 0,03 см³);
- малую испаряемость;
- высокую растворяющую способность пластификатора к вводимому полимеру (структурно групповой анализ);
- сопоставимость пластификатора и битумного вяжущего по «степени структурированности»;
- быстрое достижение однородности состава;
- безопасность и доступность.

С учетом группового химического состава пластификаторы можно разделить на два класса: парафинонафтеновые и ароматические [31, 110, 114]. К первому классу можно отнести вакуумный газойль, мазут, индустриальное масла, рафинаты масляного производства [30, 32, 115], ко второму – газойли каталитического крекинга, экстракты селективной очистки, различные кубовые остатки [26, 29, 37, 55, 115, 116, 126].

Парафинонафтеновые пластификаторы улучшают низкотемпературные свойства вяжущего, а ароматические благодаря близкому составу с введенным полимером повышают полноту растворения, позволяют получить развитый внутренний каркас в битуме.

В качестве традиционных пластификаторов в составе ПБВ применение нашли товарные индустриальные масла [56, 110, 124, 116, 127] марок И-20, 30, 40, 50, обогащенные парафинонафтеновыми углеводородами, содержание которых свыше 75 – 80 % масс.

По мнению автора [128, 129] исключение из состава ПБВ индустриального масла производится по ряду причин:

- индустриальное масло – это товарный нефтепродукт, содержащий в своем составе различные присадки, ведущие к удорожанию стоимости нефтепродукта, однако не имеющие технологического назначения в составе ПБВ;

- парафинонафтеновые углеводороды являясь низкополярными компонентами в индустриальном масле имеют низкую растворяющую способность к полярным компонентам окисленного битума;

- недостаточная динамическая вязкость битумов, которые являются основой для производства ПБВ, ухудшается введением индустриального масла, вследствие полимермодифицированное асфальтобетонное покрытие обладает низкой когезионной прочностью;

- индустриальное масло, нарушая баланс в дисперсной системе вяжущего, ведет к разрушению внутренних связей, выпотеванию масляных компонентов из асфальтобетона, ускоренному термоокислительному старению ПБВ;

- сравнительно низкая плотность индустриальных масел ($890 - 910 \text{ кг/м}^3$) в составе ПБВ будет определять быструю их «вымываемость» из структуры дорожного покрытия.

Вышеперечисленные факторы поясняют мотив исключения индустриального масла из состава ПБВ согласно распоряжению СТО АВТОДОР 2.6 – 2013.

1.4.5 Совместимость системы «битум – пластификатор – полимер»

Высоцкая М.А., Аюпов Д.А в своих работах [116, 130] расслаиваемость полимерно – битумных вяжущих рассматривают с точки зрения дисперсных систем, стабильность которых во многом зависит от степени сродства мальтенов и асфальтенов. В случае, если нефтяное вяжущее содержит высокую концентрацию асфальтенов и твердых парафинов, то расслоение может наступить в результате выпадения частиц дисперсной фазы при понижении температуры. Двухфазная система битумного вяжущего при определенной температуре представляет собой истинный раствор, но при ее снижении наблюдается фазовое разделение. Для ПБВ температура, при которой обеспечивается однофазное состояние значительно выше.

Аюпов Д.А. [130] относит полимерно – битумные вяжущие к лиофобным системам, обладающие избыточной поверхностной энергией. Энтальпийный фактор за счет укрупнения частиц стремится снизить избыточную энергию.

В лиофильных системах преобладает энтропийный характер, который вызывает диспергирование частиц дисперсной фазы, а в лиофобных наблюдается агрегация частиц и их последующая седиментация. Автор так же отмечает, что движущей силой седиментации является разность плотностей между дисперсионной средой и фазой.

Проблема расслаиваемости ПБВ накладывает определенные технологические сложности на этапе хранения и транспортировки. Так, к примеру, согласно ГОСТ 52056 – 2003 [90], ПБВ после длительного хранения допускается к применению только после перемешивания при

температуре не более 160 °С до однородного состояния и при условии соответствия физико – химических свойств заявленным в настоящем стандарте. Так же в случае хранения ПБВ более 8 ч в нагретом состоянии для предотвращения расслоения необходимо обеспечить его эффективную циркуляцию с помощью битумного насоса с периодичностью не более 2 ч и т.д.

Для приготовления стабильного ПБВ с высоким уровнем показателей качества нужно принимать во внимание принципы проектирования сложных термодинамически неустойчивых систем (Таблица 1.2): свойства полимерного модификатора, его механизм взаимодействия с битумным вяжущим, устойчивость получаемой коллоидной системы, физико – химические свойства готовой продукции, воздействие на него высоких температур и т.д.. Более подробно критерии подбора компонентного состава ПБВ представлены в Таблице 1.2 [110, 123, 116, 128, 131].

Галдина В.Д. [56] отмечает, что признаком полной совместимости системы «полимер – битумное вяжущее» является отсутствие расслоения.

В другой работе [38] совместимость вяжущего и полимерной добавки поясняется групповым химическим составом (ГХС) смешиваемых компонентов, который обусловлен природой, составом исходного нефтяного сырья, технологией его производства. Изучение ГХС и соотношения групп в органическом вяжущем позволяет прогнозировать физико – химические свойства материала. Таким образом, зная соотношение масел, смол, асфальтенов в нефтяном вяжущем, можно выбрать оптимальный состав пластификатора.

Таблица 1.2 – Принципы подбора компонентного состава ПБВ

Принцип подбора	Описание
1	2
Строение и структура полимерного модификатора	Введенный полимерный модификатор, пластификатор (при его необходимости), матрица – битумное вяжущее должны иметь схожий групповой химический состав, который позволит равномерно распределиться полимеру во всем объеме дисперсионной среды максимально достигая полноты растворения. Максимальный размер частиц полимерного модификатора после стадии набухания не должен превышать 100 нм
Механизм взаимодействия полимера с битумным вяжущим	Полимерный модификатор должен быть склонен к ассоциации для образования пространственного укрепляющего каркаса во внутренней структуре битумного вяжущего при его минимальной концентрации
Эксплуатационные свойства готового ПБВ	Получаемый ПБВ имеет высокую эластичность, широкий температурный диапазон вязкоупругого состояния

Продолжение таблицы 1.2

1	2
Устойчивость системы, температурные воздействия	ПБВ не должен подвергаться расслоению, при воздействии высоких температур в процессе производства. Составляющие ПБВ не должны подвергаться деструкции, испаряться, подвергаться окислению
Стабильность показателей ПБВ	Высокий уровень проектируемых показателей ПБВ должен оставаться неизменным на всех этапах жизненного цикла продукции: производство, хранение, транспорт, эксплуатация
Пожарная безопасность	Применяемый пластификатор должен быть пожаробезопасным и иметь температуру вспышки выше 200 °С

Так, например, в работе [132] изучена сопоставимость сополимера СБС марки SBS СН 1301-1Н и семи видов пластификаторов различной структуры. В структуре сополимера СБС присутствуют блоки стирола и бутадиена. Анализ данных позволяет заключить, что наиболее эффективное растворение сополимера СБС проходило в пластифицирующих основах ТГКК (тяжелый газойль каталитического крекинга) и ЭСОМ (экстракт селективной очистки масел) с высоким содержанием смол и ароматических групп до образования гомогенной, устойчивой смеси.

В работах [123, 133] авторы указывают, что главным условием получения устойчивого к процессам старения и расслоения матрицы для ПБВ является правильное сочетание полимерной добавки и пластификатора. Если последний имеет сходство на уровне структур с полимерной добавкой, то наблюдается молекулярное диспергирование, т.е. образование истинного раствора.

Количество мальтеновых групп в пластификаторе и химические связи в них может быть одним из важных параметров подбора состава ПБВ. При оценке совместимости «битумное вяжущее – пластификатор» можно воспользоваться таким свойством вяжущего, как степень структурированности. Степень структурированности битумов косвенно характеризует температура размягчения битума и его динамическая вязкость при 60 °С. В производстве ПБВ на основе маловязких битумов следует применять более вязкие пластификаторы с меньшим содержанием мальтеновых групп и наоборот.

Вторым параметром, позволяющим подобрать стабильный состав ПБВ, можно назвать плотность, а точнее близость плотностей пластификатора и органического вяжущего, по которому можно вести поиск пластифицирующей основы. Близкие значения плотностей позволяют равномерно смешивать компоненты до однородного состояния [115].

В литературе [134 – 137] совместимость битумного и полимерного компонентов в ПБВ оценивают по растворимости полимера в толуоле, близком по параметру растворимости к

мальтеновой фракции битумного вяжущего. Если значения параметра растворимости полимера лежит в диапазоне растворимости мальтенов вяжущего, то полимер и битум обладают хорошей совместимостью.

ПБВ является классическим примером коллоидной системы, совместимость компонентов которой можно оценить размерами частиц дисперсной фазы, используя микроскопические методы исследования. Так, чем выше дисперсность частиц битум полимерных смесей, тем лучше однородность и сродство [130].

1.5 Термоокислительные процессы старения полимерно – битумных вяжущих

В процессе производства ПБВ, на этапе приготовления полимермодифицированного асфальтобетона, его транспортировке, укладке и во всем сроке эксплуатации дорожного полотна вяжущее подвергается температурным, атмосферным, механическим и химическим воздействиям, которые изменяя структуру на уровне дисперсных систем, ухудшают свойства нефтяного вяжущего, а значит существенно снижают долговечность полимерасфальтобетонного полотна [138 – 140].

1.5.1 Двухэтапное термоокислительное старение ПБВ

Авторы [141-144] рассматривают двухэтапное термоокислительное старение вяжущих:

- технологическое старение или «кратковременное» [141, 143-144], в процессе которого битумное вяжущее претерпевает интенсивные изменения свойств и их значительное ухудшение. Сюда относятся этапы приготовления асфальтобетонной смеси, при котором тонкая пленка вяжущего соприкасается с нагретым до высоких температур минеральным наполнителем, а также транспортировка и дальнейшая укладка дорожного покрытия.

- эксплуатационное старение, т.е. «долговременное», в ходе которого на поверхности дорожного покрытия появляются усталостные трещины [143-145].

Как ранее было отмечено технологическое старение вызывает интенсивный «метаморфоз» органического вяжущего: уменьшается количество мальтеновых компонентов, в результате окислительной деструкции образуются радикалы, которые полимеризуются до высококарбонизированных соединений, увеличивая содержание смолисто – асфальтовых структур [146]. Основываясь на этом, автор [142] полагает, что битумы, полученные методом жидкофазного окисления, более подвержены процессам старения.

В работе [147] проводились исследования по изучению индекса старения битума. Как выяснилось, индекс старения битума на стадии технологического старения увеличился на 5 пунктов, а при эксплуатационном, после 8 лет работы полотна – лишь на 1 пункт.

Стоит заметить [145, 148], что органическое вяжущее в составе асфальтобетона в процессе эксплуатационного термоокислительного старения проходит четыре стадии: упрочнение внутренней структуры с дальнейшей стабилизацией, начало деструкции и конечное разрушение.

Вначале легкие компоненты испаряются, масла превращаются в высокомолекулярные смолы, а смолы – в асфальтены, образуется коагуляционная сетка из асфальтенов, улучшаются структурно-реологические свойства, наблюдается увеличение сцепления битумного вяжущего с минеральным наполнителем, покрытие становится достаточно прочным и пластичным.

Второй этап старения сопровождается увеличением содержания асфальтенов, нарастанием жесткости пространственной структурной сетки из асфальтенов.

На последних этапах жизненного цикла по мере эксплуатации полотна в нем протекают деструктивные процессы, вымываются смолы, увеличивается содержание асфальтенов, они начинают конкурировать за дисперсионную среду, обнажаются отдельные участки контактов асфальтенов, снижается когезионные взаимодействия, протекают процессы карбонизации – т.е. обогащения углеродом, вяжущее в структуре асфальтобетонного покрытия становится вязким, жестким, хрупким, менее пластичным и эластичным, наблюдается резкое снижение влагоустойчивости, усадка, растрескивание поверхности.

1.5.2 Основные процессы при термоокислительном старение

К основным факторам эксплуатационного старения вяжущего можно отнести:

- суточные и сезонные температурные колебания;
- ультрафиолетовое и инфракрасное солнечное излучение;
- воздействие озона, кислорода;
- механическая знакопеременная нагрузка со стороны автомобильного и грузового транспорта;
- применение противогололедных минеральных солей в зимний период года [149, 150, 151, 152].

В работе [152] процесс термоокислительного старения полимермодифицированных битумных вяжущих рассматривается как совокупность процессов старения составляющих компонентов.

Особенность механизма старения ПБВ состоит в том, что на процесс старения битума накладывается процесс старения полимера. Подобная аномалия скорее всего связана с тем, что в

механизм старения ПБВ включается механизм старения полимерного модификатора, при котором полимер подвергается термодеструкции с образованием низкомолекулярной макромолекулы, что приводит к снижению температуры размягчения ПБВ.

Типовыми реакциями, сопровождающие необратимые изменения битумного вяжущего в процессе ТОС, считаются [138]:

- термодистилляция или испарение легких компонентов битумного вяжущего, происходящие на поверхностном слое, зависящее от вязкости вяжущего, количества мальтеновых групп и температуры окружающей среды;

- полимеризация, зависящая от температуры и продолжительности воздействия. При повышенной температуре протекают реакции дегидрирования с образованием высокомолекулярных продуктов уплотнения, при средних значениях температур – образуются перекисные соединения;

- оксополимеризация, протекающая в поверхностных слоях битумного вяжущего при ультрафиолетовом излучении с образованием нейтральных и кислых продуктов окисленной полимеризации;

- полиоксиконденсация, усиливающаяся при действии кислорода воздуха, является основным процессом разрушения битумного вяжущего.

Кузнецов Д.А. в своей работе [153] отмечает, что подверженность вяжущего процессам старения напрямую зависит от наличия и количества легкоокисляющихся компонентов и связей в их молекулах.

В свою очередь, старение полимерного модификатора протекает в несколько этапов:

- термодеструкция, как наиболее быстрый процесс, в результате которого разрывается полимерная цепочка и образуются стабильные звенья - макромолекулы с меньшей молекулярной массой;

- деструкция полимера под действием УФ – излучения, при котором происходит ионизация молекулы, ее активация и отрыв водорода с образованием радикалов;

- механическая деструкция полимера с разрывом макромолекул;

- окислительная деструкция, протекающая по радикально – цепному механизму.

Из перечисленных ранее факторов старения [149-152, 154] наиболее агрессивным по отношению к полимерам типа СБС является кислород воздуха, остальные же выступают в роле инициатора.

Бутадиен – стирольные термоэластопласты типа СБС $[...CH=CH-CH=CH-CH_2-CH(C_6H_5)-...]_n$ имеет в своей структуре непредельные дивинильные звенья, которые в процессе старения более подвержены окислительной деструкции с образованием перекисных соединений, те, в свою очередь, разлагаясь образуют радикалы.

По мнению Поляковой В.И. [155] у полимеров с разветвленной структурой снижено межмолекулярное взаимодействие из – за трудности ориентации боковых звеньев, расположенные вблизи друг от друга, вследствие данные полимеры обладают большей пластичностью, текучестью и растворимостью при более низких температурах. Вдобавок, разветвленные полимеры более подвержены процессу старения, потому что в рыхлую макромолекулу полимера обеспечивается больший доступ кислорода воздуха.

Интенсивная термодеструкция полимера вызывает переход из области обратимой деформации в необратимую с изменением высокоэластического состояния в вязкотекучее [155].

Процесс окислительного старения характерен для пластификаторов в составе ПБВ. Так, включение в состав полимерно – битумных смесей индустриального масла приводит к снижению концентрации парамагнитных центров в асфальтенах, выступающие в роли ингибиторов окисления (антиоксидантов) [155-157].

Индустриальное масло, состоящее из легких фракций нефтяных масел, не имеет достаточной стойкости к термодистилляции и термоокислению. При воздействии высоких температур наблюдается испарение легких фракций ИМ, концентрирование высокомолекулярных компонентов, охрупчивание материала.

Согласно исследованиям [155], процесс старения в полимерно – битумных смесях, не содержащие в составе индустриальные масла, интенсифицируется только через 8 ч прогрева в тонкой пленке при температуре 160 °С, в то время как смеси, содержащие масло, не выдерживают и 5 ч.

Как полагает автор [157] большая устойчивость ПБВ смесей без индустриального масла заключается в том, что свободные радикалы САВ образуют надмолекулярные соединения (ассоциаты) с делокализованными системами π -электронов конденсированных ароматических структур. Так, в процессе окислительной деструкции полимера СБС, радикал не позволяет связываться кислороду с ненасыщенными бутадиеновыми звеньями, а связывает перекисный радикал с образованием устойчивой молекулы.

Так, в работе [158] описывается способ производства ПБВ с заменой ИМ на смесевой пластификатор, состоящий из затемненного вакуумного газойля и экстракта селективной очистки масел и полностью состоящий из ЭСО [159]. Получаемый ПБВ полностью соответствует требованиям качества, имеет повышенную атмосферостойкость и сниженную себестоимость по сравнению с ПБВ на основе индустриального масла.

Выводы по главе 1

На основании анализа литературных данных были сделаны следующие заключения:

1 Перспективным направлением повышения эксплуатационных характеристик нефтяных вяжущих является модифицирование функциональными и полимерными добавками. Производство и применение модифицированных битумов и полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве имеет положительную тенденцию роста как в России, так и за рубежом.

2 Применение стирол-бутадиен-стирольных термоэластопластов в составе вяжущего превалирует над другими типами полимерных добавок благодаря ряду ценных свойств. Одним из факторов, сдерживающих темпы роста производства ПБВ служит высокая стоимость готовой продукции. Поэтому стоит вопрос о синтезе новых функциональных и полимерных добавок к битумам с невысокой стоимостью.

3 Несмотря на все положительные стороны, включение в состав пластификаторов – индустриальных масел не только удорожает стоимость конечной продукции, но и вызывает расслоение вяжущего и его ускоренное старение. В связи с чем поиск альтернативных пластификаторов для ПБВ, с учетом совместимости группового химического состава трехкомпонентной системы «битум-полимерная добавка-пластификатор» остается актуальной задачей битумного производства.

4 Проблема улучшения стабильности битумных вяжущих к термоокислительным процессам старения остается пока актуальной.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ БИТУМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1 Выбор и обоснование объектов исследований и компонентов для синтеза модифицирующих добавок к нефтяным битумам

Для исследований в качестве основы для приготовления модифицированных битумов и полимерно-битумных вяжущих были использованы нефтяные битумы с битумной установки ООО «Газпром нефтехим Салават», свойства которых представлены в Таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Показатели качества битума марки БНД 60/90, полученный по технологии «окисление-компаундирование»

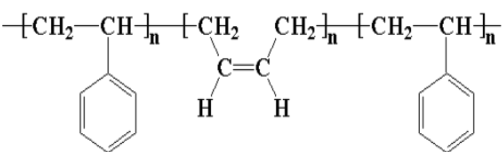
Наименование показателя	Нормы для битума по ГОСТ 22245 – 90	БНД 60/90
Глубина проникания иглы, х 0,1 мм: при 25 °С при 0 °С	61-90 не менее 20	77 24
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	47	47
Растяжимость, см, при 25 °С при 0 °С	не менее: 55 3,5	46 4,6
Температура хрупкости, °С	не выше минус 15	минус 24
Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	не более 5	8
Температура вспышки, °С	не ниже 230	326
Индекс пенетрации	от -1,0 до +1,0	0,26

Таблица 2.2 – Показатели качества глубокоокисленных битумов с установки производства битумов ООО «Газпром нефтехим Салават»

Показатель качества	Глубокоокисленный битум (ГОб)				
Температура размягчения, °С	48	55	63 (I)	71	63 (II)
Глубина проникания иглы при 25 °С, × 0,1 мм	76	60	30	20	38
Глубина проникания иглы при 0 °С, × 0,1 мм	55	39	27	12	29
Изменение температуры размягчения после старения, °С	2,5	1,2	4,7	5,5	8,0
Изменение массы образца после старения, % масс.	0,01	0,02	0,10	0,09	-
Кислотность после старения (рН)	6,1	6,4	7,5	7,8	-
Показатель адгезии, % масс.	78	60	85	82	-

Для получения ПБВ использовали бутадиен-стирольный термоэластопласт марки ДСТ-30-01 производства АО «Воронежсинтезкаучук» (ПАО «СИБУР Холдинг») в виде гранул (Таблица 2.3). Согласно техническим характеристикам, эти полимеры специально используются для модифицирования битумов дорожного назначения. Выбор данного полимера обусловлен их разнонаправленностью воздействия на структуру битумов. Они обеспечивают тепло- и морозостойкость, водостойкость, высокую эластичность.

Таблица 2.3 – Техническая характеристика термоэластопласта ДСТ-30-01

Показатель	Значение
Содержание связанного стирола, % масс.	27 - 31
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1
Массовая доля летучих веществ, %	0,5
Массовая доля золы, %	2,0
Массовая доля антиоксиданта, %	от 0,2 до 0,5
Условная прочность при растяжении, МПа	19,6
Относительное удлинение при разрыве, %	650
Относительная остаточная деформация, %	≤ 25
Эластичность по отскоку, %	≥ 50
Твердость по Шору А, усл. ед.	≥ 65
Внутренняя структура полимера	

В качестве пластификаторов при производстве полимерно-битумных вяжущих и повышения совместимости термоэластопласта с битумом, а также улучшения низкотемпературных характеристик битумного вяжущего применяли различные гудроны (Таблицы 2.4), вакуумный газойль (Таблица 2.5) с установки АВТ ООО «Газпром нефтехим Салават» и тяжелый газойль каталитического крекинга установки Г-42-102 ООО «Газпром нефтехим Салават» (Таблица 2.6). Эти продукты очень хорошо совместимы с битумом, обладают достаточным содержанием пластифицирующих соединений, что может положительно сказаться на свойствах ПБВ.

Таблица 2.4 – Показатели качества гудронов установки АВТ

Наименование показателя	Гудрон I	Гудрон II	Гудрон III	Гудрон IV
Температура размягчения, °С	32	31	28	29
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1003,9	980	-	1003
Вязкость условная при 80 °С, сек	87	-	-	87
Изменение температуры размягчения после старения, °С	4,0	2,0	6,0	5,5
Содержание серы, % масс.	-	2,63	-	-
Температура вспышки в открытом тигле, °С	279	274	310	332
Содержание асфальтенов, % масс.	14	12	-	-
Изменение массы образца после старения, % масс.	-	0,08	0,41	-
Кислотность после старения (рН)	-	4,6	-	-
Показатель адгезии после старения, % масс.	-	58	-	-

Таблица 2.5 – Физико-химические свойства и групповой углеводородный состав вакуумного газойля

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	900
Температура начала перегонки, °С	180
До 350 °С, выкипает % об.	17
Температура конца перегонки, °С	500
Объемная доля акцизных смол, %	15
Температура вспышки, °С	220
Парафинонафтеновые углеводороды, % масс.	65,6
Легкие ароматические углеводороды, % масс.	8,2
Средние ароматические углеводороды, % масс.	2,3
Тяжелые ароматические углеводороды, % масс.	15,9
Смолы (I) + (II), % масс.	4,9
Асфальтены, % масс.	3,1

Таблица 2.6 – Физико-химические свойства и групповой углеводородный состав тяжелого газойля каталитического крекинга

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	957
Температура вспышки в открытом тигле, °С	130
Кинетическая вязкость при 50 °С, мм ² /с.	19,65
Парафинонафтеновые углеводороды, % масс.	14,6
Легкие ароматические углеводороды, % масс.	2,2
Средние ароматические углеводороды, % масс.	9,5
Тяжелые ароматические углеводороды, % масс.	70,8
Смолы, % масс.	2,4
Асфальтены, % масс.	0,5
Коксуемость, % масс.	1,19

В настоящее время актуальным направлением в получении новых битумных продуктов является приготовление модификаторов для битумов и полимерно-битумных вяжущих на основе различных продуктов нефтехимических производств. Согласно рассмотренным данным по продуктам производства завода «Мономер» ООО «Газпром нефтехим Салават» были выделены продукты, которые могут быть использованы в качестве модификаторов, пластификаторов или добавок для производства битумной продукции или сырья для получения модификаторов к битумам:

- низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – это аморфно-кристаллическое вещество (степень кристалличности от 3 до 16 %), состоящее из линейных и разветвленных молекул, содержащих ненасыщенные связи, с бимодальным молекулярно-массовым распределением в интервале от 50 до 5250. Это вещество с высокой степенью неоднородности по химическому строению и по структуре на топологическом и надмолекулярном уровнях. Его молекулы, кроме скелетных CH_2 -групп, содержат ненасыщенные связи (карбонильные, виниленовые и др.) и концевые CH_3 -группы, которые можно использовать для проведения частичной полимеризации с ненасыщенными соединениями типа стирол в присутствии катализатора (например, серной кислоты). В результате можно получить полимерную добавку к битумам. Свойства НМПЭ представлены в Таблице 2.7;

- кубовый остаток ректификации стирола (КОРС) за счет содержания в нем до 70 % мономерного стирола может быть эффективно использован в процессах полимеризации и получения полимерного модификатора к битумам. Наличие в КОРС непредельных соединений делает его весьма перспективным для получения полимерных материалов. Свойства КОРС и стирола представлены в Таблицах 2.8 и 2.9 соответственно;

- кубовый остаток ректификации фталевого ангидрида (КОФА) содержит до 70 % фталевого ангидрида, который является необходимым компонентом в производстве пластификаторов типа диоктилфталатов. КОФА можно использовать в реакции этерификации с многоатомными спиртами и получить пластификатор для использования в производстве модифицированных битумов или ПБВ. Физико-химические свойства КОФА представлены в Таблице 2.10.

Таблица 2.7 – Показатели качества НМПЭ

Наименование показателя	Низкомолекулярный полиэтилен
Температура каплепадения, °C	80
Показатель преломления	1,4915
Динамическая вязкость расплава, мПа·с, в пределах	20-400
Массовая доля летучих веществ, %	0,5
Температура размягчения, °C	57
Молекулярная масса, тыс. г/моль	3,2

Таблица 2.8 – Физико – химические свойства КОРС

Наименование показателей	Значение
Вязкость кинематическая лом 20 °С, мм ² /с	7
Температура кипения, °С	145
Массовая доля альфа-метилстирола, % масс.	4,42
Массовая доля бензола, % масс.	0,0
Массовая доля изопропилбензола, % масс.	0,03
Массовая доля н-пропилбензола, % масс.	0,19
Массовая доля ортоксилола, % масс.	0,01
Массовая доля стирола, % масс.	62,8
Массовая доля суммы мета и параксилолов, % масс.	0,0
Массовая доля суммы парафиновых углеводородов, % масс.	0,02
Массовая доля суммы углеводородов С8, % масс.	8,91
Массовая доля толуола, % масс.	0,01
Массовая доля фенилацетилена, % масс.	0,14
Массовая доля этилбензола, % масс.	0,03
Массовая доля полимера, % масс.	2,2
Кинематическая вязкость, мм ² /с	12,68
Массовая доля сухого остатка, % масс.	41,8

Таблица 2.9 – Физико-химические свойства стирола

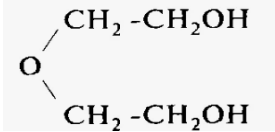
Наименование показателя	Стирол
Плотность, г/см ³	0,906
Температура кипения, °С	145
Температура плавления, °С	-30,6
Массовая доля стирола, %, не менее	99,60
Цветность по платинокобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	10

Таблица 2.10 – Физико-химические свойства КОФА

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	куски от светло-коричневого цвета
Массовая доля фталевого ангидрида, %	70
Температура плавления, °С	130,85
Температура разложения, °С	294,5
Плотность при 20 °С, отнесенная к плотности воды при 4 °С	1,527
Массовая доля масла, %	отсутствует
Массовая доля кислой фракции, %	98,88
В том числе:	
фталеый ангидрид	97,07
фталева кислота	2,03
Температура кристаллизации, °С	123,4

Для проведения реакции поликонденсации с КОФА использовали диэтиленгликоль и трёхатомный спирт глицерин. Физико-химические свойства которых представлены в Таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Физико-химические свойства глицерина и диэтиленгликоля

Наименование показателя	Глицерин	Диэтиленгликоль
Молярная масса, г/моль	92	62
Температура плавления, °С	17,9	-12,9
Температура разложения, °С	290	197
Плотность, г/см ³	1,260	1,113
Структурные формулы	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	
Химическая формула	HOCH ₂ -CH(OH)-CH ₂ OH	C ₄ H ₁₀ O ₃
Плотность, г/см ³	1,26	1,12
Агрегатное состояние	жидкость	жидкость
Цвет, запах	Без цвета и запаха	Без цвета и запаха
Растворимость в воде	Растворим в воде	Растворим в воде

2.2 Экспериментальные методы исследований

Для анализа качественных показателей образцов нефтяных битумов и полимермодифицированных битумных вяжущих использовали требования межгосударственного стандарта на дорожные битумы «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические требования» ГОСТ 33133-2014 и ГОСТ Р 52056-2003 «Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол. Технические условия».

2.2.1 Стандартные методы испытаний

В Таблице 2.12 представлен перечень стандартных методов испытаний, по которым проводили анализ исходного сырья, образцов битумов, полимерно – битумных смесей.

Таблица 2.12 – Перечень испытаний, проводимых для изучения физико-химических свойств нефтяных битумов

Показатель	Метод испытания
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	ГОСТ 33142-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры размягчения. Метод «Кольцо и Шар» ГОСТ 11506 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару»
Глубина проникания иглы при 25 °С, × 0,1 мм	ГОСТ 33136-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения глубины проникания иглы» ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы»
Глубина проникания иглы при 0 °С, × 0,1 мм	ГОСТ 33136-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения глубины проникания иглы» ГОСТ 11501-78 «Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы»
Изменение массы образца после старения, % масс.	ГОСТ 33140-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температур вспышки. Метод определения старения под воздействием высокой температуры и воздуха (метод RTFOT)». ГОСТ 18180-72 «Битумы нефтяные. Метод определения изменения массы после прогрева»
Изменение температуры размягчения после старения, °С	ГОСТ 33142-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры размягчения. Метод «Кольцо и Шар» ГОСТ 11506 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару»
Растяжимость при 25 °С, см	ГОСТ 33138-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения растяжимости» ГОСТ 11505 «Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости»
Температура хрупкости, °С	ГОСТ 33143-14 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу». ГОСТ 11507-78 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу»
Индекс пенетрации	ГОСТ 33134-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Определение индекса пенетрации»
Показатель адгезии, % масс.	ГОСТ 13614-2013 «Битумы и битуминозные вяжущие. Определение адгезии методом погружения в воду». ГОСТ 11508-74 «Битумы нефтяные. Методы определения сцепления битума с мрамором и песком»
Эластичность, %	ГОСТ 13398-2013 «Битумы модифицированные и битуминозные вяжущие. Определение эластичности»
Определение однородности ПБВ	ГОСТ Р 52056-2003 «Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия»
Определение плотности нефтепродуктов ареометром	ГОСТ 33364-2015 «Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром»
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333-2014 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле»
Температура каплепадения, °С	ГОСТ 6793-74 «Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения»
Показатель преломления	ГОСТ 18995.2-2022 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления

2.2.2 Лабораторные методики получения модифицированных гудронов, битумов и полимерно-битумных вяжущих

2.2.2.1 Получение модифицированных гудронов и битумов методом компаундирования

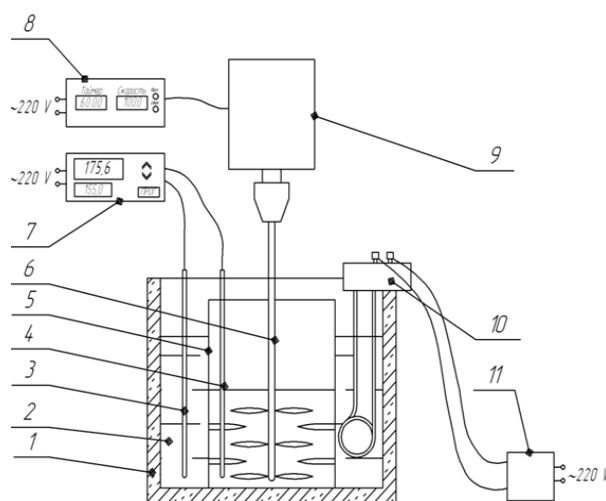
Для получения модифицированных гудронов использовали технологию компаундирования гудронов с модифицирующими добавками.

Для получения модифицированных битумов использовали две технологии:

- компаундирование битума с модифицирующими добавками;
- компаундирование битумов с гудроном, модифицированным добавками.

Для получения модифицированного гудрона - компаундирование гудрона с модифицирующими добавками;

Компаундирование и (или) модифицирование гудрона и битумов, согласно выбранной технологии, проводили на лабораторной установке периодического действия, схема которой представлена на Рисунке 2.1.



1 – баня изолированная; 2 – масло силиконовое ПМС; 3 – карман для термопары, измерение температуры в масле; 4 – карман для термопары, измерение температуры в битуме; 5 – емкость с битумом; 6 – мешалка лопастная; 7 – измеритель температуры; 8 – блок регулирования двигателем мешалки; 9 – электродвигатель; 10 – нагреватель электрический ТЭН; 11 – лабораторный автотрансформатор

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки

Непрерывное перемешивание осуществляется электромешалкой, с регулируемой частотой

вращения. Скорость и температура перемешивания в реакторе-емкости поддерживались постоянной. Время приготовления компаундированного битума фиксировалась с момента начала перемешивания до получения однородного по консистенции вяжущего. По окончании процесса модифицированный гудрон или битум сливали из емкости и исследовали их физико-химические свойства. В процессе компаундирования использовали верхнеприводную мешалку с возможностью регулировки скорости в диапазоне 50-2000 об/мин.

Параметры процесса компаундирования и модифицирования представлены в Таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Параметры процесса компаундирования и модифицирования гудронов и битумов

№	Наименование объекта	Параметры		
		Температура, °С	Время, мин	Обороты мешалки, об/мин
1	2	3	4	5
1	Гудрон I с добавками Д1, Д2 и Д3, полученные путем полимеризации НМПЭ со стиролом (КОРС)	120	60	200
2	Гудрон II с полиэфирными смолами, полученными на основе КОФА и глицерина (Д1 ¹), этиленгликоля (Д2 ²)	120	120 – 180	200
3	Гудрон II с 10 % масс. вакуумного газойля	100	60	150
4	Гудрон III с 0, 5, 10 % масс. вакуумного газойля	100	60	150
5	Глубокоокисленный битум 63 (II) с гудроном I, модифицированным добавками Д1, Д2 и Д3	140 – 160	30	250
6	БНД 70/100 с добавками Д1-1, Д2-2 и Д3-3, полученные путем полимеризации НМПЭ со стиролом (КОРС)	140 – 160	30	250
7	Глубокоокисленный битум 48 с добавками Д1 ¹ и Д2 ²	110 – 140	60	250
8	Глубокоокисленный битум 48 с гудроном II, модифицированным добавками Д1 ¹ и Д2 ²	140	60	250
9	Глубокоокисленный битум 55 с гудроном II, модифицированным добавками Д1 ¹ и Д2 ²	140	60	250
10	Глубокоокисленные битумы 55, 63 (I) с гудроном II	110 – 130	60	200

2.2.2.2 Получение полимерно-битумных вяжущих

Лабораторная установка получения полимерно-битумных вяжущих показана на Рисунке 2.1.

Для получения полимерно – битумных вяжущих использовали две технологии:

- компаундирование глубокоокисленных битумов с полимерсодержащими пластифицирующими добавками, приготовленными на основе тяжелого газойля каталитического крекинга и вакуумного газойля (одностадийная технология);

- компаундирование глубокоокисленного полимерсодержащего битума с гудроном, модифицированным вакуумным газойлем (двухстадийная технология);

Параметры процесса приготовления ПБВ представлены в Таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Параметры процесса получения ПБВ

№	Наименование объекта	Параметры		
		Температура, °С	Время, мин	Обороты мешалки, об/мин
1	Глубокоокисленные битумы 48 и 55 с полимерсодержащими пластифицирующими добавками ПД ₁ и ПД ₂	160	60	300
2	Глубокоокисленный битум 55 с полимером ДСТ-30-01	160	420 – 630	300
3	Глубокоокисленный полимерсодержащий битум 55 с гудроном II, модифицированным вакуумным газойлем	160	60	300

2.2.3 Методики по синтезу и приготовлению модифицирующих добавок

2.2.3.1 Синтез добавки на основе процесса полимеризации НМПЭ и КОРС

Процесс полимеризации НМПЭ со стиролом [160, 161], полученном разгонкой КОРС, осуществляли при температуре 110-120 °С в течении 120 мин с расходом серной кислоты 2,5 % масс. от массы мономера. Массовое соотношение НМПЭ:стирол составляло 1:1, 1:2 и 1:4. В результате процесса полимеризации были получены полимерные добавки Д1, Д2 и Д3 соответственно. Стирол был получен разгонкой КОРС при температуре 140 °С. Его выход составил 72 % масс. от КОРС. Полученными добавками модифицировали гудрон I. Содержание добавок в гудроне I составляло 5, 10, 20 и 30 % масс. На Рисунке 2.2 представлена предполагаемая структура полученного полимера.

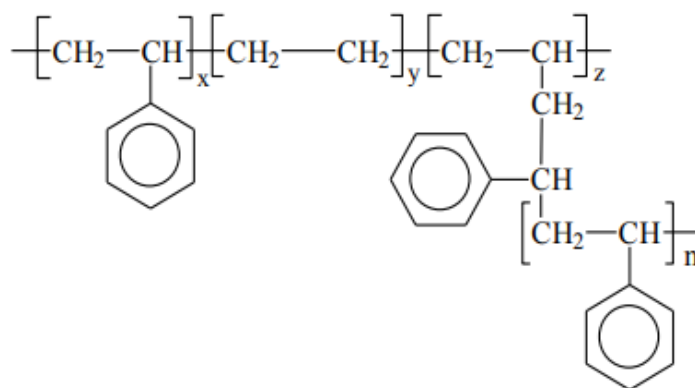


Рисунок 2.2 – Предполагаемая структура полученного полимера

На Рисунке 2.3 представлено изменение температуры размягчения добавок от времени полимеризации НМПЭ со стиролом, а на Рисунке 2.4 – зависимость температуры размягчения и пенетрации при 25 °С полученных полимерных добавок от содержания НМПЭ в смеси со стиролом в процессе полимеризации.

В Таблице 2.15 показана температура размягчения модифицированного гудрона I от вида и количества вводимой полимерной добавки, где первая цифра обозначает вид добавки, а вторая – количество добавки в гудроне I.

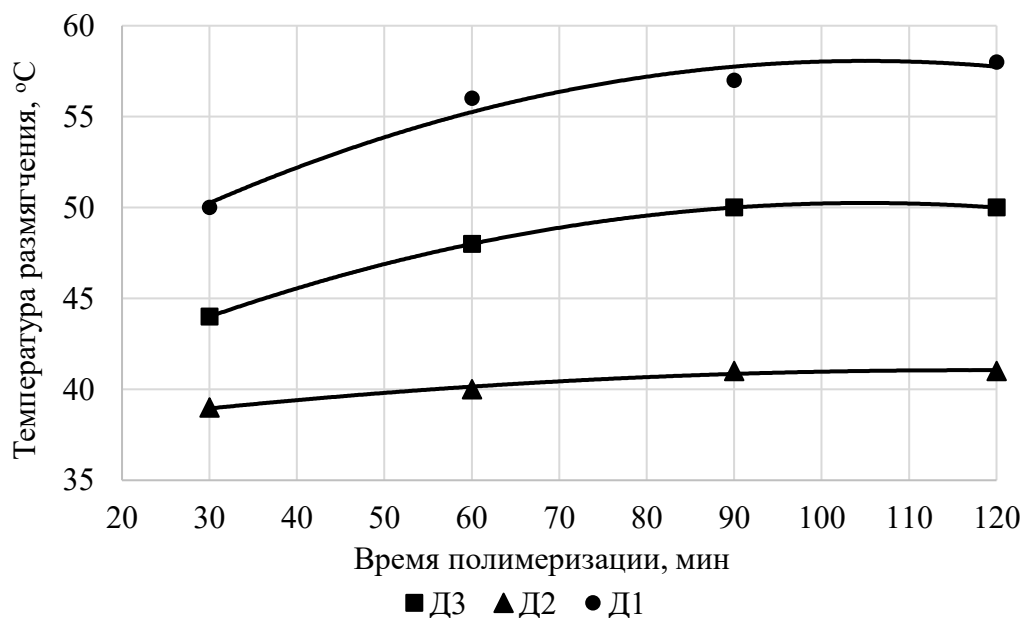


Рисунок 2.3 – Температура размягчения полимерных добавок от времени полимеризации

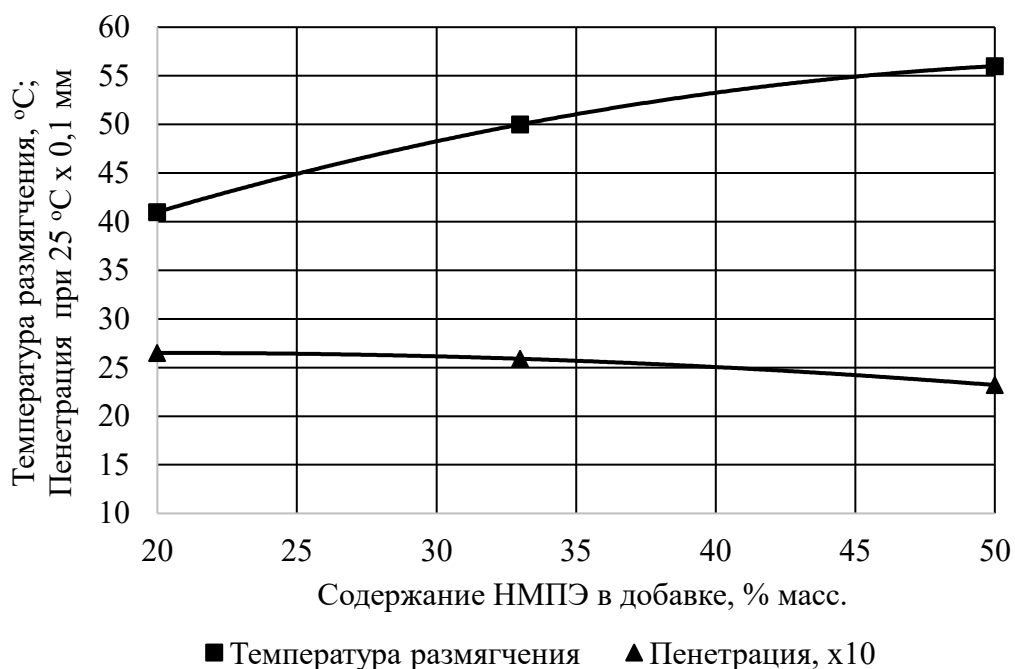


Рисунок 2.4 – Температура размягчения и пенетрация при 25 °С полимерных добавок от содержания НМПЭ в смеси со стиролом в процессе полимеризации

Таблица 2.15 – Температура размягчения модифицированного гудрона I от вида и количества вводимой полимерной добавки

Модифицированный гудрон I	Температура размягчения, °С
МГД1-10	34
МГД1-20	36
МГД2-5	33
МГД2-10	34
МГД2-20	35
МГД2-30	37
МГД3-10	33
МГД3-20	34

Установлено, что с увеличением времени синтеза повышается температура размягчения, и при истечении 120 мин они стабилизируются, что говорит о прекращении протекания реакций полимеризации и частичного сульфатирования. С увеличением содержания НМПЭ в реагирующей смеси происходит увеличение молекулярной массы добавки, что подтверждается более высокими значениями температуры размягчения и некоторым снижением значений пенетрации при 25 °С. Таким образом, изменяя соотношение реагирующих компонентов в смеси можно синтезировать разные по свойствам полимерные добавки.

2.2.3.2 Пластифицирующая добавка для битумных вяжущих полученная путем полимеризации НМПЭ и КОРС

С целью исследования влияния степени полимеризации модифицирующей добавки на свойства вяжущего был проведен синтез НМПЭ со стиролом КОРС при увеличенном времени синтеза.

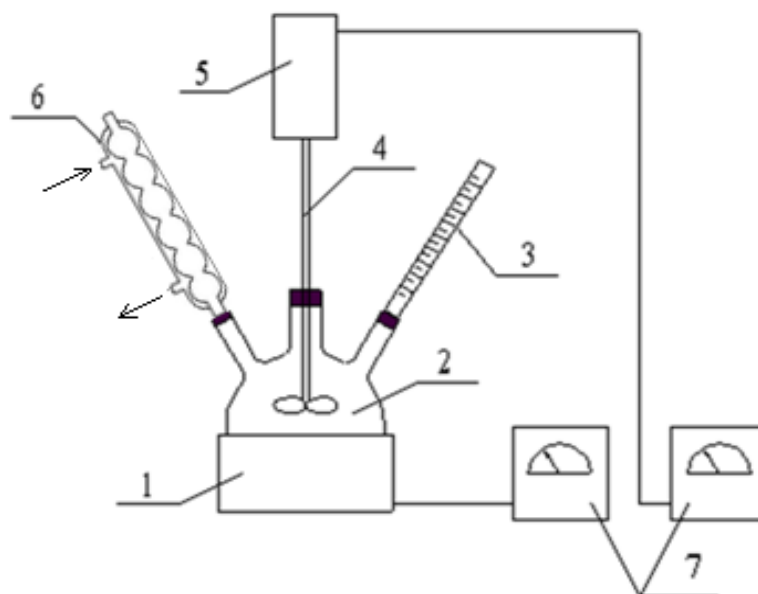
Процесс полимеризации НМПЭ со стиролом, полученный разгонкой КОРС, осуществляли при температуре 100 – 120 °С в течении 240 мин с расходом серной кислоты 2,0 % масс. от массы мономера. Массовое соотношение НМПЭ:стирол составляло 1:2, 1:3 и 1:4. В результате процесса полимеризации были получены полимерные добавки Д1-1, Д2-2 и Д3-3 соответственно. Каждые 30 мин проводили отбор проб для измерения температуры каплепадения и показателя преломления. Через каждый 1 час делали снимки микроструктуры синтезируемого полимера на металлографическом микровизоре μ VIZO-MET-221. Описание работы приведено в пункте 2.2.5.

2.2.3.3 Синтез добавки на основе отхода производства фталевого ангидрида и многоатомных спиртов

Синтез полиэфирной смолы [162] осуществляли реакцией поликонденсации кубового остатка ректификации фталевого ангидрида (КОФА) с глицерином (добавка Д1¹), а также с диэтиленгликолем (добавка Д2²).

Лабораторная установка, схема которой представлена на Рисунке 2.5, состояла из трехгорлой колбы (2), которая нагревается в колбонагревателе (1). Температура регистрируется показанием ртутного термометра (3) и регулируется ЛАТРоm (7). Процесс идет при постоянном перемешивании стеклянной мешалкой (4), вращение которой задается электромотором (5), частота вращения регулируется ЛАТРоm (7). Образовавшиеся в процессе пары конденсируются в обратном холодильнике (6) и возвращаются обратно, предназначен для контакта с окружающей средой.

Полученный продукт взвешивали, составляли материальный баланс, делали анализы на плотность, показатель преломления, вязкость, температуру вспышки в закрытом тигле и определяли кислотное число.



1 – колбонагреватель; 2 – трехгорлая колба; 3 – термометр; 4 – мешалка;
5 – электрический мотор; 6 – обратный холодильник; 7 – ЛАТР

Рисунок 2.5 – Схема лабораторной установки получения пластификатора

При получении добавки Д1¹ в круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, помещали 88,8 г КОФА и 36,8 г глицерина. Содержимое колбы кипятили при 150 °С в течение 4 часов до прекращения выделения воды. В результате получили 121,6 г темно-коричневой вязкой жидкости с кислотным числом (к.ч.) 184,2 мг КОН/г.

При получении добавки Д2² в круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, поместили 44,4 г КОФА и 28,2 г диэтиленгликоля. Содержимое колбы также кипятили, но при 160 °С в течение 4 часов до прекращения выделения воды. В результате получили 71,1 г темно-коричневой вязкой жидкости с к.ч. 142,8 мг КОН/г.

Конденсация диэтиленгликоля с кубовым остатком ректификации фталевого ангидрида представлена на Рисунке 2.6. В ходе реакции сперва образуется моноэфир гликоля который, реагируя далее, превращается в длинный поликонденсат, который представлен на Рисунке 2.7.

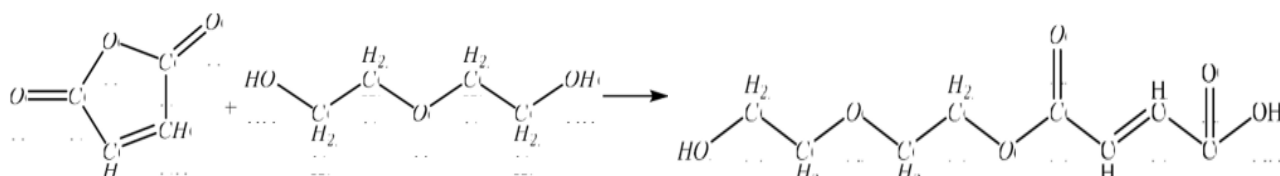


Рисунок 2.6 – Конденсация диэтиленгликоля с кубовым остатком фталевого ангидрида

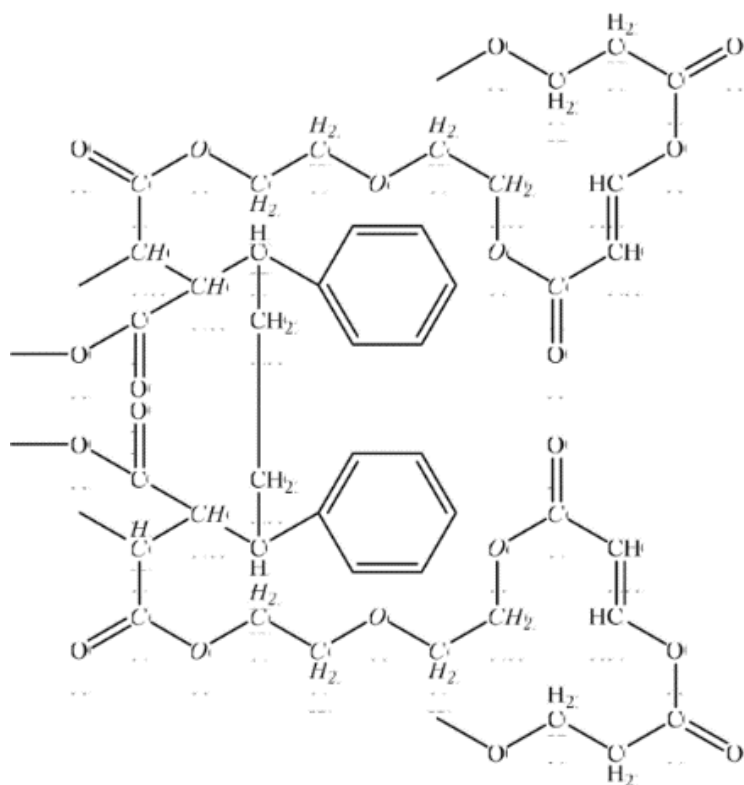


Рисунок 2.7 – Структурная формула образующегося поликонденсата

Полученные добавки компаундировали с гудроном II для получения модифицированного гудрона II. Модифицированный гудрон II использовался для получения битумных вяжущих по технологии «окисление-компаундирование».

На Рисунках 2.8 и 2.9 показаны зависимости температуры размягчения гудрона II, модифицированного добавками Д1¹ и Д2² от времени компаундирования. Установлено, что в начальный момент времени введения добавок значение температуры размягчения гудрона II снижается, затем происходит значительный рост этого показателя, и при дальнейшем перемешивании температура размягчения модифицированного гудрона стабилизируется и становится одинаковой не зависимо от концентрации вводимой добавки. Такой характер изменения температуры размягчения видимо связан с перестройкой дисперсной структуры гудрона во времени при введении полиэфирных смол. Необходимо отметить, что с увеличением числа групп –ОН в молекуле спирта, участвующего в синтезе добавки, время необходимое для стабилизации температуры размягчения гудрона II увеличивается: для Д1¹ -120 мин, а для Д2² – 60 мин. Видимо это связано со структурой молекул полученной полиэфирной смолы. При использовании для синтеза глицерина получается разветвленные молекулы полимера, а в случае использования диэтиленглиголя – линейные и, возможно, циклические, которые имеют различную степень распределения (растворения) в гудроне II.

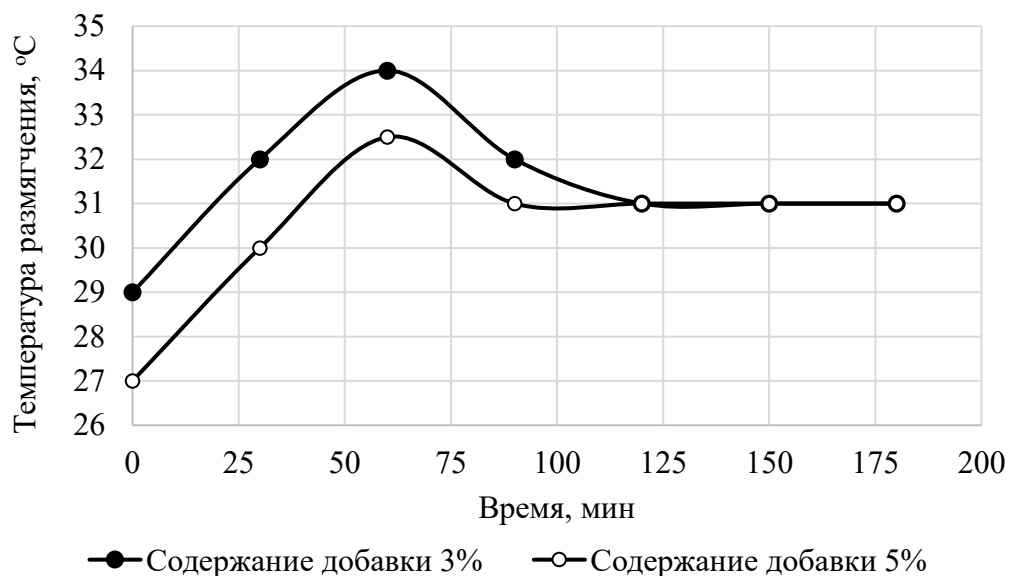


Рисунок 2.8 – Изменение температуры размягчения гудрона II от времени перемешивания и содержания добавки Д1¹

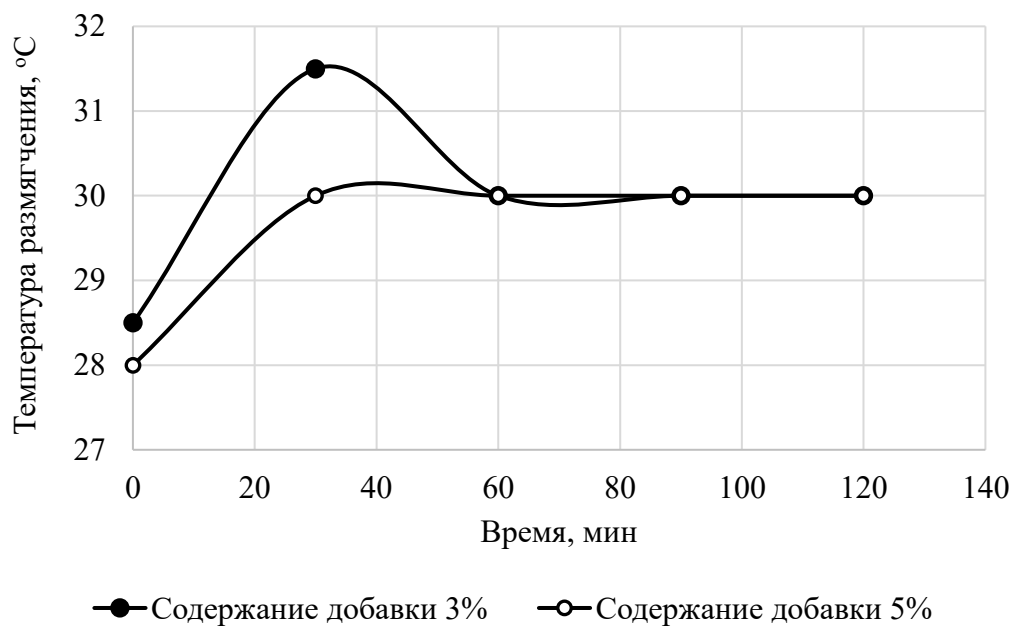


Рисунок 2.9 – Изменение температуры размягчения гудрона II от времени перемешивания и содержания добавки Д2²

Полученные добавки Д1¹ и Д2² использовали для модифицирования битума по двум технологиям: прямое компаундирование нефтяного глубокоокисленного битума с температурой размягчения 48 °C и компаундирование нефтяного окисленного битума с гудроном II, модифицированным добавками Д1¹ и Д2².

2.2.4 Комплексный метод оценки долговечности битумных вяжущих

Согласно требованиям ГОСТ 22245-90 и ГОСТ 33133-2014 совокупность необратимых изменений физико – химических и механических свойств битумного вяжущего, которые протекают в процессе производства, хранения и эксплуатации характеризуются изменениями массы образца и температуры размягчения после старения в тонком слое по ГОСТ 18180 – 72 и ГОСТ 33140-2014, однако данные анализы не позволяют в полной мере оценить изменения протекающие в структуре вяжущего перестройку группового химического состава. В связи с этим, предлагается применять комплексный метод оценки процесса старения битумных вяжущих, который включает в себя оценку изменения массы и температуры размягчения, изменения адгезионных показателей и кислотности образцов нефтяных вяжущих в процессе термоокислительного старения.

2.2.4.1 Определение кинетики процесса термоокислительного старения

Для определения кинетики процесса термоокислительного старения использовали стандартный метод определения изменения массы навески битумного вяжущего и его температуры размягчения после старения согласно ГОСТ 33140-2014. Однако каждый час в течении 5 часов отбирали пробу вяжущего для определения необходимых показателей качества.

2.2.4.2 Количественная оценка сцепления в комплексе со старением

Для изучения зависимости показателя адгезии от времени старения готовили смеси минерального наполнителя – белого мрамора (щелочной каменный материал с небольшим содержанием кремния) с:

- гудроном II;
- глубокоокисленными битумами с температурами размягчения 48, 55, 63 (I), 71 °С;
- компаундированными битумами, полученными путем смешения глубокоокисленных битумов с температурами размягчения 48 и 55 °С гудроном, модифицированным добавками Д1¹ и Д2²;
- компаундированными битумами, полученными путем смешения глубокоокисленных битумов с температурами размягчения 55 и 63 °С с гудроном II.

Полученные битумоминеральные смеси прогревали в печи при температуре $163 \pm 0,1$ °С в течении 8 часов. Кинетику изменения адгезионных свойств определяли количественным методом

по потере массы образца в тонкой пленке минерального материала методом кипячения (ГОСТ 11508-74 (метод А)).

2.2.4.3 Определение водородного показателя (рН) потенциометрическим методом

Оценку изменения химического состава исследуемых образцов в процессе старения проводили путем измерения водородного показателя (кислотности или щёлочности исследуемых образцов (рН)) потенциометрическим способом на рН-метре. Для этого к отобранной навеске состаренных образцов гудрона II, глубокоокисленных битумов с температурами размягчения 48, 55, 63 (I), 71 °С, компаундированных битумов, полученных разбавлением глубокоокисленных битумов с температурами размягчения 55 и 63 °С гудроном II (по ГОСТ 11506–73) массой 0,1 г приливали 10 мл смесового растворителя, состоящего из гептана и толуола в соотношении 60:40, выдерживали смесь 20–30 мин до полного растворения, после чего производили замер значений рН водной вытяжки с использованием рН-метра и лакмусовой бумаги.

2.2.4.4 Фотоэлектроколориметрический метод определения размеров частиц дисперсной фазы

Для анализа качества нефти и нефтепродуктов нужно знать размеры и концентрации частиц дисперсной фазы, кинематическую устойчивость дисперсной системы. Определение степени рассеивания света различной длины волны положено в основу спектрального способа измерения размеров прозрачных частиц дисперсной системы в светлых нефтепродуктах. Стоит отметить, что данные методики анализа не применяются для темных нефтепродуктов, поскольку в этих системах преобладает поглощение, а не рассеивание фотонов частицами. Для установления размеров темных частиц дисперсной фазы рекомендуется использовать ФЭК метод. Зависимость логарифма оптической плотности ($\lg D$) дисперсий саж от длины волны λ проходящего света близка к линейной, коэффициент пропорциональности зависит в основном от удельной геометрической поверхности частиц саж.

Установление размеров частиц дисперсной фазы сырья битумного производства и самих битумов основано на измерении оптической плотности раствора вяжущего и выбранного растворителя. Приготовленный образец поместили в кюветы, а затем – в измерительную камеру ФЭК. Оптическую плотность фиксировали при двух длинах волн света зеленого (540 нм) и красного (700 нм) цветов.

Для относительно узкого диапазона длин волн справедливо соотношение

$$b = \frac{D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (2.1)$$

где b – коэффициент.

Удельная поверхность частиц дисперсной фазы s определяли как:

$$s = 8,08 \cdot 10^3 \cdot b; \quad (2.2)$$

Принимая, что частицы фазы сферические, рассчитали их поверхностный диаметр d_n ($\text{нм} \times 10^3$) по формуле

$$d_n = \frac{6000}{\rho \cdot S}, \quad (2.3)$$

где ρ – плотность частиц дисперсной фазы [163].

2.2.5 Исследование структуры модифицирующих добавок на микровизоре

«Микровизор металлографический» [166] предназначен для проведения микроструктурного анализа различных объектов. Внешний вид микровизора показан на Рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Металлографический микровизор $\mu\text{VIZO-MET-221}$

Подготовка образцов для исследований заключалась в следующем:

- на предметное стекло стандартной формы равномерно нанесли подогретый образец полимермодифицированного пластифицирующего состава, так чтобы поверхность исследуемого образца была ровной;
- для полного застывания исследуемый образец выдерживали 15-20 мин. при комнатной температуре;
- поверхность исследуемого образца закрывали вторым предметным стеклом, избегая попадания ворсинок, пыли, воздуха и отпечатков пальцев. Затем подготовленный образец помещали на предметный столик микровизора и фиксировали его при помощи прижимных лапок;
- регулировочными винтами микроскопа предметный столик перемещали с шагом 1 – 2 мм по двум направлениям. Фиксирование кадра производили в нескольких участках образца в режиме отраженного света. Делали не менее 6 кадров.

Примеры полученных фотографий показаны на Рисунке 2.11.

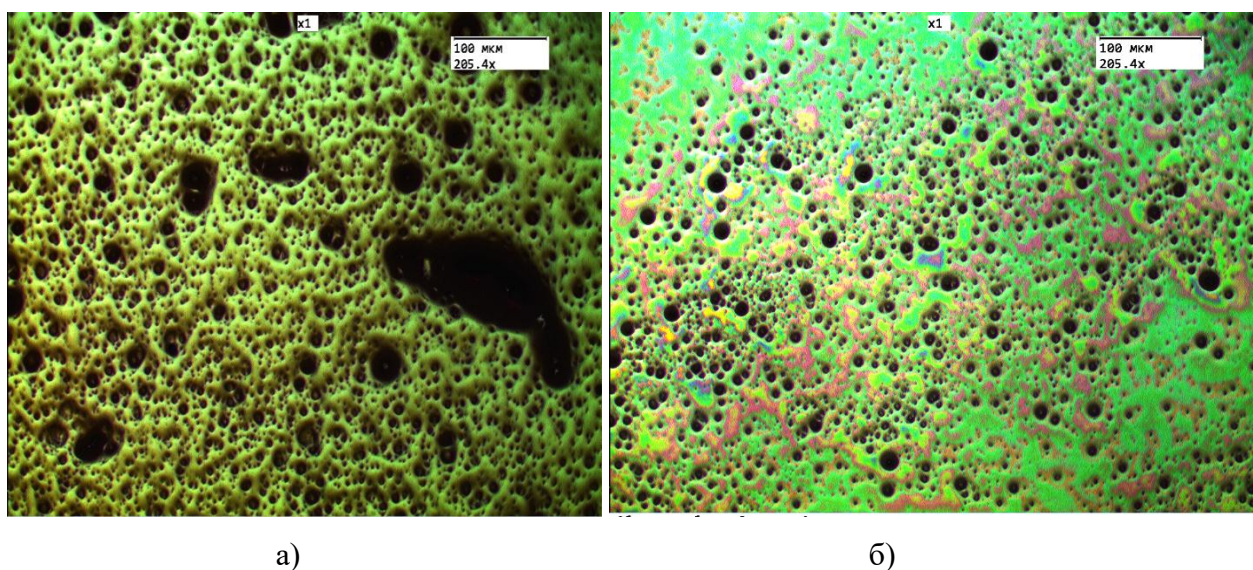


Рисунок 2.11 – Фотографии пластифицирующей добавки на основе НМПЭ и стирола в соотношении 1:4 после 60 мин (а) и 180 мин синтеза (б)

После обработки фотографий микроструктуры образцов расчет численного распределения фракций, поверхности сферической частицы, общей поверхности частиц, процентного содержания поверхности частиц данной фракции по отношению к их общей поверхности, нарастающего суммарного содержания фракций вели согласно [155].

2.2.5.1 Оценка степени полимеризации НМПЭ со стиролом КОРС

Построение интегральных и дифференциальных кривых рассмотрим на примере получения модифицирующей добавки для битумных вяжущих путем полимеризации низкомолекулярного полиэтилена со стиролом КОРС с массовым соотношением НМПЭ:стирол 1:4 (добавка ДЗ-3). Отбор пробы для анализа микроструктуры и оценки степени полимеризации производили каждые 60 мин 4 раза. В различных участках исследуемого образца делали не менее 6 снимков.

В Таблице 2.16 показаны микрофотографии добавки ДЗ-3 в различный промежуток времени отбора.

В Таблице 2.17 приведены рассчитанные значения, вышеперечисленных параметров на примере добавки ДЗ-3 (180 мин). Другие составы проанализированы аналогичным образом.

Таблица 2.16 – Микрофотографии модифицирующей добавки ДЗ-3

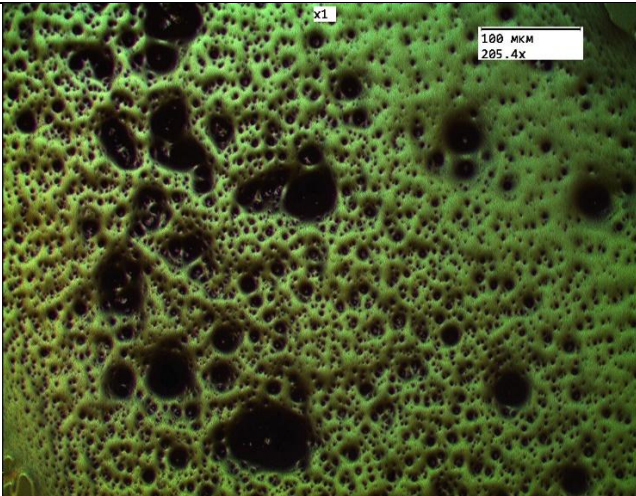
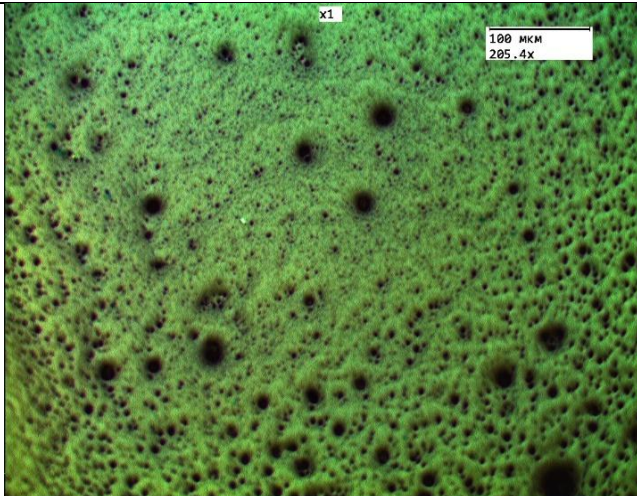
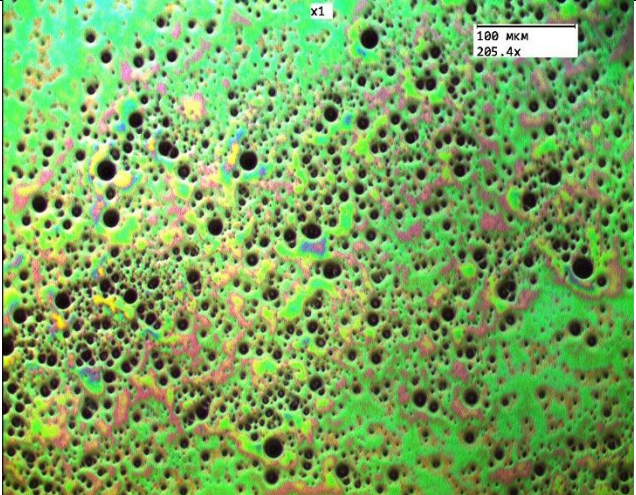
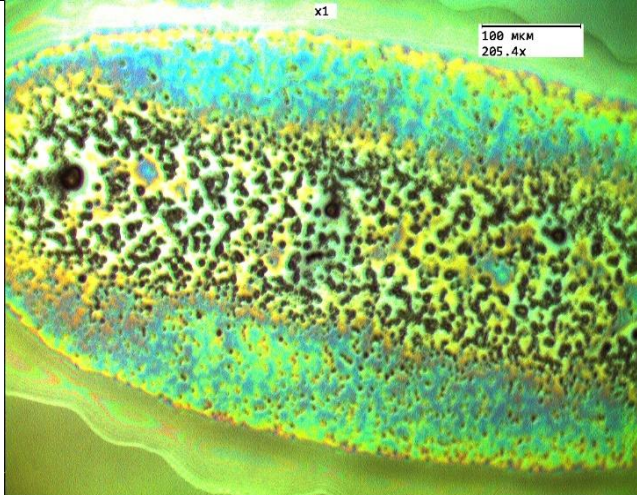
Соотношение НМПЭ:стирол = 1:4	
60 мин	120 мин
	
180 мин	240 мин
	

Таблица 2.17 – Рассчитанные значения на примере добавки ДЗ-3

Диаметр частицы d, мкм (масштаб)*	Диаметр частицы d, мкм	Поверх. сфер. частицы s, мкм	Общая поверхность частиц S, мкм	Процентное содержание поверхности частиц, Q %	D, %	ΔD	Δd	$\Delta D/\Delta d$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	2,72	2,72	21,05	0,13
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	5,44	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	8,16	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	10,88	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	13,61	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	16,33	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	19,05	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	21,77	2,72	0,00	
4	21,05	348,10	26803,62	2,72	24,49	2,72	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	26,02	1,53	5,26	0,29
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	27,55	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	29,08	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	30,61	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	32,14	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	33,67	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	35,20	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	36,73	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	38,27	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	39,80	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	41,33	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	42,86	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	44,39	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	45,92	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	47,45	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	48,98	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	50,51	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	52,04	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	53,57	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	55,10	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	56,63	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	58,16	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	59,69	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	61,22	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	62,76	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	64,29	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	65,82	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	67,35	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	68,88	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	70,41	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	71,94	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	73,47	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	75,00	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	76,53	1,53	0,00	
3	15,79	195,81	15077,03	1,53	78,06	1,53	0,00	

Продолжение таблицы 2.17

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	78,74	0,68	5,26	0,13
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	79,42	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	80,10	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	80,78	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	81,46	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	82,14	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	82,82	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	83,50	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	84,18	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	84,86	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	85,54	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	86,22	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	86,90	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	87,59	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	88,27	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	88,95	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	89,63	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	90,31	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	90,99	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	91,67	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	92,35	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	93,03	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	93,71	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	94,39	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	95,07	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	95,75	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	96,43	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	97,11	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	97,79	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	98,47	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	99,15	0,68	0,00	
2	10,53	87,02	6700,90	0,68	99,83	0,68	0,00	
1	5,26	21,76	1675,23	0,17	100,00	0,17	5,26	0,03
* Примечание: диаметр частиц измеряется с помощью масштабной линейки								

По полученным данным для каждой пробы, отобранной с равнозначным промежутком времени равным 60 мин, построили интегральные кривые распределения частиц по размерам (Таблица 2.18). На основе этих данных были построены дифференциальные кривые распределения наиболее вероятных радиусов частиц добавки ДЗ-3 (Таблица 2.19).

Таблица 2.18 – Интегральные кривые распределения добавки ДЗ-3

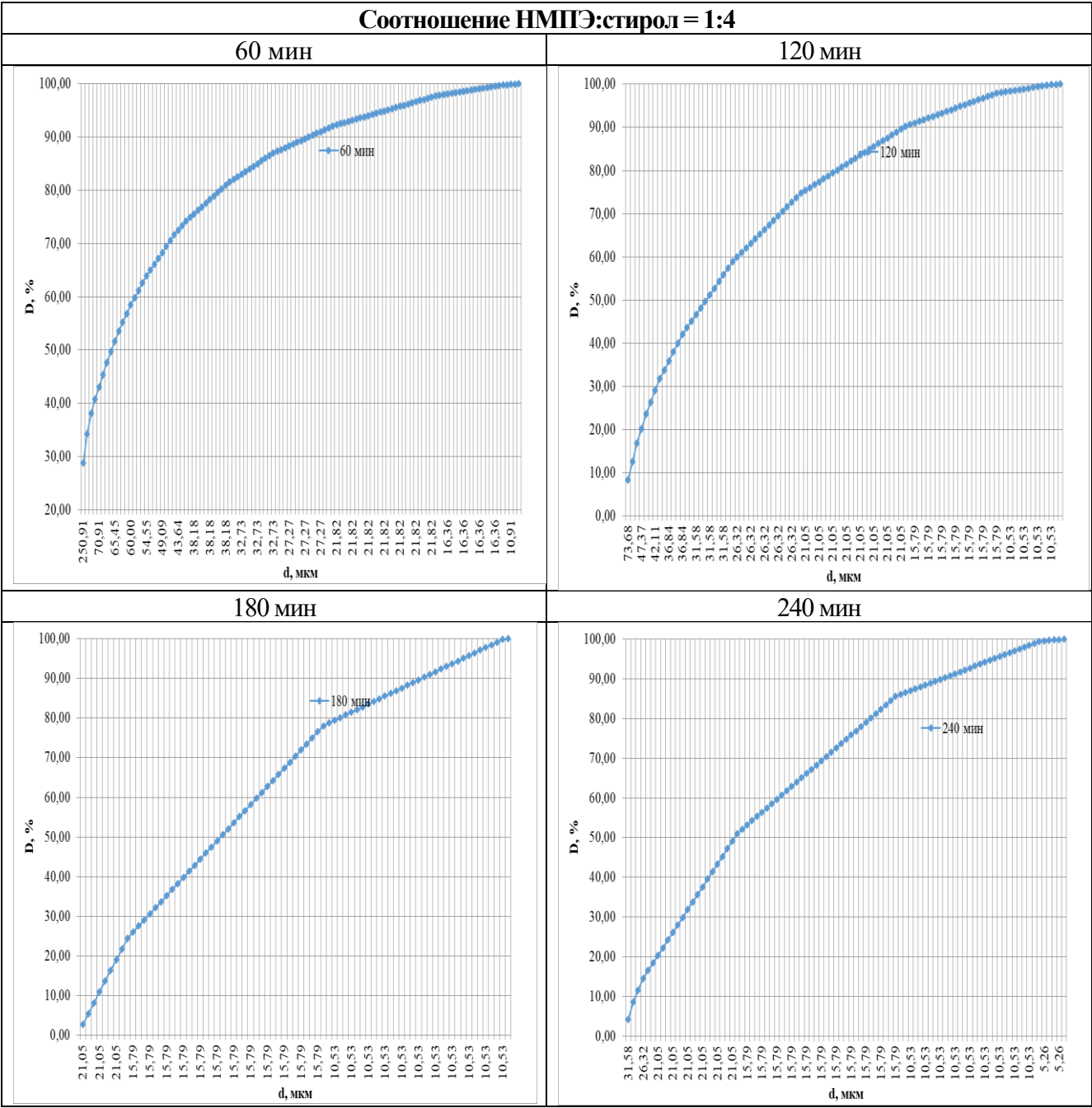
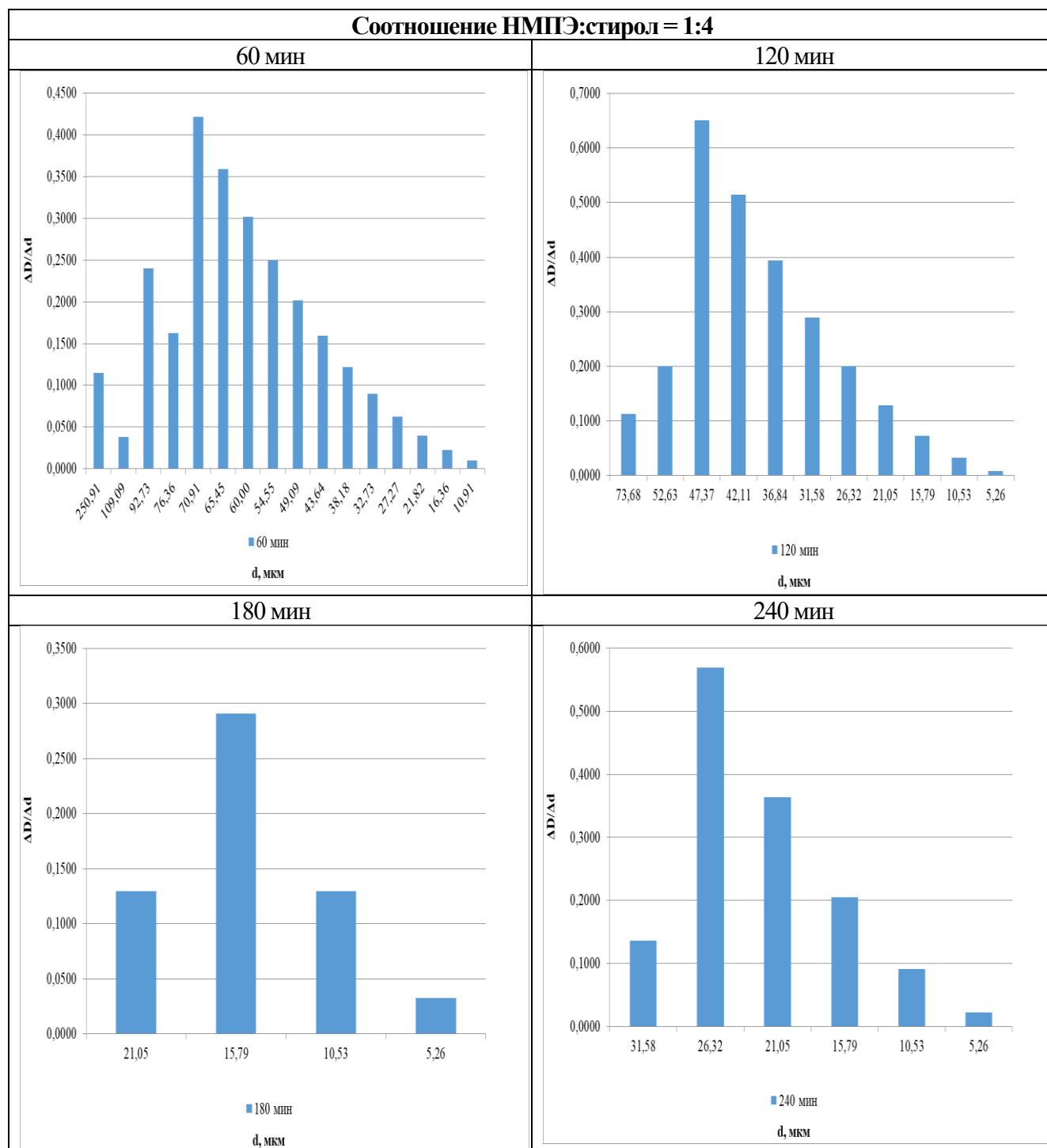


Таблица 2.19 – Дифференциальные кривые распределения добавки ДЗ-3



По построенным гистограммам определили размер частиц, которых больше всего в соответствующих добавках Д1-1, Д2-2, ДЗ-3. Результаты представлены в Таблице 2.20.

Таблица 2.20 – Размеры частиц (мкм) полимера в преобладающей фракции

Добавка при соотношении НМПЭ:стирол	Время отбора пробы, мин			
	60	120	180	240
Д1-1 (1:2)	65,79	35,18	63,22	91,25
Д2-2 (1:3)	147,37	41,56	68,42	52,63
Д3-3 (1:4)	70,91	47,37	15,79	26,32

Для синтезированных добавок Д1-1, Д2-2, Д3-3 представлены интегральные (Рисунок 2.12 – 2.15) и дифференциальные кривые распределения частиц полимера (Рисунок 2.16 – 2.19) в зависимости от времени отбора пробы. Также на Рисунках 2.20 – 2.22 приведены зависимости показателя преломления, размера частиц (пункт 2.2.4.4) и температуры каплепадения от времени полимеризации.

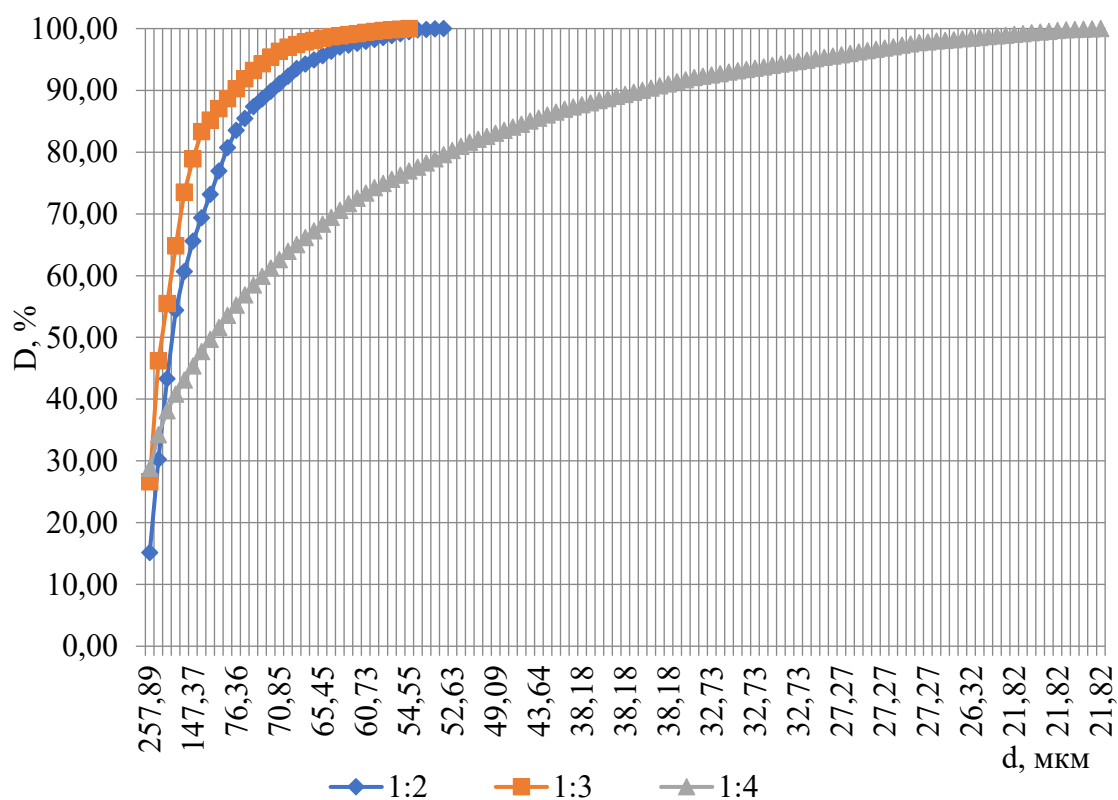


Рисунок 2.12 – Интегральные кривые распределения полимера в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 60 мин

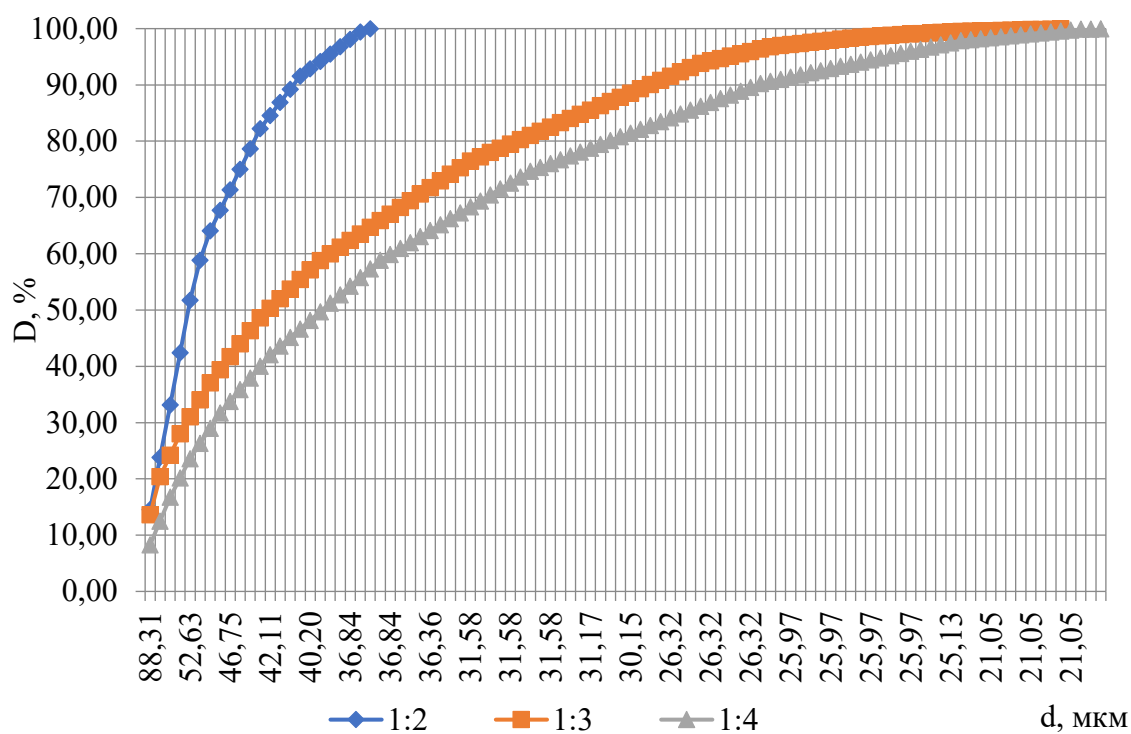


Рисунок 2.13 – Интегральные кривые распределения полимера
в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 120 мин

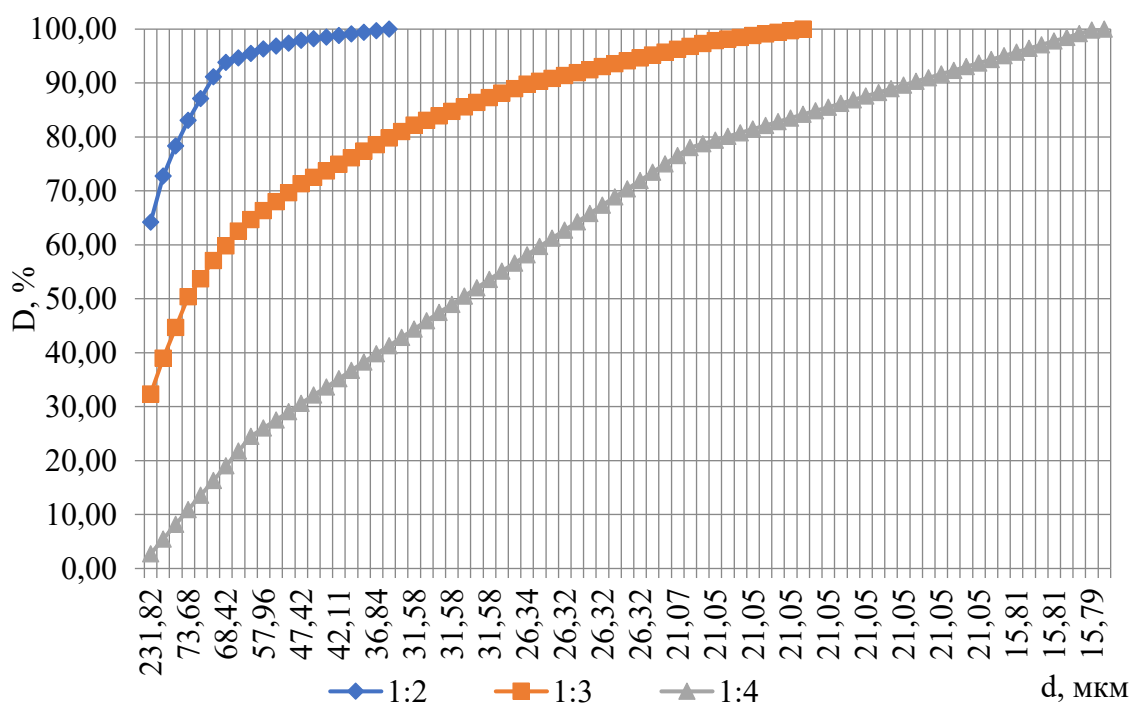


Рисунок 2.14 – Интегральные кривые распределения полимера
в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 180 мин

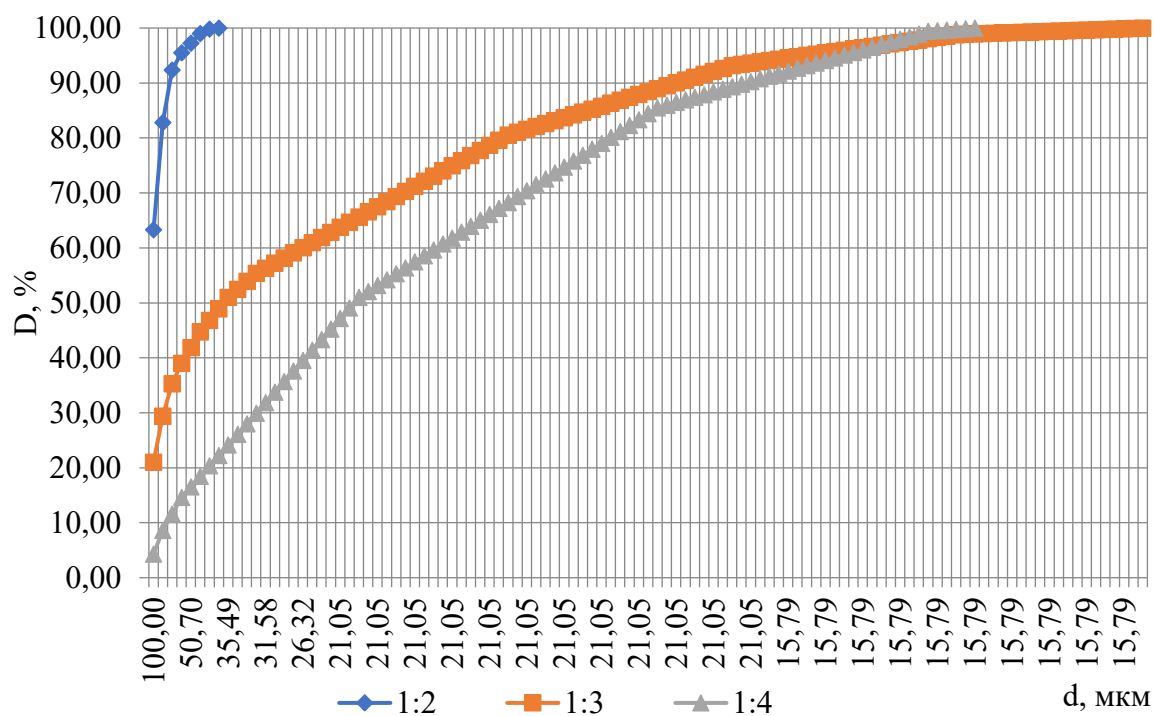


Рисунок 2.15 – Интегральные кривые распределения полимера
в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 240 мин

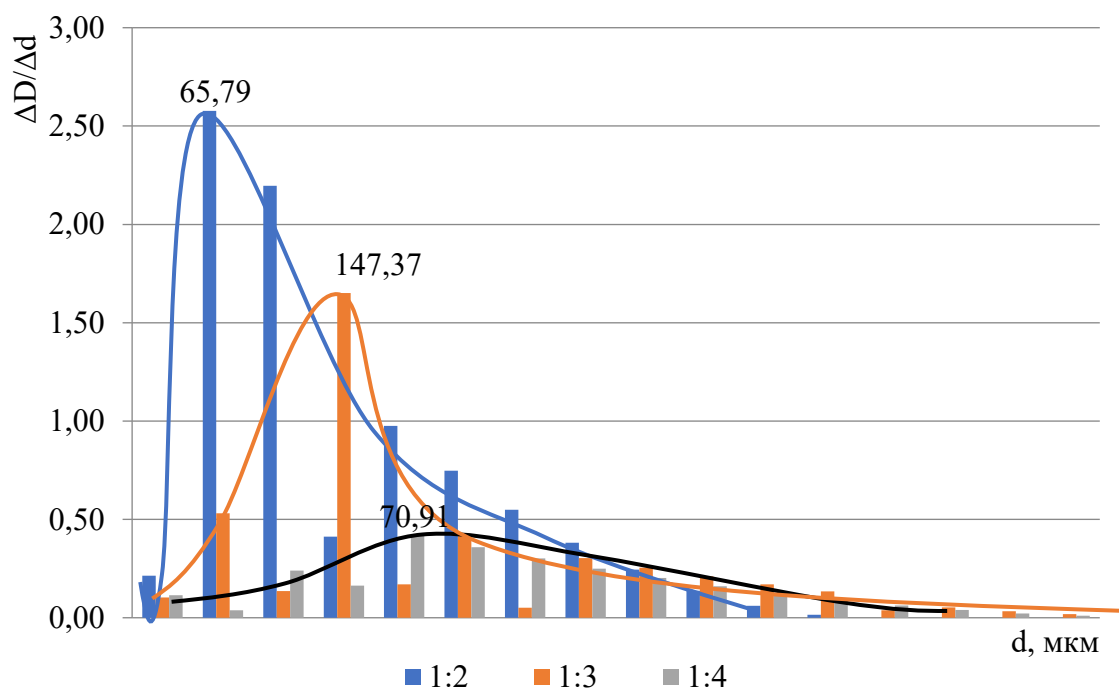


Рисунок 2.16 – Дифференциальные кривые распределения полимера
в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 60 мин

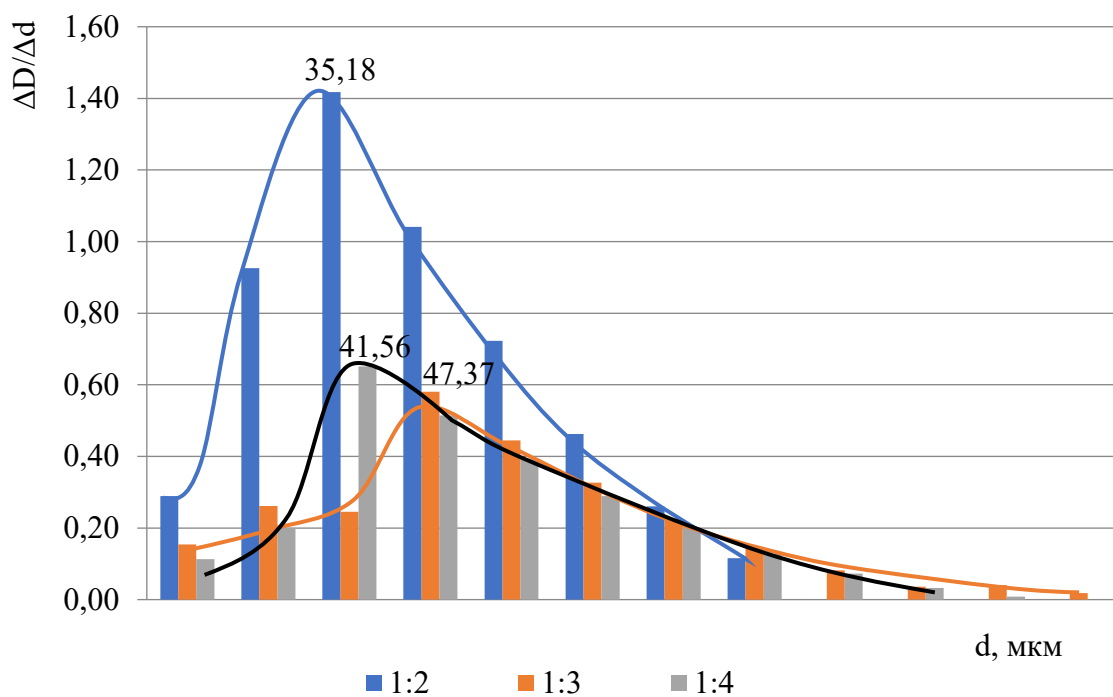


Рисунок 2.17 – Дифференциальные кривые распределения полимера в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 120 мин

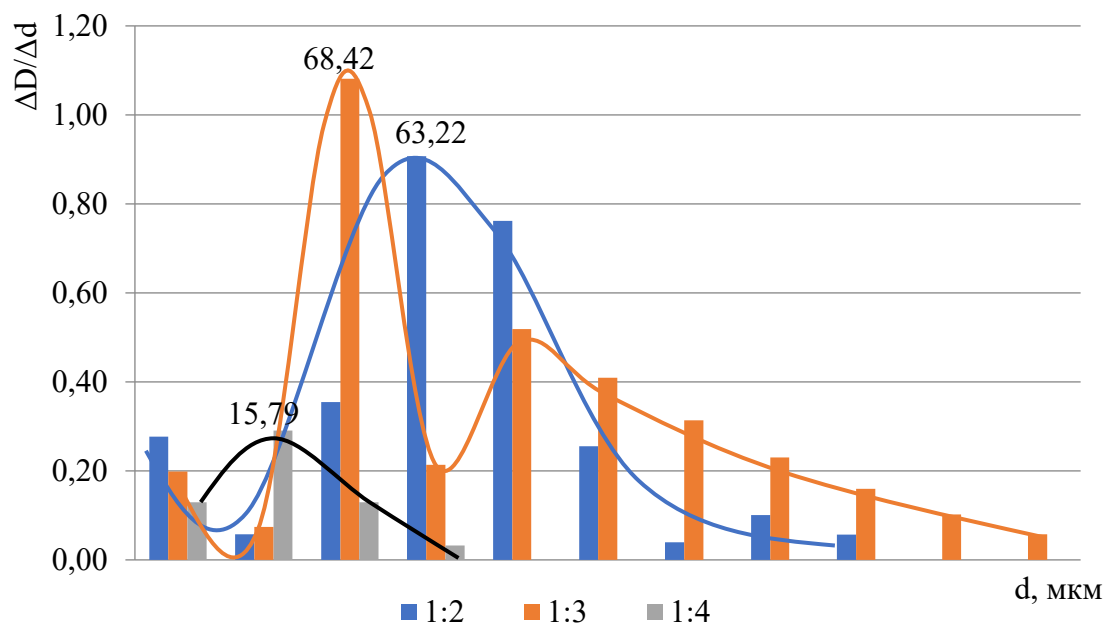


Рисунок 2.18 – Дифференциальные кривые распределения полимера в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 180 мин

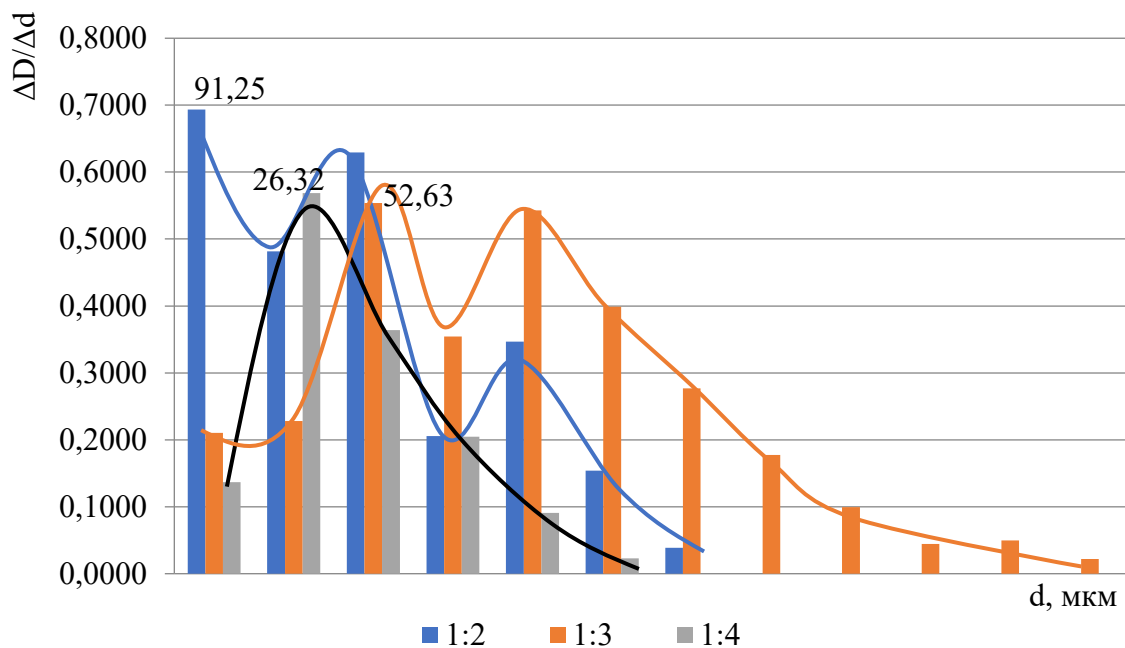


Рисунок 2.19 – Дифференциальные кривые распределения полимера в добавках Д1-1, Д2-2 и Д3-3 при времени отбора 240 мин

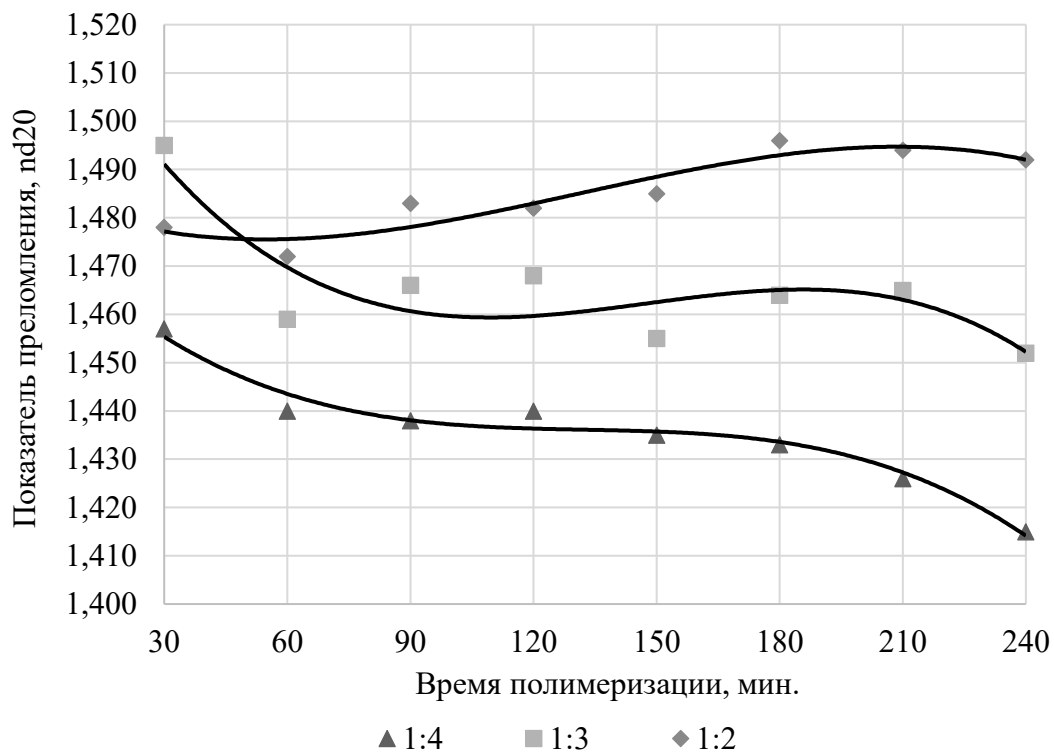


Рисунок 2.20 – Показатель преломления добавок Д1-1, Д2-2 и Д3-3 от времени полимеризации

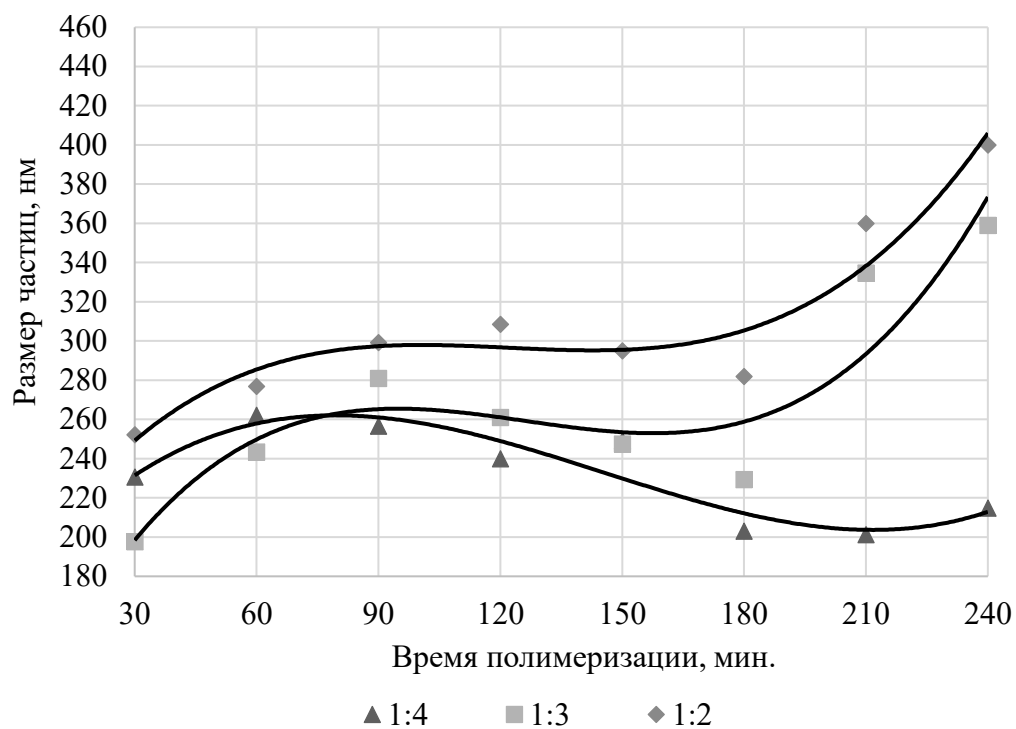


Рисунок 2.21 – Размер частиц добавок Д1-1, Д2-2 и Д3-3
от времени полимеризации

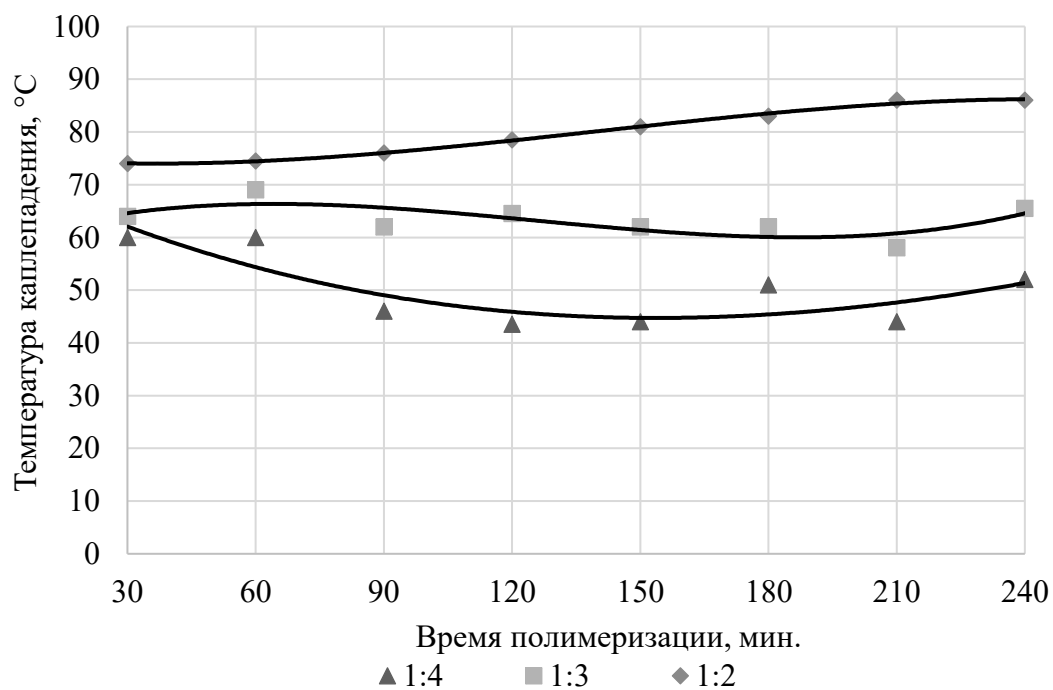


Рисунок 2.22 – Температура каплепадения добавок Д1-1, Д2-2 и Д3-3
от времени полимеризации

Анализ полученных зависимостей показателей качества модифицирующих добавок от времени полимеризации (Рисунок 2.23 – 2.24) позволяет решить задачу по выбору оптимального соотношения исходных компонентов для синтеза, т.е. низкомолекулярного полиэтилена к стиролу, при котором обеспечивается необходимый уровень физико – химических свойств добавки, к примеру, минимальный размер частиц – дисперсность.

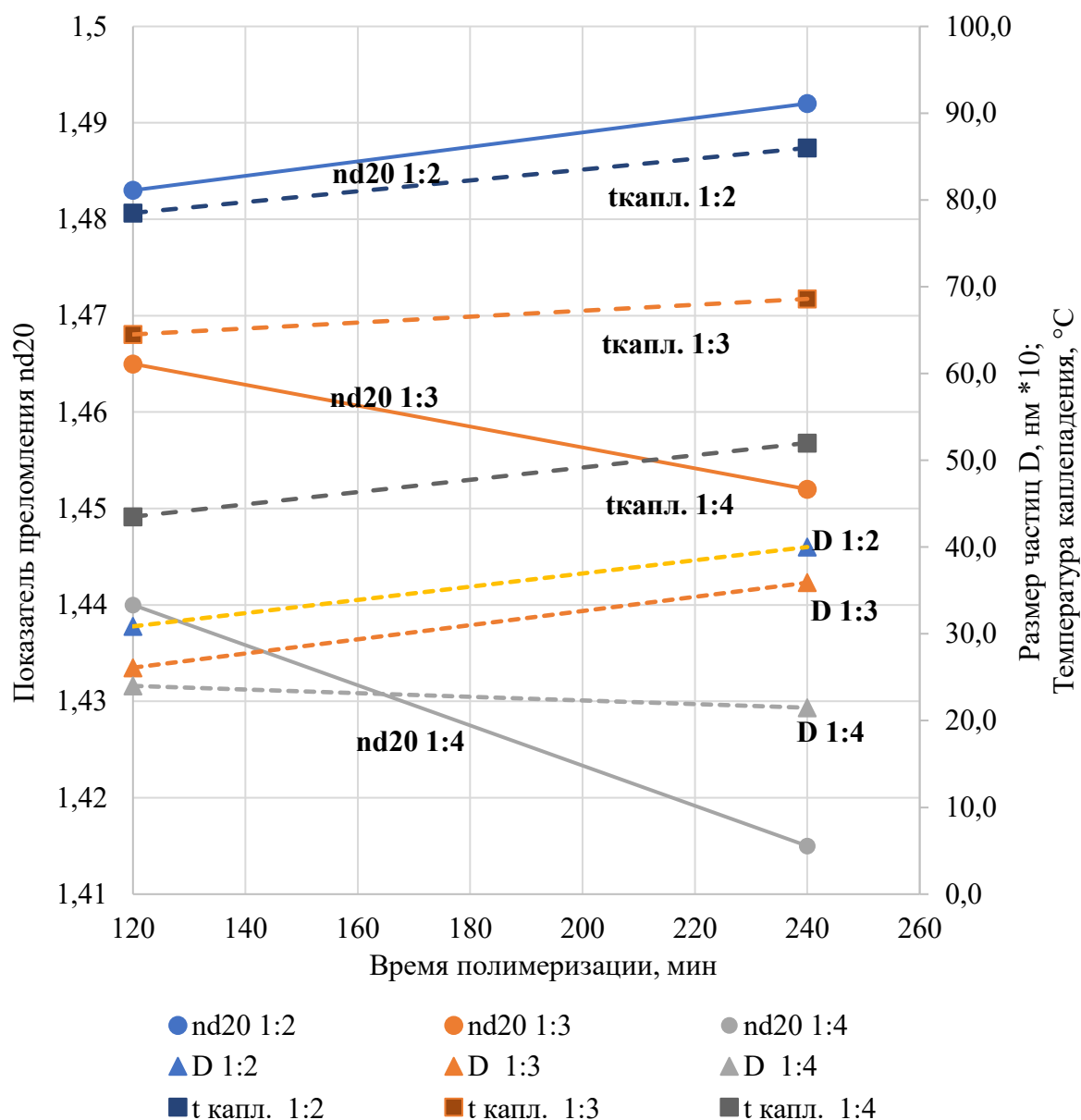


Рисунок 2.23 – Изменение показателей качества добавок Д1-1, Д2-2 и Д3-3 от времени полимеризации в двух точках измерения 120 и 240 мин

Для составления зависимостей, позволяющие выбрать оптимальное соотношение НМПЭ к стиролу (КОРС) используются уравнения регрессии (Таблица 2.21), которые показывают взаимосвязь между входными (функциями отклика) и выходными параметрами.

Таблица 2.21 – Уравнения регрессии для синтезированных добавок

Показатели качества	Соотношение НМПЭ:стирол, % масс.		
	1:2	1:3	1:4
Размер частиц	$y=0,0762x_1+21,716$	$y=0,0817 x_2+16,3$	$y=-0,021x_3+26,52$
Температура каплепадения	$y=0,0625x_{1-1}+71$	$y=0,0342x_{2-1}+60,4$	$y=0,0708x_{3-1}+35$
Показатель преломления	$y=-0,00001x_{1-2}+1,474$	$y=-0,0001x_{2-2}+1,478$	$y=-0,0002x_{3-2}+1,465$

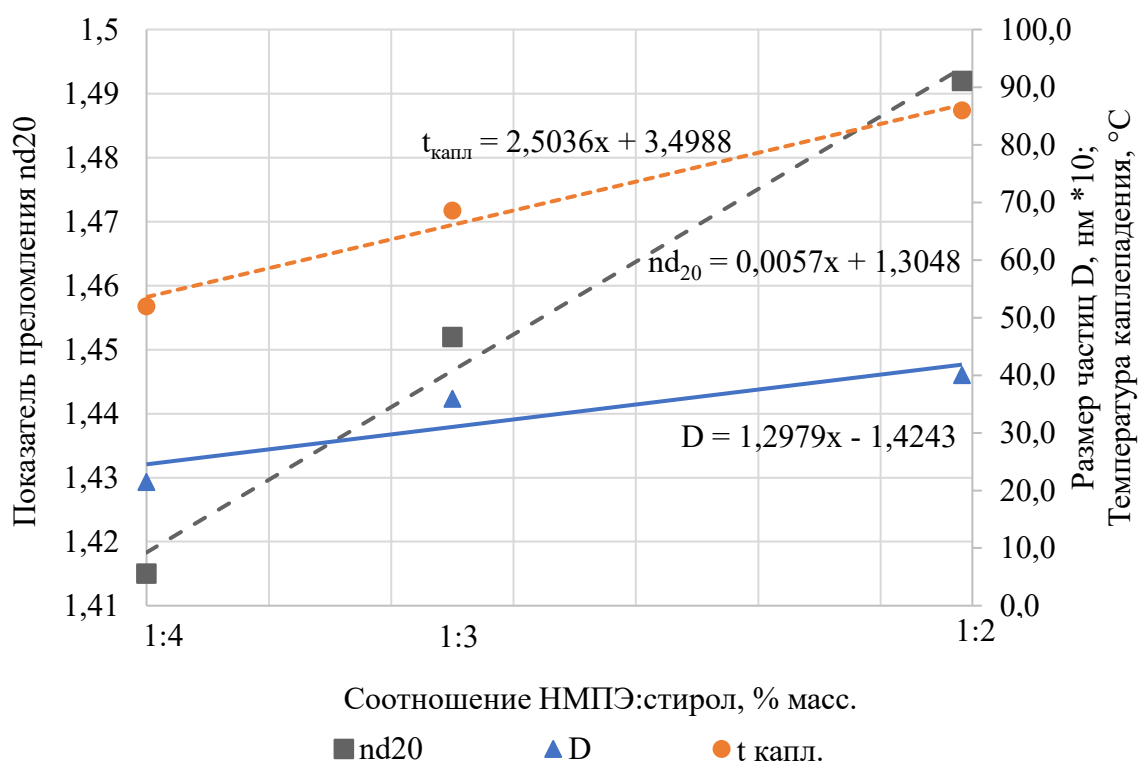


Рисунок 2.24 – Показатели качества модифицирующих добавок Д1-1, Д2-2 и Д3-3 на 240 мин полимеризации

Так, при заданном размере частиц (Рисунок 2.24) равном 250 нм, получаем соотношение НМПЭ:стирол=1:4,2.

НМПЭ обладает высокой реакционной способностью, благодаря чему в реакциях полимеризации он реагирует с полярными группами или ароматическими структурами [156].

Процесс привитой радикальной полимеризации приводит к образованию полимеров с развитыми боковыми звеньями, ареновые структуры, характеризующиеся большей полярностью, улучшают депрессорные (низкотемпературные) свойства синтезируемой добавки [156, 157]. Кроме того, наличие в синтезированном полимере большого количества ароматических структур позволяет хорошо растворить добавку в битумах, образуя при этом развитую пространственную структуру.

Дифференциальные кривые распределения характеризуют степень пройденной реакции полимеризации между НМПЭ и стиролом КОРС, а также наглядно показывают размеры частиц полимера, которых больше всего в добавках.

С увеличением соотношения стирола к НМПЭ размер частиц в добавках уменьшается при достижении большей степени конверсии.

Анализируя зависимости, представленные на Рисунках 2.20 – 2.22, можем предположить, что показатель преломления синтезируемых добавок напрямую зависит от количества ароматических структур – стирола КОРС. Вероятно, на начальной стадии синтеза стирол не успевает вшиваться с низкомолекулярным полиэтиленом в единую структуру, из – за чего показатель преломления имеет значения, соответствующие чистым ароматическим углеводородам 1,45 – 1,50. По мере протекания синтеза образуется устойчивый полимер, в котором боковые звенья представляют собой длинные линейные углеводороды, показатель преломления которых ниже, чем у стирола КОРС. По мере увеличения соотношения стирол: НМПЭ наблюдаем полную реакцию полимеризации, в связи с чем, добавка ДЗ-3 (НМПЭ:стирол=1:4) обладает наименьшим значением показателя преломления по сравнению с другими добавками.

Построенные зависимости (Рисунок 2.21) размеров частиц полимеров Д1-1, Д2-2 и Д3-3, полученные фотоэлектроколориметрическим методом (пункт 2.2.4.4) от времени полимеризации согласуются с дифференциальными кривыми распределения (Таблица 2.20). По мере протекания синтеза размер частиц увеличивается, что можно объяснить образованием полимера – привитого продукта с достаточной молекулярной массой. Предполагаем, что повышение температуры каплепадения исследуемых проб в конце синтеза так же связана с молекулярной массой полимеров.

2.2.5.2 Подбор пластификатора для полимерно-битумных вяжущих на микровизоре

Традиционно применяемые в составе ПБВ пластификаторы – индустриальные масла на 75 – 80 % состоят из парафинонафтяных углеводородов, которые обладают низкой растворяющей способностью к полярным соединениям битума, из – за чего при совмещении компонентов наблюдается разрушение внутренних связей в системе «битумное вяжущее – масло», также сравнительно низкая плотность индустриальных масел ($890 - 910 \text{ кг/м}^3$) в составе ПБВ, определяет его быструю «вымываемость» из структуры дорожного покрытия в ходе эксплуатации и способствует расслаиванию ПБВ в процессе транспортировки.

Исходя из этого для приготовления пластифицирующей добавки использовали тяжелый газойль каталитического крекинга и вакуумный газойль. Применение недорогих продуктов нефтепереработки позволит снизить себестоимость готовой продукции, а в качестве полимера использовали блоксополимер дивинила и стирола линейного типа марки ДСТ-30 – 01 (АО «Воронежсинтезкаучук» (ПАО «СИБУР Холдинг»)) [164, 165].

Пластифицирующую добавку для получения ПБВ готовили путем смешения тяжелого газойля каталитического крекинга с вакуумным газойлем в двух соотношениях:

В смесь ТГКК и ВГ в соотношении 70:30 % масс. (ПД₁) и ТГКК (ПД₂) вводили ДСТ-30-01 в количестве 3, 5, 7 % масс. на пластифицирующую основу. В течении 1,5-3,5 ч. полимер набухал, затем для достижения полного его растворения смесь перемешивали при температуре 140 – 160 °С в течении 30 мин. Таким образом, были получены полимермодифицированные пластифицирующие составы для приготовления ПБВ.

Для определения степени дисперсности полученных образцов добавок использовали метод оптической микроскопии, описание которого приведено выше (2.2.5).

В Таблице 2.22 показаны примеры микрофотографий полимермодифицированного пластифицирующего состава на основе ПД₁, а в Таблице 2.23 – на основе ПД₂ до и после растворения (перемешивания).

Таблица 2.22 – Микрофотографии полимермодифицированного пластифицирующего состава на основе пластифицирующей добавки ПД₁

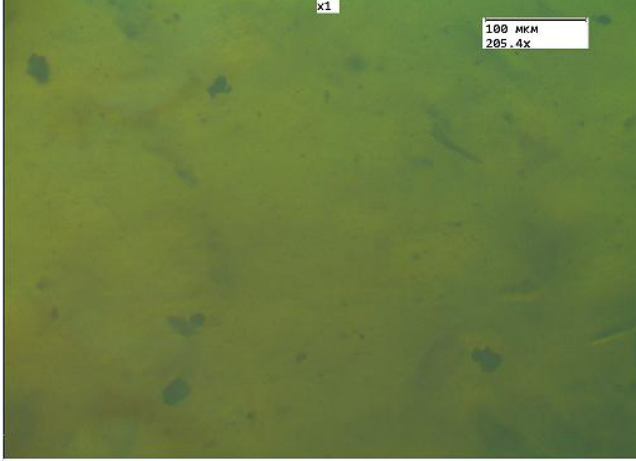
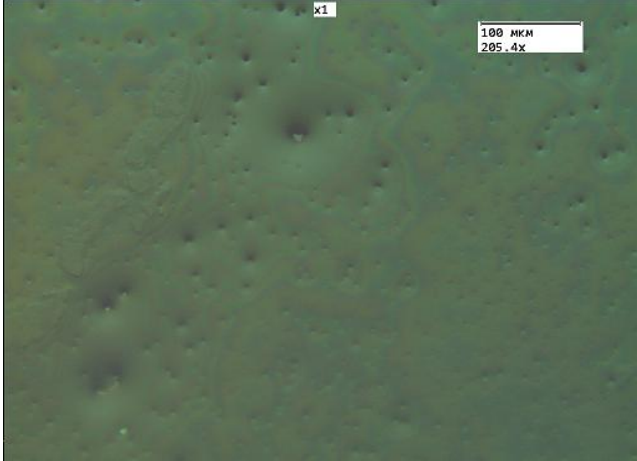
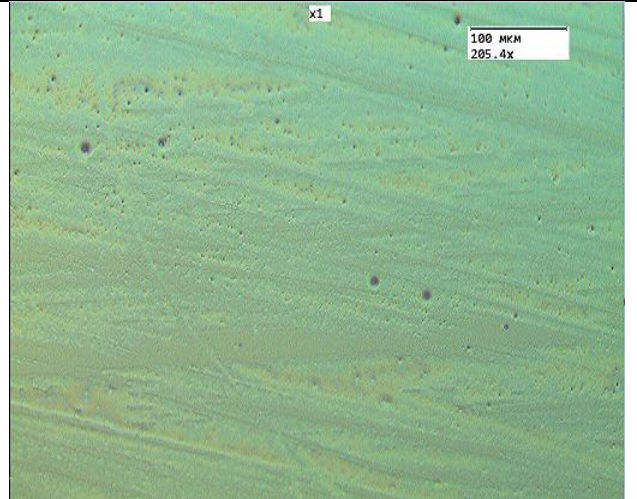
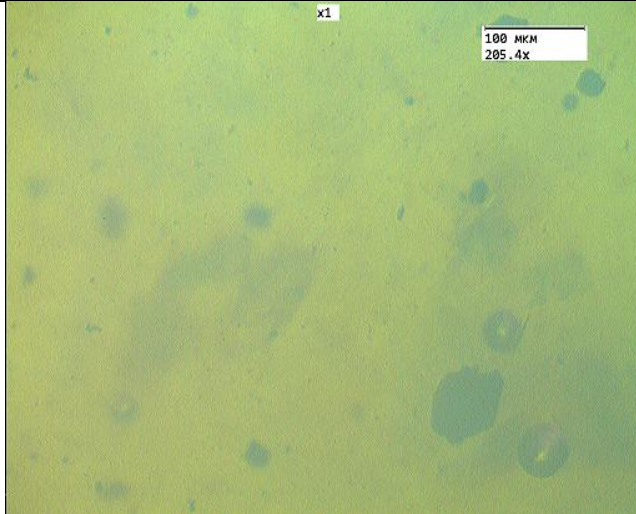
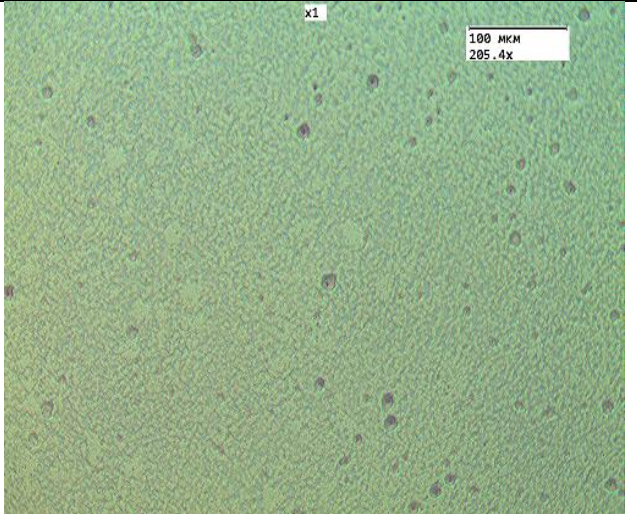
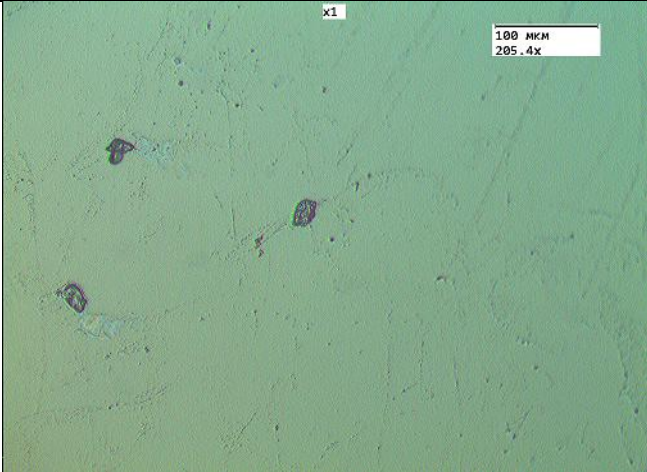
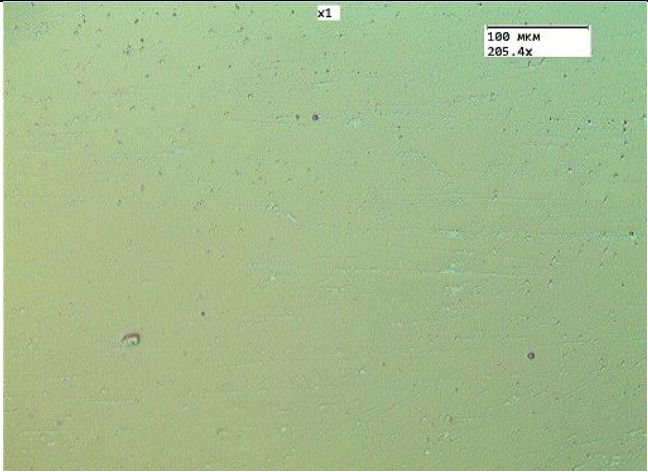
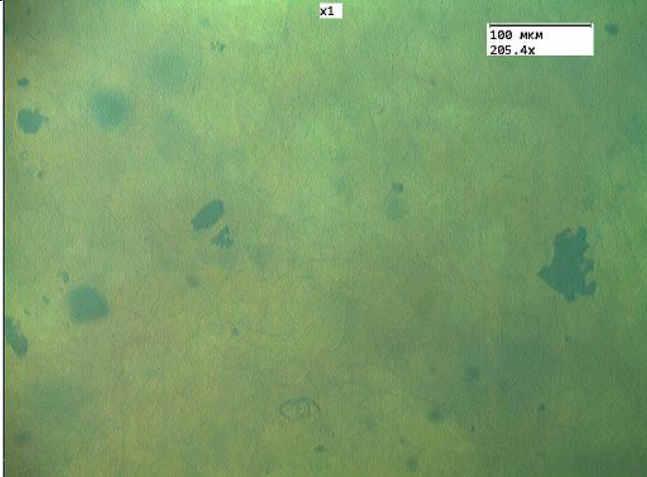
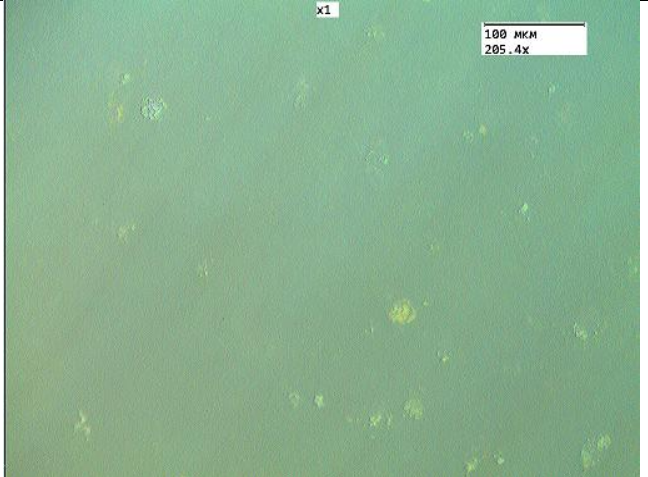
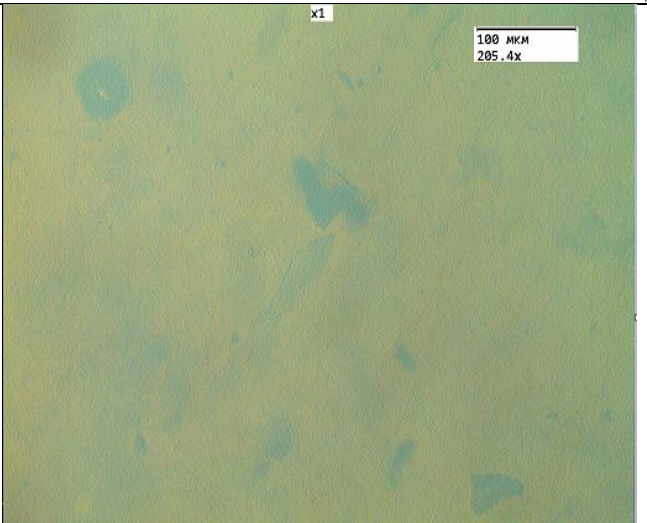
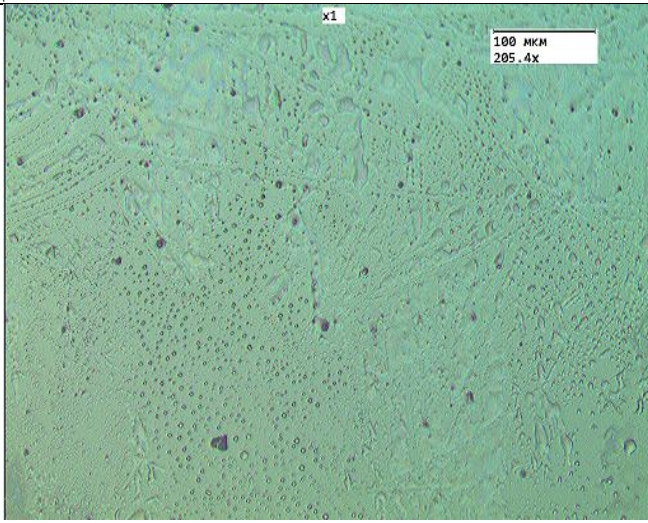
До растворения	После растворения
Основа пластификатора ТГКК:ВГ = 70:30 % масс.	
3 % масс. ДСТ-30-01	
	
5 % масс. ДСТ-30-01	
	
7 % масс. ДСТ-30-01	
	

Таблица 2.23 – Микрофотографии полимермодифицированного пластифицирующего состава на основе пластифицирующей добавки ПД₂

До растворения	После растворения
Основа пластификатора ТГКК 100 % масс.	
3 % масс. ДСТ-30-01	
	
5 % масс. ДСТ-30-01	
	
7 % масс. ДСТ-30-01	
	

По полученным данным для каждого полимермодифицированного пластифицирующего состава с различной концентрацией ДСТ-30-01 построили интегральные кривые распределения частиц до и после растворения полимера (Рисунок 2.25 – 2.28). На основе этих данных были построены дифференциальные кривые распределения в виде гистограмм. Для анализа влияния вида пластификатора и концентрации полимера в них на Рисунках 2.29 – 2.31 показаны дифференциальные кривые распределения наиболее вероятных радиусов частиц ДСТ-30-01 в пластифицирующих добавках ПД₁ и ПД₂ до и после растворения полимера.

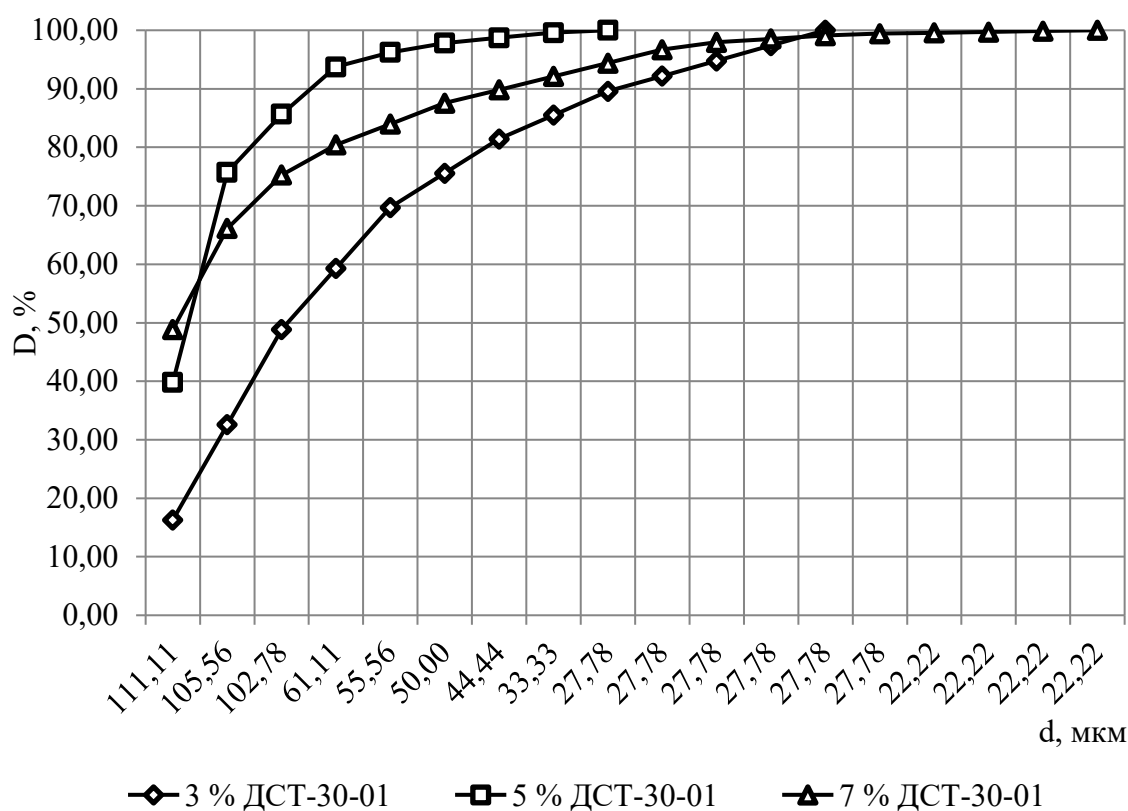


Рисунок 2.25 – Интегральные кривые распределения набухшего полимера ДСТ-30-01 в пластифицирующей добавке ПД₁

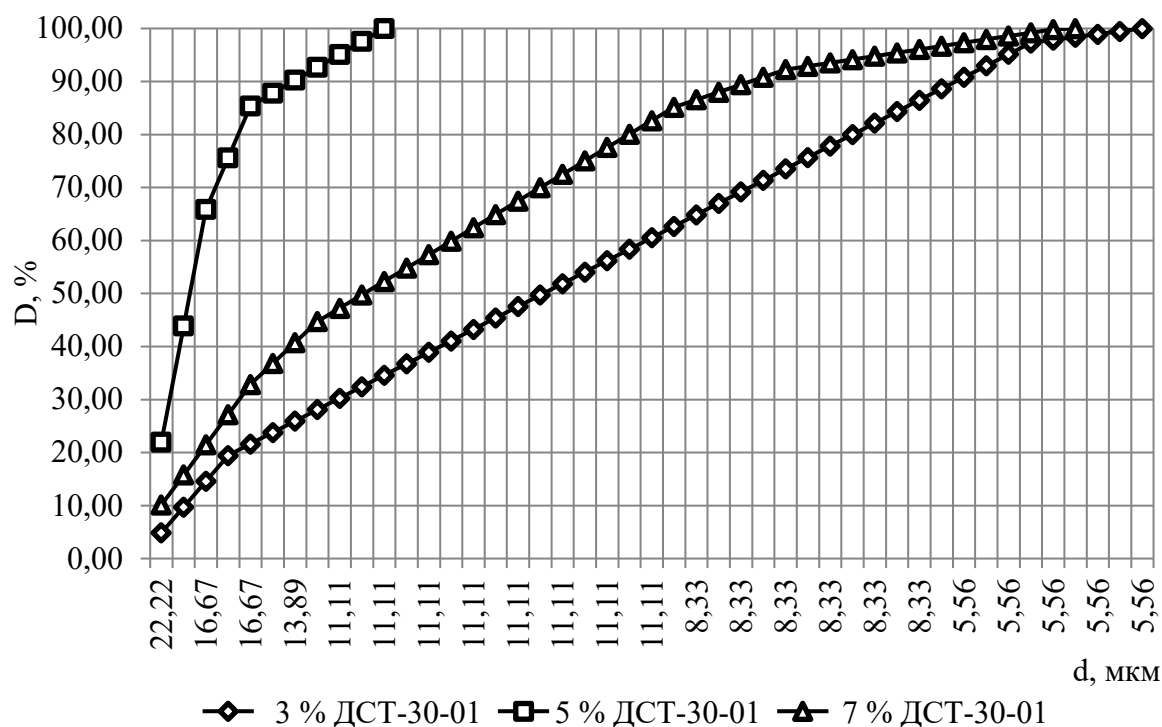


Рисунок 2.26 – Интегральные кривые распределения полимера DST-30-01 в пластифицирующей добавке ПД₁ после перемешивания (растворения)

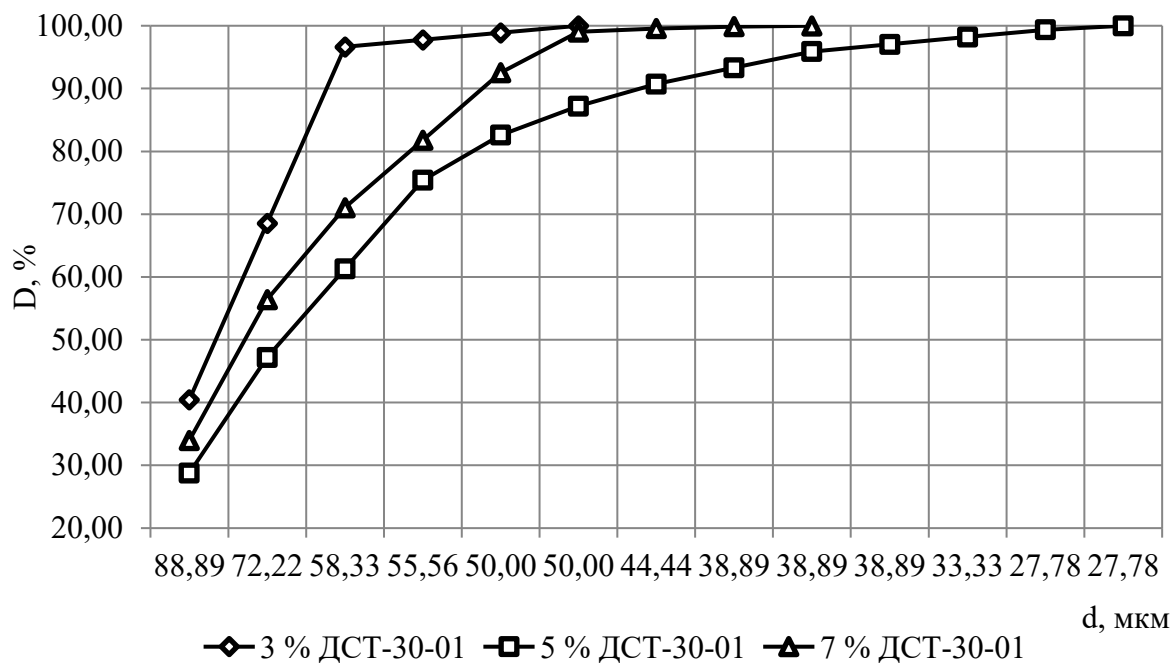


Рисунок 2.27 – Интегральные кривые распределения набухшего полимера DST-30-01 в пластифицирующей добавке ПД₂

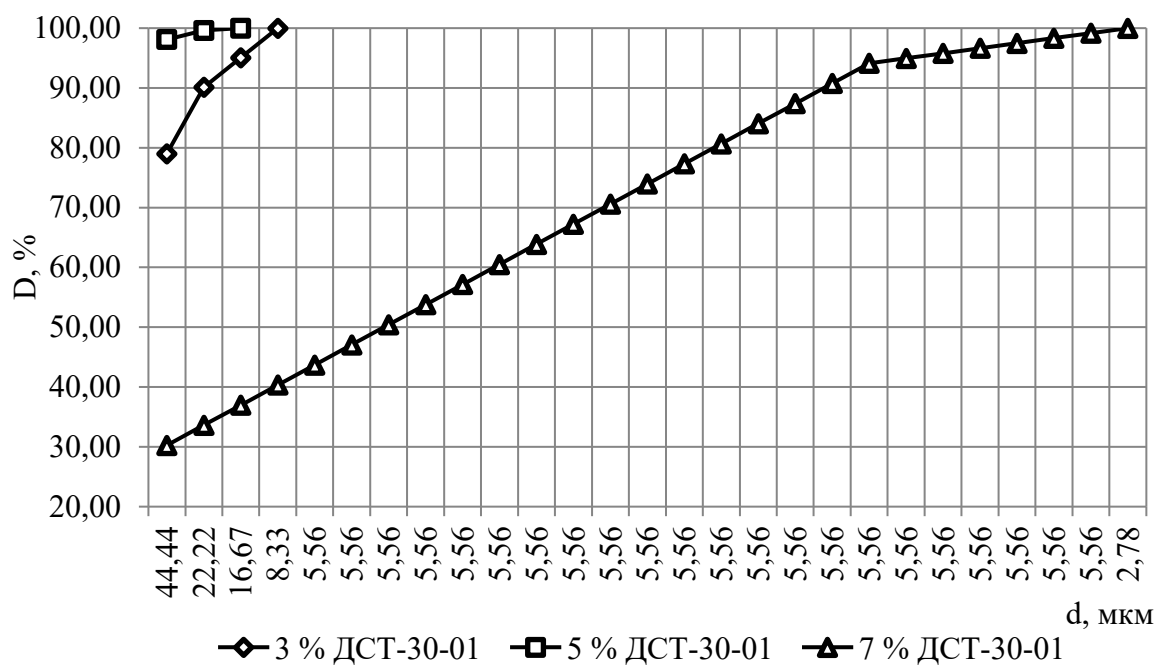


Рисунок 2.28 – Интегральные кривые распределения полимера ДСТ-30-01 в пластифицирующей добавке ПД₂ после перемешивания (растворения)

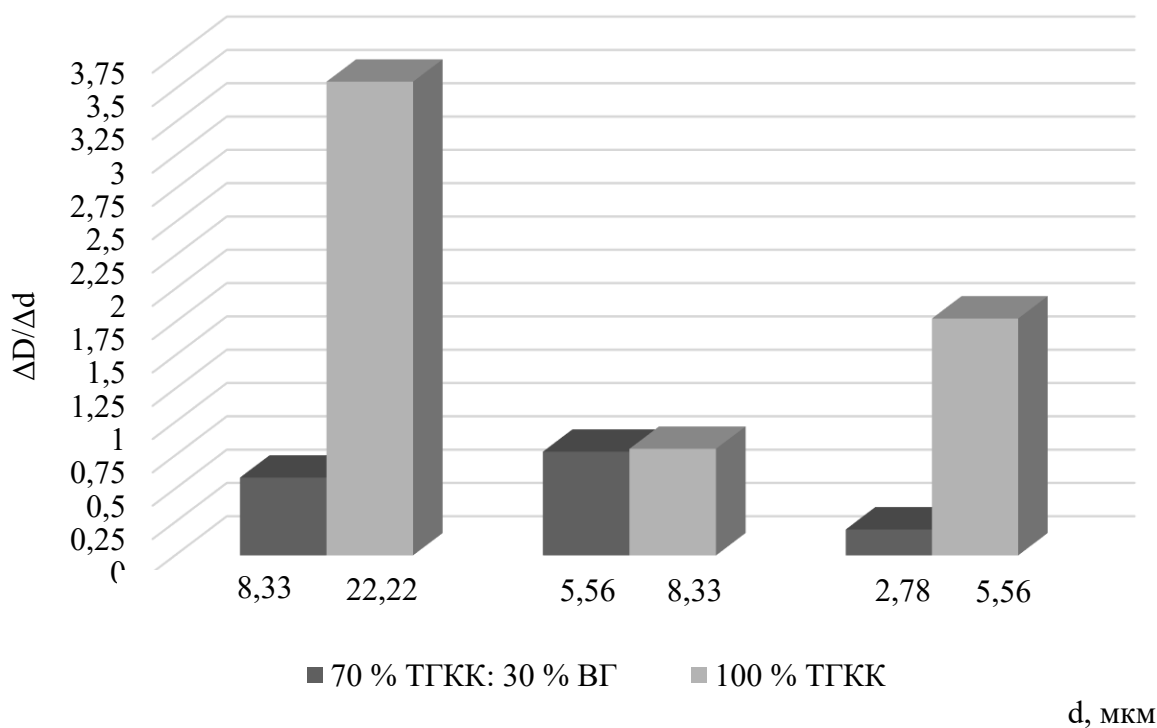


Рисунок 2.29 – Дифференциальные кривые распределения 3 % масс. ДСТ-30-01 в пластифицирующих добавках после растворения полимера

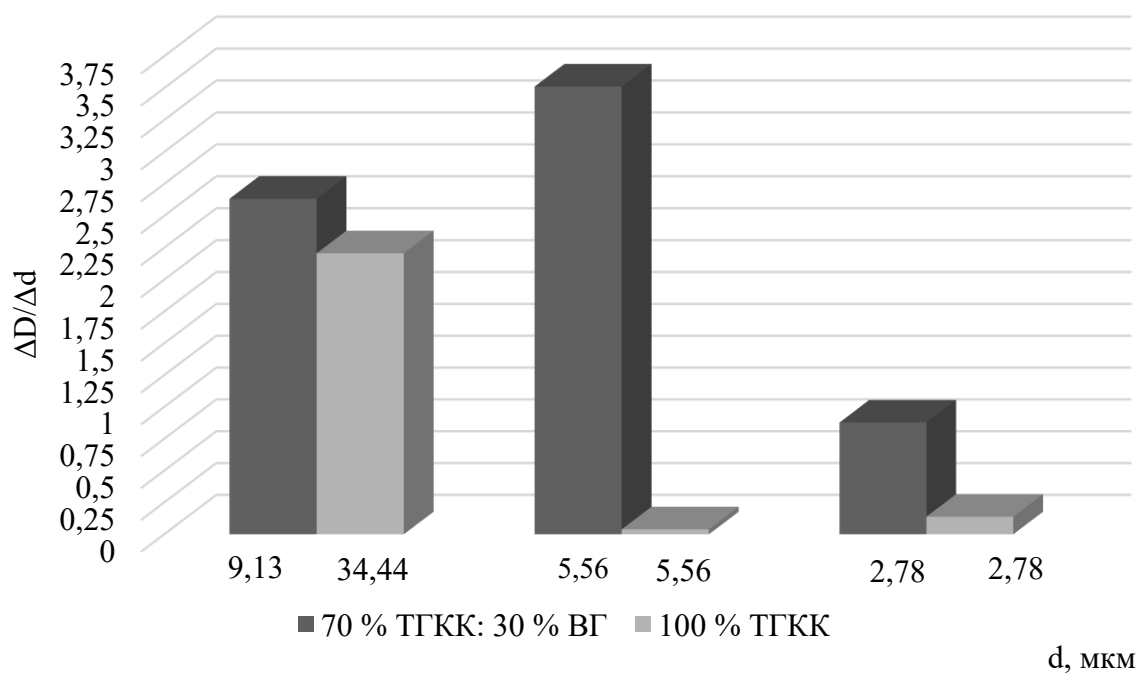


Рисунок 2.30– Дифференциальные кривые распределения 5 % масс. DST-30-01 в пластифицирующих добавках после растворения полимера

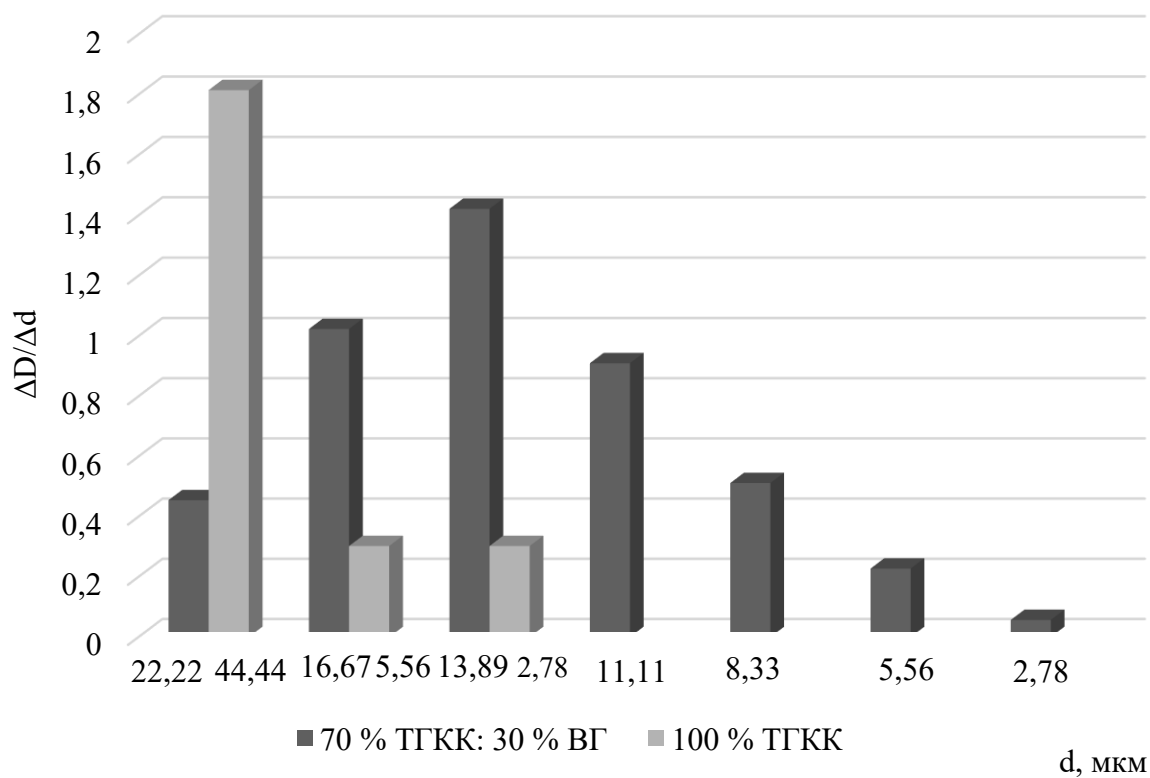


Рисунок 2.31– Дифференциальные кривые распределения 7 % масс. DST-30-01 в пластифицирующих добавках после растворения полимера

Дифференциальные кривые распределения в виде гистограмм дают наглядное представление о степени полидисперсности анализируемых систем и распределении фракций ДСТ-30-01 в пластифицирующих добавках до и после растворения. Анализ результатов исследований показал, что комбинированный состав пластифицирующей добавки ПД₁, состоящей из 70 % ТГКК и 30 % ВГ, содержащий ароматические и нафтеновые структуры, позволяет равномерно распределить частицы полимера в объеме пластификатора при концентрациях ДСТ-30-01 3 и 5 % масс. При этом бутадиен – стирольный термоэластопласт при набухании увеличивается в размерах в 7 – 9 раз от начальных, набирая в себя мальтеновые компоненты. Молекулы растворителя проникают в свободное пространство между звеньями макромолекул полимера раздвигая отдельные участки цепи, изменяя его структуру. Когда цепи макромолекулы полимера отодвигаются на достаточное расстояние, начинается диффузия макромолекул в дисперсионной фазе растворителя. При увеличении концентрации полимера в пластифицирующей добавке до 7 % масс. требуется больше времени для полного растворения полимера из – за насыщения среды и очень близкого расположения звеньев макромолекул СБС, поскольку увеличивается частота столкновения частиц при перемешивании смеси, приводящая к коалесценции [10]. При этом, размеры частиц ДСТ-30-01 при концентрации равной 7 % масс. в 2,5 раза больше, чем при концентрациях ДСТ-30-01 в пластифицирующей добавке равной 3 и 5 % масс.

В случае применения в качестве пластифицирующей добавки ПД₂, в которой тяжелый газойль каталитического крекинга содержит в 4,6 раза больше тяжелых ароматических углеводородов и во столько же меньше парафинонафтенных соединений не может эффективно растворить частицы полимера ДСТ-30-01, содержащие стирольные фрагменты и не обладающие сегментальной подвижностью. Высокомолекулярные ароматические углеводороды препятствуют равномерному распределению полимера, из-за чего размеры частиц ДСТ-30-01 в пластифицирующей среде больше, чем в комбинированной. Так же, возможно, идет конкуренция между макромолекулами полимера и тяжелыми ароматическими углеводородами за дисперсионную среду, т.е. за легкие и средние ароматические соединения, которые имеют большее сродство к тяжелой ароматике чем к ДСТ-30-01.

Таким образом, методом оптической микроскопии с использованием металлографического микровизора с высокой долей вероятности можно определить наиболее подходящий пластификатор для использования его в двухстадийной схеме получения полимерно-пластифицирующего состава при производстве ПБВ с требуемыми показателями качества.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕФТЯНЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИТУМНОМИНЕРАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ КОМПЛЕКСНЫМ МЕТОДОМ ОЦЕНКИ СТАРЕНИЯ

В настоящее время на битумных установках при использовании технологии «окисление-компаундирование» для производства стандартных марок дорожных битумов в силу непостоянства качества сырья не всегда получают качественную битумную продукцию из-за ее ускоренного термоокислительного процесса старения. На этот процесс в значительной степени влияют нестабильные свойства как глубокоокисленного битума, используемого для компаундирования, так и гудрона-разбавителя. Поэтому исследование процесса старения компонентов при производстве компаундированных битумов является весьма актуальной задачей.

3.1 Изучение процесса старения гудронов III с различным уровнем отбора вакуумного газойля и дорожного битума, полученного по технологии «окисление – компаундирование»

На первом этапе экспериментов была исследована склонность гудронов III и дорожного нефтяного битума марки БНД 60/90 к низкотемпературному окислению (старению). По действующей методике ГОСТ 33140-2014 имитирования старения образцы выдерживали при температуре 163 °С в течение 5 ч.

Результаты эксперимента представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты исследования гудронов III

Сырье	Потеря массы после прогрева (Δm), % масс.	Температура размягчения, °С	
		до прогрева	после прогрева
Гудрон	0,41	28	34
Гудрон с 5 % вакуумного газойля	1,33	25	30
Гудрон с 10 % вакуумного газойля	1,96	23	28

По полученным данным построены зависимости основных показателей качества гудронов от их исходной температуры размягчения (Рисунок 3.1-3.2).



Рисунок 3.1 – Зависимость изменения температуры размягчения модельного гудрона после старения от содержания тяжелого вакуумного газойля в гудроне III

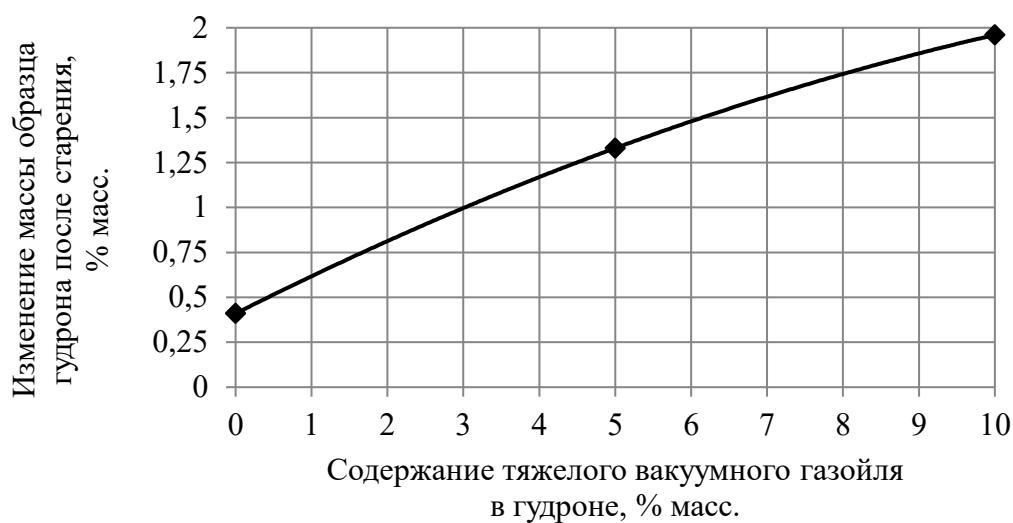


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения массы образца модельного гудрона после старения от содержания тяжелого вакуумного газойля в гудроне III

Анализ данных, представленных в Таблице 3.1 и Рисунках 3.2 – 3.3 показывает, что процессом, вызывающим необратимые изменения состава и свойств гудронов III, является испарение легколетучих компонентов.

Изменение показателей, характеризующих термоокислительные свойства гудронов III, практически не происходит за счет реакций оксиполимеризации и дегидрополиконденсации.

Тяжелый гудрон III имеет наибольшие значения температуры размягчения после старения в объеме из-за протекания реакций поликонденсации и полимеризации непредельных высокомолекулярных углеводородов, входящих в его состав.

С увеличением глубины отбора вакуумного газойля гудроны характеризуются повышенными значениями изменения температуры размягчения и потери массы после старения.

В процессе производства битумов по технологии «окисление-компаундирование» на стадии компаундирования гудрон в смеси с глубокоокисленным битумом подвергается температурному воздействию приблизительно в течение трех часов (в сокинг-секциях, трубопроводе, емкостях, при хранении и транспортировке) при температуре 150 – 180 °С, поэтому было исследовано влияние процесса термического воздействия при перемешивании на свойства гудрона.

Перемешивание гудронов проводили в течение трех часов при температуре 180 °С. Подвергшиеся температурному воздействию гудроны анализировали, свойства представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Свойства гудрона III, подвергшиеся температурному воздействию при перемешивании в течение трех часов

Наименование показателя	Гудрон	Гудрон с 5 % вакуумного газойля	Гудрон с 10 % вакуумного газойля
Температура размягчения исходного сырья, °С	28	25	23
Температура размягчения после термического старения, °С	28	25	24
Глубина проникания иглы при 25 °С x 0,1, мм	454	479	484
Глубина проникания иглы при 0 °С x 0,1, мм	65	73	103
Температура размягчения после термоокислительного старения термически состаренных гудронов, °С	30	31	31
Изменение температуры размягчения после старения, °С	2	6	7
Изменение массы образца после старения, % масс.	1,31	1,37	1,72

Выявлено, что при длительном термическом воздействии, значительно изменяются физико-химические свойства гудронов. В более тяжелых гудронах при термовоздействии протекает стабилизация структуры.

На рисунках 3.3 – 3.5 представлены зависимости свойств исходных гудронов и гудронов, подвергшиеся температурному воздействию при перемешивании в течение трех часов при температуре 180 °С.

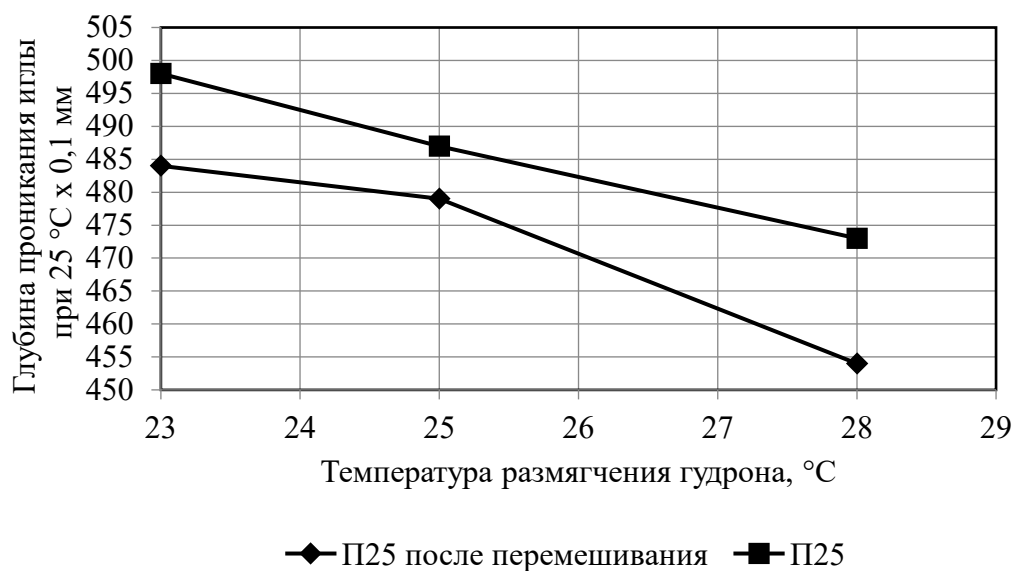


Рисунок 3.3 – Глубина проникания иглы при 25 °С исходных гудронов III и гудронов III, подвергшиеся температурному воздействию при перемешивании в течение трех часов при температуре 180 °С от температуры размягчения гудронов

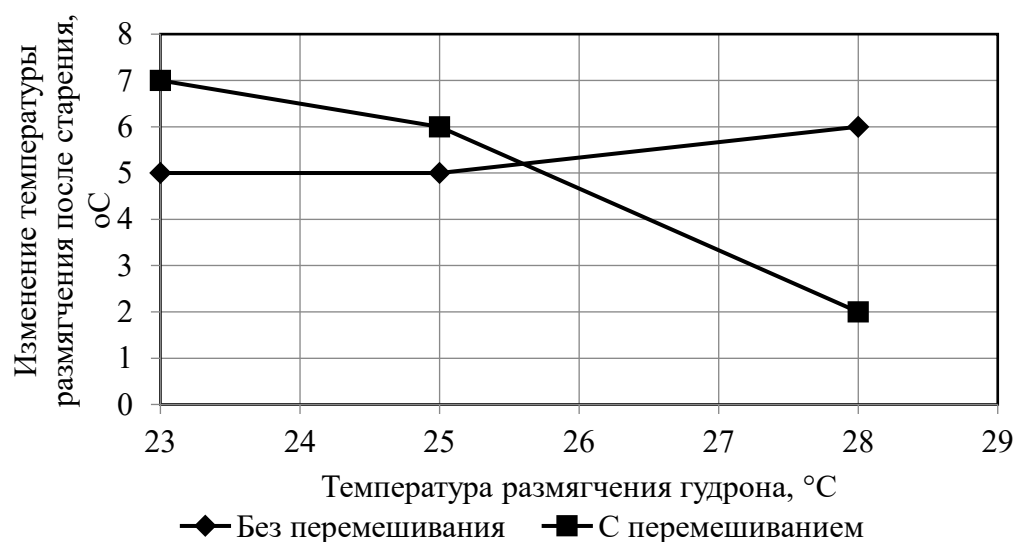


Рисунок 3.4 – Изменение температуры размягчения исходных гудронов III и гудронов III, подвергшиеся температурному воздействию при перемешивании в течение трех часов при температуре 180 °С, после старения от температуры размягчения гудронов

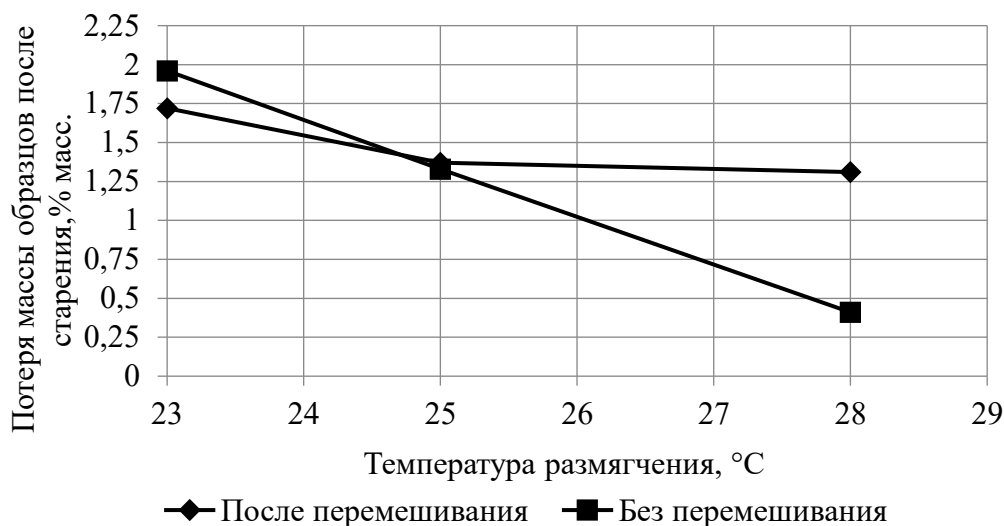


Рисунок 3.5 – Потеря массы образцов исходных гудронов III и гудронов III, подвергшиеся температурному воздействию при перемешивании в течение трех часов при температуре 180 °C, после старения от температуры размягчения гудронов

Установлено, что длительное термическое воздействие приводит к старению гудронов и значительному изменению их физико-химических свойств. Необходимо отметить, что при длительном термическом воздействии гудроны имеют меньшие значения потери массы после старения.

Для определения термоокислительной устойчивости дорожного битума в процессе производства и транспортировки также проводили 3-х часовое перемешивание образца при температуре 150 – 180 °C и фиксировали изменение температуры размягчения (Рисунок 3.6).

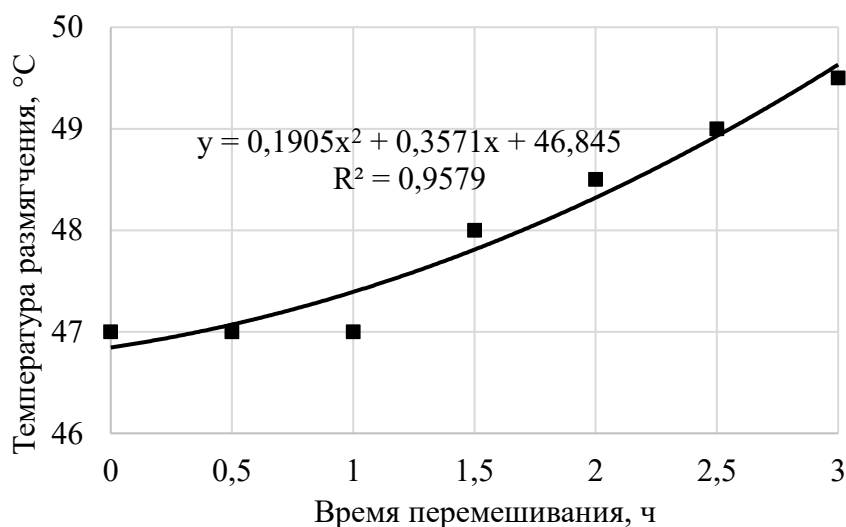


Рисунок 3.6 – Изменение температуры размягчения дорожного битума БНД 60/90, подвергнутого температурному воздействию

Установлено, что скорость повышения температуры размягчения битума составляет порядка 0,67 °C/ч, что незначительно будет влиять на свойства битума в процессе приготовления полимер модифицированных вяжущих.

3.2 Исследование процесса старения гудрона и глубокоокисленного битума

Старение битумного вяжущего вызывает необратимые изменения его химического состава, свойств, структурно – механических показателей: снижается содержание мальтенов, увеличивается – смолисто – асфальтовых компонентов, повышается жесткость вязкость, ухудшаются низкотемпературные свойства. При том, чем больше степень окисленности битума, тем более он повержен старению.

Старение вяжущего можно рассматривать как комбинацию двух параллельно протекающих процессов: термостарения, вызванного воздействием высоких температур, и термоокислительного старения, обусловленного действием кислорода при высокой температуре.

С целью различения вкладов термостарения и термоокислительного старения на физико-химические свойства вяжущих был проведен следующий эксперимент [166].

В качестве объектов исследований использовали гудрон IV (Таблица 2.5) и глубокоокисленный битум с температурой размягчения 63 (II) °C (Таблица 2.2) Для гудрона IV и глубокоокисленного битума 63 (II) были определены зависимости температуры размягчения по кольцу и шару после старения по ГОСТ 33140-2014 и в процессе технологического старения, которое проводили при температуре 163 °C в течении 5 часов при непрерывном перемешивании.

На основании полученных зависимостей рассчитаны скорости химического (в тонком слое) (Рисунок 3.7) и технологического (в объеме) (Рисунок 3.8) старения.

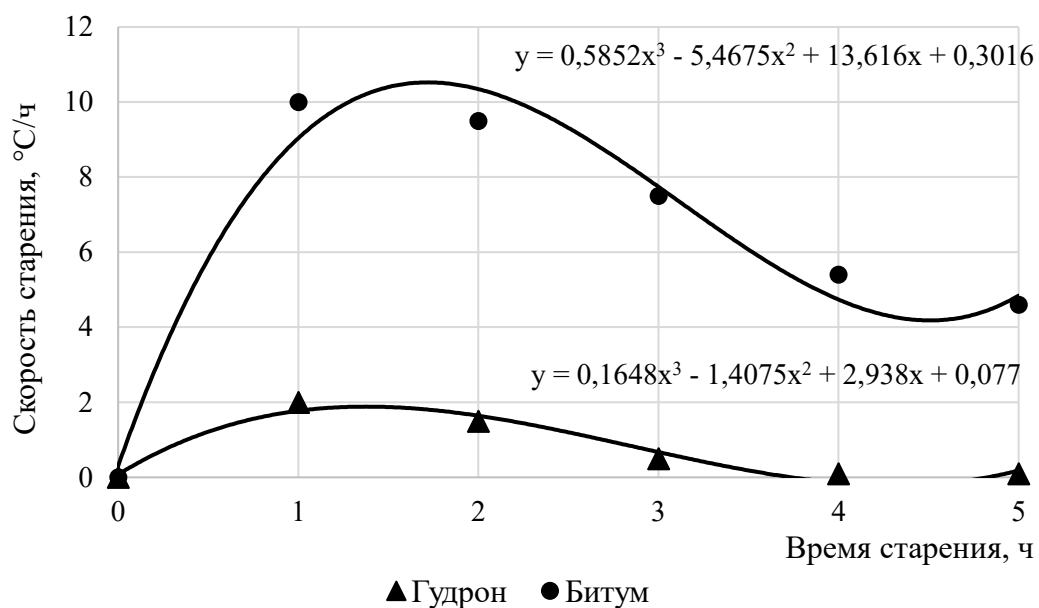


Рисунок 3.7 – Скорость химического старения гудрона IV и ГОБ 63 (II)

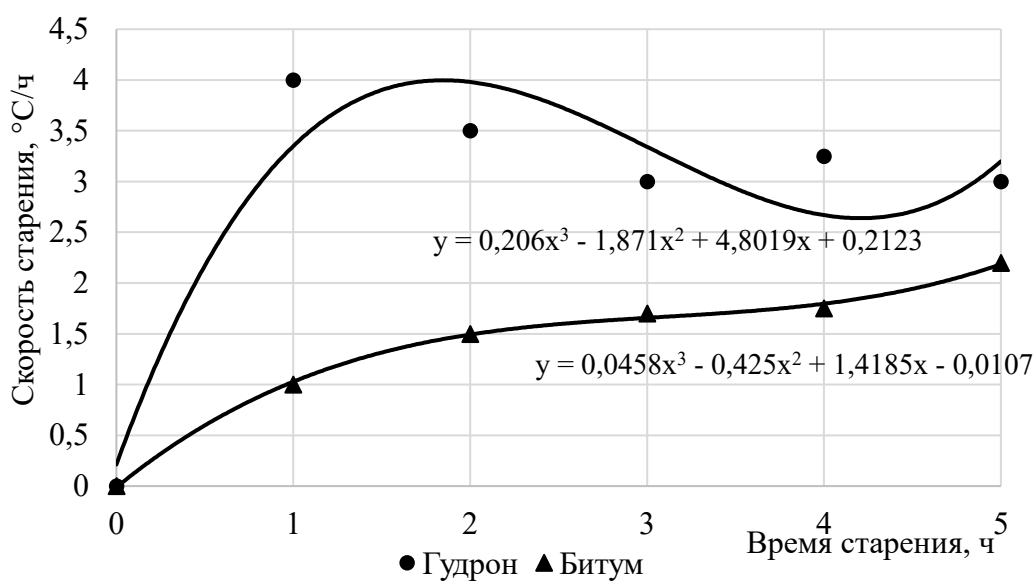


Рисунок 3.8 – Скорость технологического старения гудрона IV и ГОБ 63 (II)

За время транспортировки и хранения битум подвергается различным термическим воздействиям, изменяется разброс и вариативность всех показателей. Построенные зависимости на Рисунке 3.8 явно демонстрируют характер протекания старения. Так, например, через 7 часов технологического старения температура размягчения глубооокисленного битума достигнет 98,6 °С.

Анализ результатов показал, что максимальная скорость изменения температуры размягчения гудрона и битума происходит в первые часы процесса старения. Гудрон наиболее

интенсивно изменяет свои свойства при технологическом, а битум при химическом старении. В результате проведения вакуумной перегонки мазута в гудроне, видимо, присутствуют неопределенные соединения, которые наиболее способны к реакциям полимеризации и поликонденсации даже при достаточно низких температурах. Таким образом, на термоокислительные свойства готовой продукции в наибольшей степени будет влиять скорость технологического старения гудрона при реализации процесса компаундирования глубокоокисленного битума с гудроном. Однако глубина окисления глубокоокисленного битума также будет оказывать существенное влияние на свойства готовой битумной продукции.

3.3 Оценка термоокислительной стабильности нефтяных битумных материалов и битумоминеральных смесей комплексным методом

Комплексный метод для исследования свойств битумного вяжущего включает в себя определение изменения температуры размягчения и массы, адгезионных свойств и кислотности или основности компонентов битума и гудрона во времени в процессе старения [167].

В качестве объектов исследования был использован гудрон II, глубокоокисленные битумы с температурами размягчения 48, 55, 63 (I), 71 °С, полученные из гудрона II, компаундированные битумы, полученные разбавлением глубокоокисленных битумов с температурами размягчения 55 и 63 (I) °С с гудроном II.

Гудрон II представляет собой не окисленный продукт, поэтому в процессе ТОС в нем накапливаются в основном кислородсодержащие соединения основного характера, такие как фенолы, алкилфенолы, что сопровождается увеличением значения рН и уменьшением показателя адгезии к мрамору – щелочному минеральному материалу (Рисунок 3.9), что подтверждается данными, представленными на Рисунке 3.10.

Важно отметить, что каменные материалы могут быть кислого типа (карбонаты), если у них наблюдается тенденция к отрицательному заряду поверхности, и щелочного – в случае положительного заряда.

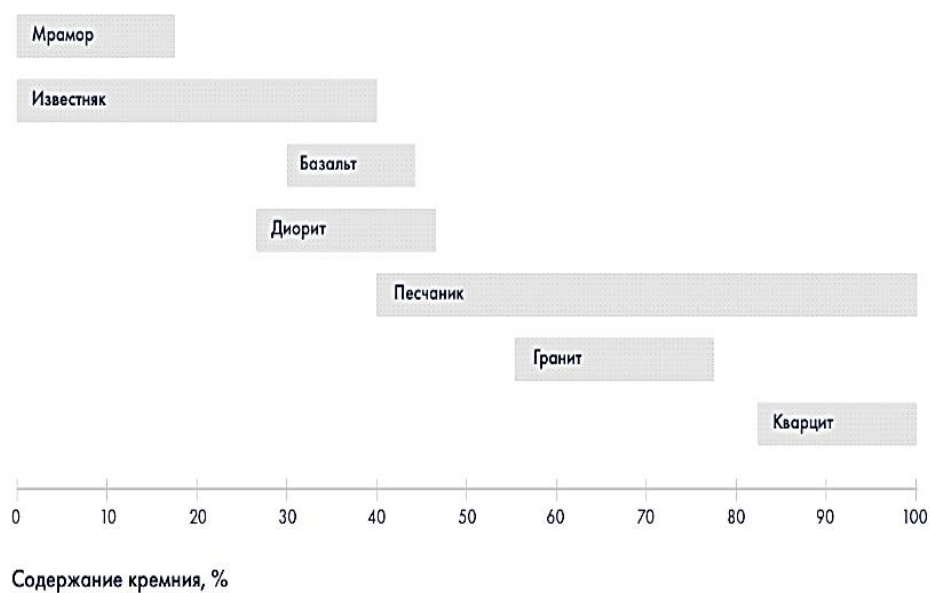


Рисунок 3.9 – Наиболее распространенные типы минерального наполнителя в зависимости от содержания оксида кремния (SiO_2)

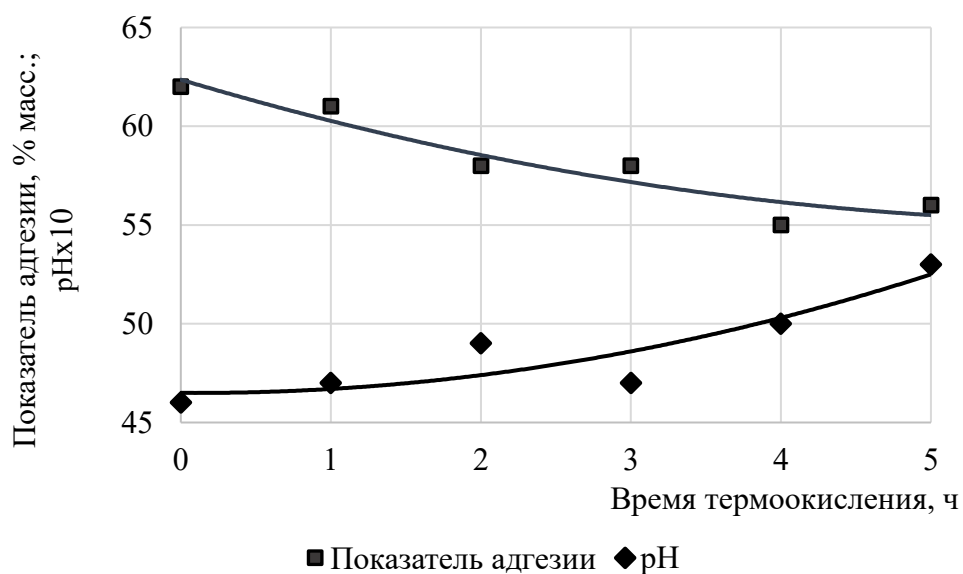


Рисунок 3.10 – Зависимости показателя адгезии и pH гудрона II в процессе ТОС

На Рисунках 3.11 и 3.12 показаны области значений pH и показателя адгезии в зависимости от температуры размягчения битумов в процессе их старения. Стрелками показана тенденция изменения показателей битумов во времени при старении.

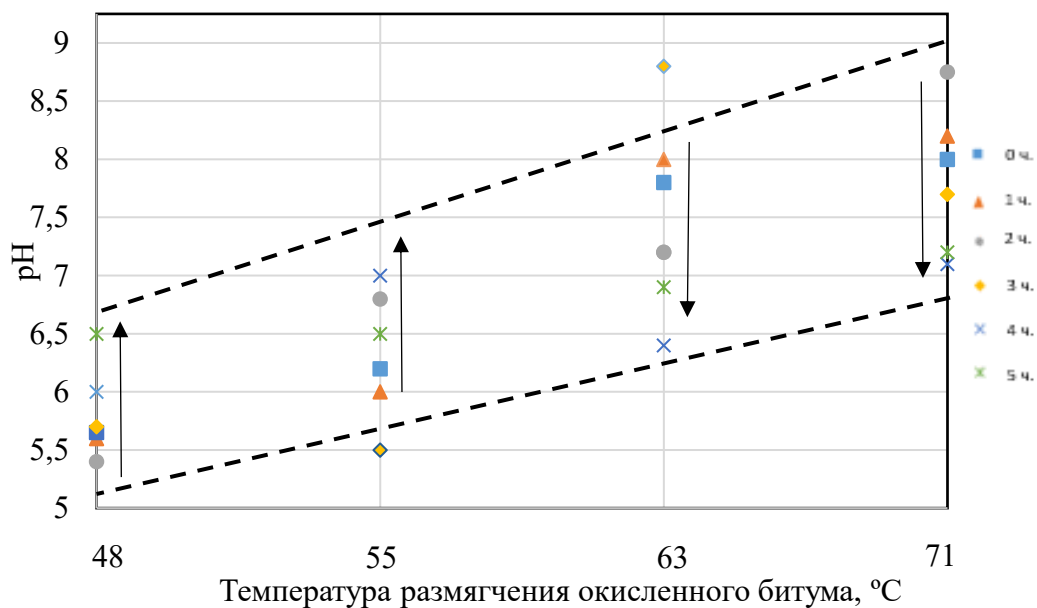


Рисунок 3.11 – Изменение кислотности битумов в процессе старения

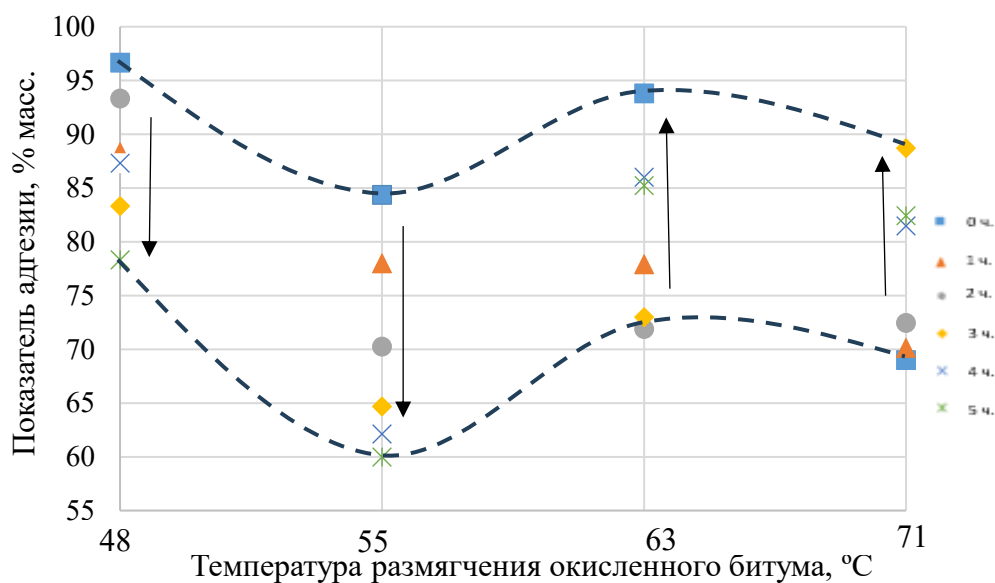


Рисунок 3.12 – Изменение показателя адгезии битумов в процессе старения

Анализ рисунков показал, что при старении битумов с температурами размягчения 48 и 55 °C в результате протекания термоокислительных реакций образуются в небольшом количестве оксосоединения основного характера, что способствует снижению сцепления битума с мраморным материалом. Битумы с температурами размягчения 63 (I) и 71 °C при старении теряют оксосоединения щелочного характера, в них повышается кислотность, которая обуславливает рост показателя адгезии.

Видимо в битумах с температурами размягчения 48 и 55 °С в процессе ТОС образуются низкомолекулярные асфальтены наиболее богатые кислородом за счет сложноэфирных, карбоксильных и гидроксильных групп, придающих битуму в целом щелочную среду.

Более глубокоокисленные битумы с температурами размягчения 63 (I) и 71 °С в начальный момент ТОС имеют значительное количество оксосоединений щелочного типа и высокие значения pH. За счет реакций уплотнения, поликонденсации происходит снижение содержания кислородных функциональных групп асфальтенов и снижение значений pH, что согласуется с данными Кнотперуса Дж.

Можно предположить, что с увеличением глубины окисления в битуме при ТОС происходит изменение типа образующихся оксосоединений. Видимо на ряду с переходом структуры битума от золя к гелю для высокоплавких битумов идет интенсивное образование не только асфальтенов и смол, но и асфальтогенных кислот, которые позволяют улучшить адгезионные свойства вяжущего. Для низкоплавких битумов характерно интенсивное образование карбоксильных и гидрокарбоксильных групп соединений, которые снижают адгезию к щелочным минеральным материалам.

На основании зависимостей изменения температуры размягчения различных марок ГОБ и гудрона II в процессе старения (Рисунок 3.13) были рассчитаны скорости старения на трех временных участках: от 0 до 1 ч (1), от 1 ч до 3 ч (2), от 3 ч до 4 ч (3) и от 4 ч до 5 ч (4) (Рисунок 3.14).

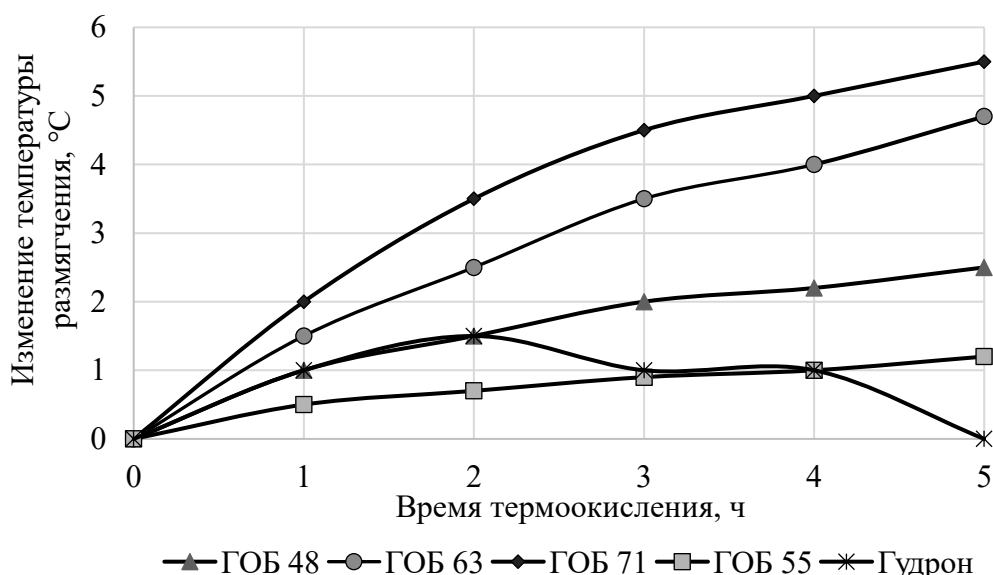


Рисунок 3.13 – Изменение температуры размягчения различных марок ГОБ и гудрона II в процессе старения

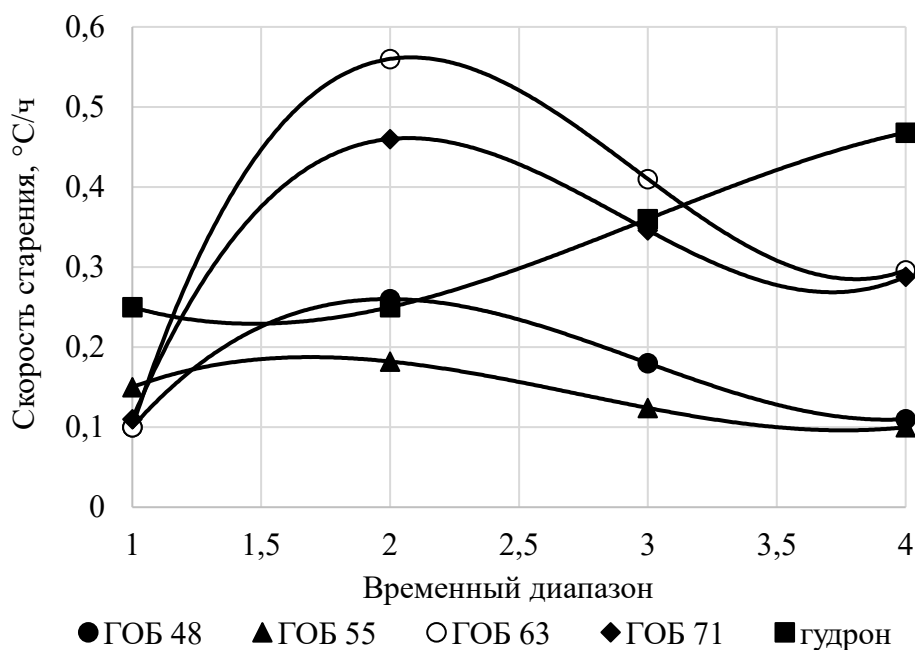


Рисунок 3.14 – Скорость старения гудрона II и различных марок ГОб в процессе старения

Установлено, что в исследуемой временной области скорость старения гудрона увеличивается, а для окисленных битумов она носит экстремальный характер, где максимальные значения наблюдаются в первые часы ТОС, затем скорость старения снижается. Необходимо отметить, что для более глубокоокисленных битумов переход от структуры золь в гель в процессе старения происходит более интенсивно, что связано с высокой скоростью превращения смол и низкомолекулярных асфальтенов, содержащихся в достаточном количестве, в высокомолекулярные асфальтены, карбены и карбоиды.

Дополнительно для гудрона II и глубокоокисленных битумов был определен параметр удельного изменения массы, на основании которого рассчитали среднюю скорость термоокислительной деструкции. Результаты представлены в Таблице 3.3, а на Рисунке 3.15 построены графики зависимости скорости термодеструкции исследуемых образцов от времени термоокислительного старения при температуре 163 °С в течении 5 часов.

Таблица 3.3 – Удельное изменение массы ($\Delta m_{уд} \cdot 10^{-4}$, г/см²) вяжущих за период термостатирования

Объект исследования	Время термоокислительного старения, ч				
	1	2	3	4	5
Гудрон II	-3,6	-4,4	-2,7	0,0	0,0
ГОб 48	-0,9	-2,7	-0,9	-0,9	-0,9
ГОб 55	-1,3	-2,9	-1,0	-1,3	-0,5
ГОб 71	-1,8	-1,4	-1,78	-1,02	-1,02
ГОб 63 (I)	-1,25	-0,98	-0,77	-0,71	-0,80

Известно [159], что процессы термоокислительной деструкции наиболее интенсивно протекают при технологической переработке битума в условиях продолжительного пребывания вяжущего в области повышенных температур.

Как видно из полученных данных, изменения свойств исследуемых образцов происходят постепенно, в течении всего процесса, но при этом скорость изменения свойств не одинакова в промежутках времени. Начальные стадии процесса ТОС отличаются большими значениями, возможно, из – за интенсивного образования радикалов, развивающие цепной процесс структурных изменений.

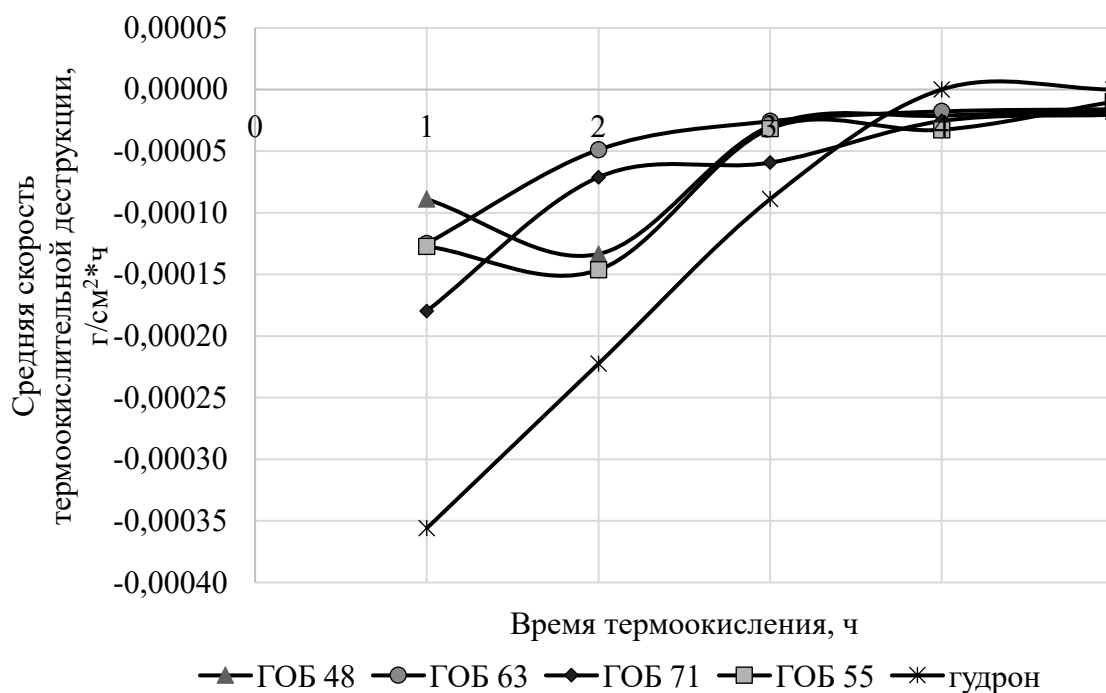


Рисунок 3.15 – Средняя скорость термоокислительной деструкции глубокоокисленных битумов и гудрона II

Таким образом, химические превращения, протекающие в результате ТОС битумов и гудрона, можно оценить показателем адгезии и pH в комбинировании со стандартным показателем качества - температурой размягчения после старения. При использовании в битумном производстве технологии «окисление-компаундирование», подбирая температуру размягчения битума, можно получить готовую продукцию достаточно стабильную к процессам термоокислительного старения и с повышенными адгезионными свойствами к минеральному материалу асфальтобетона. Кроме того, представленные данные можно использовать для разработки способов, позволяющих снизить скорость старения битумов в начальный период

эксплуатации асфальтобетонных покрытий и обеспечить повышение их качества и долговечности.

На следующем этапе работы, применяя разработанную методику, исследовалось термостабильность компаундированных дорожных битумов с целью определения вида глубокоокисленного битума. Для получения компаундированных битумов необходимо подбирать температуру размягчения глубокоокисленного битума, позволяющую обеспечить стабильность к термоокислительным процессам старения готовой продукции. На основании выше представленных результатов исследований были выбраны ГОБ с температурами размягчения 55 и 63 (I) °С и гудрон II для дальнейшего компаундирования. Были получены битумы с температурами размягчения 46 – 48 °С. В Таблице 3.4 приведены основные физико-химические свойства компаундированных битумов.

Таблица 3.4 – Основные физико-химические свойства компаундированных битумов

Показатель качества	Номер образца			
	1	2	3	4
Температура размягчения ГОБ, °С	55	55	63 (I)	63 (I)
Температура размягчения компаундированного битума, °С	46	48	46	48
Время термоокисления, ч	5			
Время термоокисления для показателя адгезии, ч	8			
Содержание гудрона в компаунде, % масс.	13,23	12,69	26,31	25,83
Глубина проникания иглы при 25 °С, × 0,1 мм	58	48	53	46
Глубина проникания иглы при 0 °С, × 0,1 мм	48	40	46	38
Растяжимость при 25 °С, см	44,30	19,70	26,80	21,70
Изменение температуры размягчения после старения, °С	3,5	4,2	4,0	2,0
Изменение массы образца после старения, % масс.	0,12	0,036	0,05	0,015
Кислотность (рН) (последнее значение)	7,50	7,40	6,70	6,60
Показатель адгезии (последнее значение), % масс.	81,50	86,67	89,28	92,67

Для компаундированных битумов были определены показатель адгезии, изменение температуры размягчения, рН, скорость старения. Результаты представлены на Рисунках 3.16 – 3.18 и в Таблице 3.5.

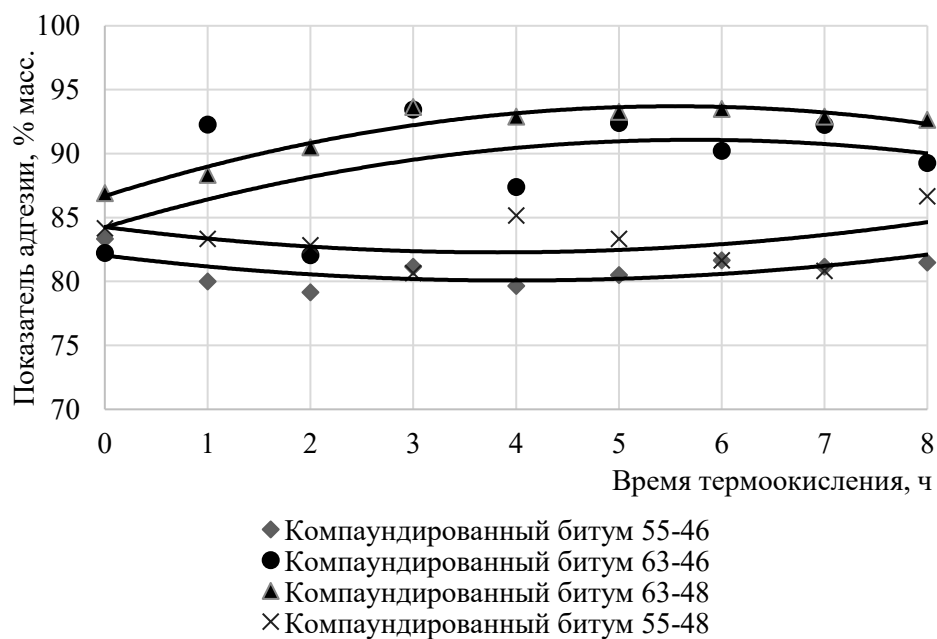


Рисунок 3.16 – Изменение показателя адгезии компандированных битумов в процессе старения

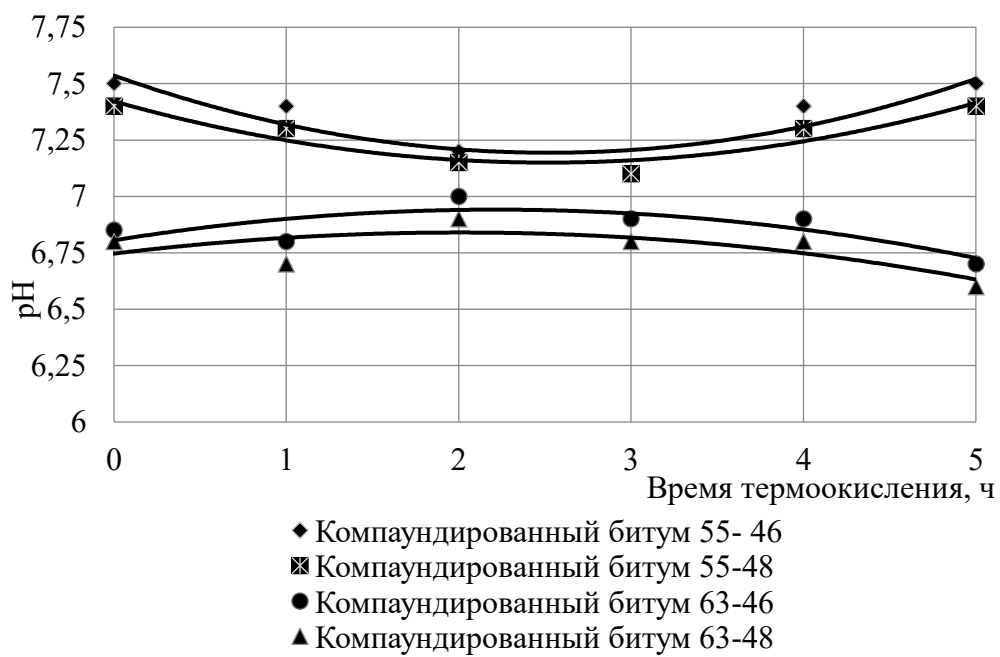


Рисунок 3.17 – Изменение pH компандированных битумов в процессе старения

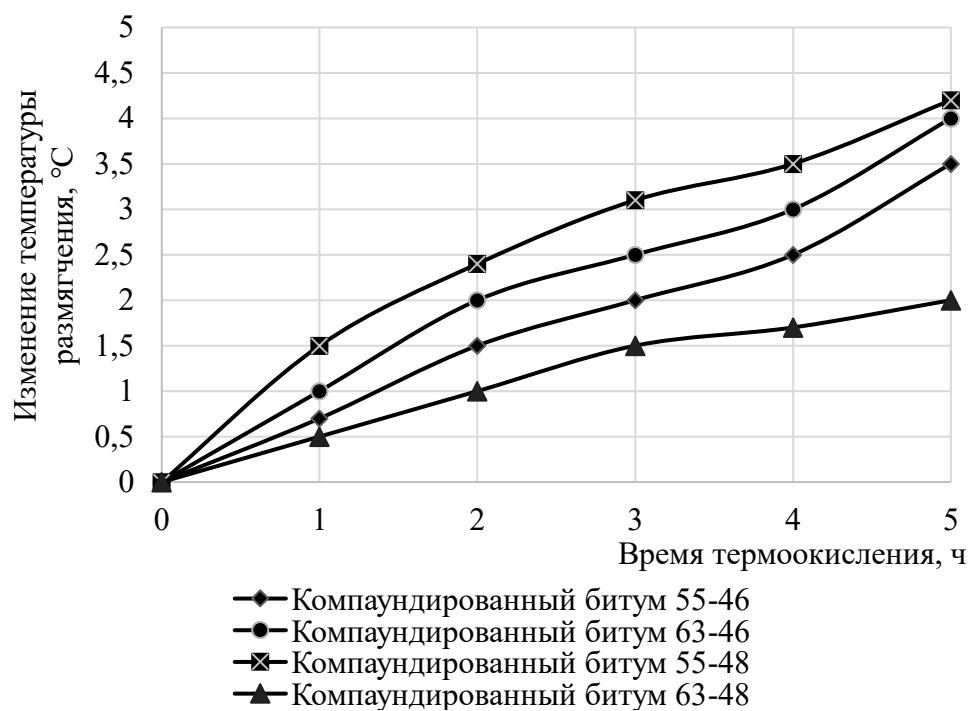


Рисунок 3.18 – Изменение температуры размягчения компандированных битумов в процессе старения

Таблица 3.5 – Скорость термоокисления компандированных битумов

Температура размягчения глубокоокисленного битума, °C	Температура размягчения компаундированного битума, °C	Скорость термоокисления в участках времени, °C/ч			
		0-1	1-3	3-4	4-5
55	46	0,09	0,04	0,43	0,83
63 (I)	46	0,11	0,08	0,39	0,87
55	48	0,12	0,09	0,32	0,65
63 (I)	48	0,13	0,17	0,13	0,30

Для компаундированных битумов также были определены параметр удельного изменения массы (Таблица 3.6) и скорость термоокислительной деструкции (Рисунок 3.19).

Таблица 3.6 – Удельное изменение массы ($\Delta m_{уд} \cdot 10^{-4}$, г/см²) компаундированных битумов за период термостатирования

Температура размягчения глубокоокисленного битума, °C	Температура размягчения компаундированного битума, °C	Время термоокислительного старения, ч				
		1	2	3	4	5
55	46	-0,41	-0,44	-0,42	-0,41	-0,40
63 (I)	46	-0,54	-0,76	-0,88	-1,10	-1,36
55	48	-0,46	-0,59	-0,56	-0,61	-0,80
63 (I)	48	-0,09	-0,13	-0,16	-0,29	-0,36

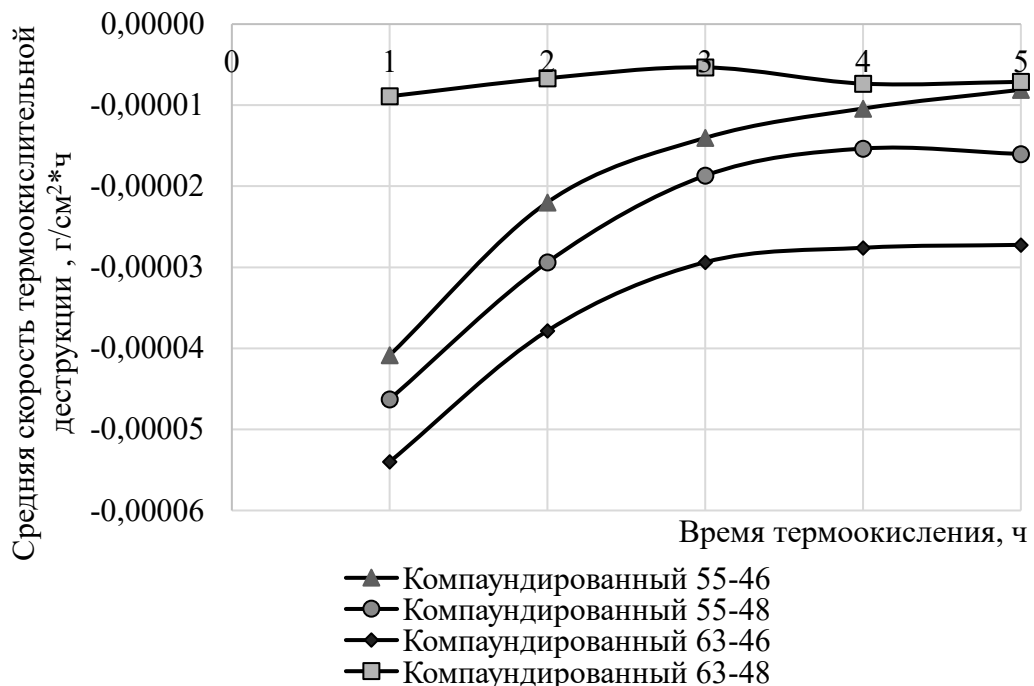


Рисунок 3.19 – Средняя скорость термоокислительной деструкции компаундированных битумов

В компаундированных битумах значения удельного изменения массы ниже, чем в глубокоокисленных битумах (Таблица 3.3). По-видимому, наличие неокисленного продукта – гудрона, менее вязкого составляющего в компаунде обуславливает замедление процесса уплотнения молекул глубокоокисленных битумов, увеличивая жесткость структуры. Добавление гудрона позволяет оптимизировать структуру и повысить термоокислительную устойчивость.

Кроме того, как было указано в главе I, окисленные битумы более подвержены процессам старения в виду особенности производства. Поэтому введение в состав окисленных битумов гудрона, который включает в себя неустойчивые промежуточные образования, обуславливает структурные изменения ГОБ с образованием более стабильных ассоциатов, связанных межмолекулярными силами взаимодействия, что не противоречит литературным данным [159].

Сравнивая значения показателя адгезии в процессе старения глубокоокисленных и компаундированных битумов, можно сделать вывод: благодаря компаундированию битума с гудроном показатель адгезии повысился на 10-12 %, что свидетельствует об улучшении термоокислительных свойств. Можно предположить, что адгезионные свойства гудрона и ГОБ зависят от группового химического состава (содержания смол и полициклоароматических соединений) и количества, образованных в процессе старения кислородсодержащих соединений, которые определяют их кислотность. На начальном этапе процесса термоокислительного старения в результате протекания реакций полимеризации, конденсации в гудроне накапливаются оксосоединения основного характера, которые на поверхности мрамора, имеющего так же щелочную основу, плохо удерживаются, что ухудшает адгезию, которая в дальнейшем дает небольшой рост по мере накопления в гудроне кислых кислородсодержащих соединений.

В глубокоокисленном битуме при старении образуются кислородсодержащие соединения кислого характера, которые должны способствовать улучшению адгезии к минеральным щелочным материалам (мрамору), однако большое содержание асфальтенов формирует у битума гелевую структуру, которая характеризуется низкой когезией и обладает пониженной прочностью. Содержание гудрона будет зависеть от температуры размягчения ГОБ в процессе производства компаундированных битумов и как следствие, стабильность к ТОС.

Важно иметь ввиду, что при получении нефтяных битумов методом компаундирования ГОБ с сырьем битумного производства гудроном II (технология «окисление-компаундирование»), адгезионные свойства, которые отчасти определяются кислотностью или основностью битума в процессе ТОС, необходимо выбирать оптимальную температуру размягчения ГОБ и количество гудрона II для получения готовой продукции стабильной к процессам термоокислительного старения.

Выводы по главе 3

1. Экспериментально подтверждено, что необратимые изменения состава и свойств гудронов происходит вследствие термодистилляции, а реакции оксиполимеризации и дегидрополиконденсации практически не протекают. При термовоздействии в утяжелённом гудроне наблюдается стабилизация структуры за счет реакций поликонденсации и полимеризации неперелых высокомолекулярных углеводородов, входящих в его состав.

2. Установлено влияние процессов термостарения и термоокислительного старения на физико-химические свойства битумных материалов. Гудрон, за счет содержащихся неперелых соединений, более подвержен технологическому старению, в то время как асфальтены, карбены и карбоиды в составе окисленных битумов вызывают химическое старение вяжущего.

3. Выявлена зависимость адгезионных свойств и показателя pH битумов различной глубины окисления и гудрона от времени старения. Показано, что при термоокислительном старении с ростом степени окисленности в битуме изменяется тип формируемых оксосоединений, что в свою очередь влияет на адгезионные свойства.

4. Установлено, что скорость старения гудрона возрастает, тогда как у окисленных битумов процесс старения имеет экстремальный характер с максимальными значениями в первые часы старения.

5. Предложено использовать показатель адгезии и кислотность в сочетании со стандартными критериями — температурой размягчения после старения для подбора компонентного состава битума, получаемого по технологии «окисление – компаундирование».

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ИННОВАЦИОННЫХ ДОЛГОВЕЧНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ И ПОЛИМЕРНО – БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

4.1 Модифицированные битумные материалы, полученные на основе добавок процесса полимеризации НМПЭ и КОРС

С целью получения образцов полимерсодержащих битумных вяжущих дорожных марок БНД 70/100 и БНД 100/130 в глубокоокисленный битум 63 (II) вводили гудрон I, модифицированный добавками Д1, Д2 и Д3, полученными на основе процесса полимеризации НМПЭ и стирола (КОРС). Вяжущие на основе глубокоокисленного битума и модифицированного гудрона получали с температурой размягчения 45 и 47 °С при температуре 140 – 160 °С и непрерывном перемешивании в течении 30 мин. Свойства вяжущих представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Показатели качества модифицированных образцов битума

Вид модифицированного гудрона вводимого в глубокоокисленный битум	Содержание модифицированного гудрона в глубокоокисленном битуме, % масс.	Температура размягчения, °С	Содержание добавки в ГОБ, % масс.	Пенетрация при 25 °С, ×0,1 мм	Пенетрация при 0 °С, ×0,1 мм	Растяжимость при 25 °С, см	Максимальное усилие при растяжении, Н	Изменение температуры после прогрева, °С	Изменение массы после прогрева, % масс.	Температура хрупкости, °С	Интервал пластичности, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
БНД 100/130*	-	45	-	108	29	100	-	7	0,7	-21	66
МГД1-10	9	45	0,9	70	23	59	2,71	8	0,1	-18	63
МГД1-20	9	45	1,8	76	34	64	2,44	6	0	-26	71
МГД2-10	10	45	1,0	80	32	56	3,4	3	0	-25	70
МГД2-20	10	45	2,0	86	30	62	1,59	4	0,1	-23	68
МГД3-10	13,6	45	1,4	78	25	57	2,42	6	0,1	-20	65
МГД3-20	13,6	45	2,7	80	21	56	2,3	5	0,1	-18	63

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
БНД 70/100**	-	47	-	85	26	100	-	7	0,6	-20	67
МГД1-10	11	47	1,1	79	32	62	2,91	5	0,1	-25	72
МГД1-20	11	47	2,2	78	32	64	3,45	4	0,1	-26	73
МГД2-5	8	47	0,4	76	33	57	3,12	3	0	-26	73
МГД2-30	11	47	3,3	73	35	63	3,69	3	0	-28	75
МГД3-10	15	47	1,5	73	23	52	2,52	4	0	-18	65
МГД3-20	15	47	3,0	74	21	55	2,5	3	0	-17	64
*, ** - паспортизированные битумы по ГОСТ 33133-2014 ООО «Газпром нефтехим Салават»											

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что с использованием модифицирования гудрона полученными полимерными добавками не удалось получить вяжущие с высокими значениями пенетрации при 25 °С, которые соответствуют марке битума БНД 100/130, однако все образцы соответствуют требованиям к дорожным битумам в странах ЕС (EN12591). Вяжущие с температурой размягчения 47 °С, полученные на основе модифицированного гудрона полимерными добавками Д1 и Д2, полностью соответствуют требованиям стандарта ГОСТ 33133-2014 на марку БНД 70/100. Необходимо отметить, что данные образцы вяжущих отличаются более низкими значениями температуры хрупкости, стабильностью к процессам старения и повышенным интервалом пластичности, что важно при эксплуатации асфальтобетонного покрытия [161].

Следующий этап работ по изучению свойств модифицирующих полимерных добавок, полученных полимеризацией НМПЭ и стирола (КОРС), был нацелен на исследование влияния степени дисперсности частиц сополимеров на свойства битумного вяжущего. Таким образом, для приготовления полимерсодержащих битумных вяжущих использовали дорожный битум марки БНД 70/100, полученный по технологии «окисление – компаундирование» и синтезированные добавки Д1-1, Д2-2 и Д3-3. Модифицированные полимерсодержащие битумные вяжущие получали при температуре 140 – 160 °С и непрерывном перемешивании в течении 30 мин. Количество модифицирующей добавки в битумном вяжущем составляло 3 % масс.

Свойства вяжущих представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Показатели качества модифицированных полимерсодержащих битумных вяжущих

Объект исследования	Температура размягчения, °C	Пенетрация при 25°C, ×0,1 мм	Пенетрация при 0 °C, ×0,1 мм	Растяжимость при 25 °C, см	Максимальное усилие при растяжении, Н	Изменение температуры после прогрева, °C	Изменение массы после прогрева, % масс.	Температура хрупкости, °C	Интервал пластичности, °C	Индекс пенетрации
Битум	47,0	72	32	78,0	0,65	2,0	0,19	-31	78,0	-1,0
Битум + добавка Д1-1	49,5	74	43	68,6	0,96	3,5	0,46	-23	72,5	-0,35
Битум + добавка Д2-2	49,0	77	45	34,0	1,22	3,0	0,25	-24	73,0	-0,38
Битум + добавка Д3-3	48,0	81	50	57,1	0,98	4,0	0,36	-26	74,0	-0,51

По результатам Таблицы 4.2 видно, что модифицированные полимерсодержащие битумные вяжущие отвечают требованиям ГОСТ 33133 – 2014 на марку дорожного битума БНД 70/100. Стоит отметить, что с увеличением степени полимеризации наблюдается небольшой рост показателя пенетрации, что объясняется образованием пространственного каркаса в структуре вяжущего.

Следует добавить, что по сравнению с исходным дорожным битумом модифицированные вяжущие характеризуются более высокими значениями температуры хрупкости, что объясняется поглощением полимерной добавкой мальтеновых компонентов из дисперсионной среды битумного вяжущего.

Также модифицированные вяжущие характеризуются более низким показателем дуктильности, что, видимо, объясняется наличием длинных алифатических цепей. По мере увеличения в добавке Д3-3 соотношения стирола к НМПЭ дуктильность возрастает, что можно связать с увеличением количества ароматических структур в полимере.

На основании экспериментальных данных установлена возможность получения полимерных добавок на основе процесса полимеризации НМПЭ и стирола, полученного из КОРС. Их эффективность подтверждена физико-химическими свойствами полученных полимерсодержащих битумных вяжущих.

4.2 Модифицированные битумные материалы добавками, полученные на основе отхода производства фталевого ангидрида и многоатомных спиртов

Синтезированные добавки (п. 2.2.3.3) использовали для получения битумов дорожных марок в соответствии с требованиями ГОСТ 33133-2014 или ГОСТ 22245-90 различными технологиями:

- компаундирование нефтяного окисленного битума с температурой размягчения 48 °С с полученными добавками Д1¹ и Д2² в количестве 3 и 5 % масс. (технология «окисление-модифицирование»);

- модифицирование гудрона с температурой размягчения 31 °С добавками Д1¹ и Д2² в количестве 3 и 5 % масс. С последующим его введением в окисленный битум с температурой размягчения 48 °С (технология «окисление-компаундирование»).

Физико-химические свойства битума, модифицированного добавками Д1¹ и Д2², показаны в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Физико-химические свойства битума, модифицированного добавками Д1¹ и Д2²

Вид модификатора	Количество модификатора в битуме, % масс.	Температура размягчения битума, °С	Пенетрация при 25°С, х 0,1 мм	Пенетрация при 0°С, х 0,1 мм	Растяжимость при 25°С, см	Изменение массы после старения, % масс.	Изменение температуры размягчения после старения, °С	Температура хрупкости, °С	Индекс пенетрации
Исходный битум	-	48	76	47	38,5	0,345	5	-28,0	-1,0
Добавка Д1 ¹	3	47	65	35	47,8	0,270	5	-27,5	-1,4
	5	47	64	35	25,9	0,170	7	-27,5	-1,4
Добавка Д2 ²	3	46	75	37	60,8	0,369	7	-29,0	-1,3
	5	46	71	40	37,4	1,005	10	-29,0	-1,5

С увеличением содержания добавок Д1¹ и Д2² в битуме снижается значение растяжимости в модифицированных битумах, увеличиваются значения показателей, характеризующие термоокислительную стабильность, в частности изменение температуры размягчения, а при

использовании добавки Д2² — изменение массы образца после старения. Модифицированные битумы отличаются невысокой пластичностью. По данной технологии возможно получить только стандартную марку битума БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90 за исключением показателя «индекс пенетрации» при использовании добавки Д1¹ в количестве 3 % масс.

В Таблице 4.4 показаны физико-химические свойства модифицированных битумов, полученных по технологии «окисление-компаундирование».

Таблица 4.4 – Физико-химические свойства модифицированных битумов, полученных по технологии «окисление-компаундирование»

Вид модификатора	Содержание добавки в гудроне, % масс.	Количество модификатора в битуме, % масс.	Температура размягчения битума, °С	Пенетрация при 25 °С, х 0,1 мм	Пенетрация при 0 °С, х 0,1 мм	Растяжимость при 25 °С, см	Изменение массы после прогрева, % масс.	Изменение температуры размягчения после прогрева, °С	Температура хрупкости, °С	Индекс пенетрации
Исходный битум	-	-	48	76	47	38,5	0,35	5,0	-28,0	-1,0
Гудрон, модифицированный добавкой Д1 ¹	3	17,7	45	67	56	83,6	0,83	2,0	-29,0	-1,9
	3	5,9	47	71	55	103,0	0,52	0,5	-29,0	-1,2
	5	17,7	45	89	59	150,0	0,26	1,0	-29,0	-1,1
	5	5,9	47	73	54	137,5	0,29	2,0	-29,0	-1,1
Гудрон, модифицированный добавкой Д2 ²	3	33,4	45	116	52	132,2	0,30	2,5	-28,0	-0,3
	3	11,2	47	98	53	67,9	0,22	3,5	-29,0	-0,2
	5	33,4	45	115	55	101,1	0,44	2,0	-29,0	-0,3
	5	11,2	47	98	47	99,0	0,35	3,5	-29,0	-0,2

Полученные образцы модифицированных битумов имеют высокие значения растяжимости, хорошие низкотемпературные свойства, обладают высокой устойчивостью к термоокислительным процессам старения. По основным показателям качества битумы с температурой размягчения 47 °С, полученные на основе гудрона II, модифицированного добавкой Д1¹, соответствуют требованиям на марку БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90. Битумы,

полученные на основе гудрона II, модифицированного добавкой Д2², соответствуют требованиям на марки битума БНД 100/130 и БНД 70/100 по ГОСТ 33133–2014.

Таким образом, результаты исследований показали возможность применения полиэфирных смол в качестве модификаторов свойств нефтяных битумов, полученных из отхода производства фталевого ангидрида и многоатомных спиртов (глицерина и диэтиленгликоля). Установлено, что более приемлемой технологией получения битумов стандартных марок с улучшенными пластичными, низкотемпературными и термоокислительными свойствами является технология компаундирования окисленного битума с модифицированным гудроном полученными добавками [162].

Для оценки влияния модифицирующих добавок Д1¹ и Д2² на термоокислительные и адгезионные свойства полученных битумов выполнили дальнейшие исследования опираясь на комплексный метод оценки ТОС, описание которого приведено в главе 2 (пункт 2.2.4).

Исследования для оценки зависимости термостарения с модифицированными битумами от времени проводили по ГОСТ 33140 – 2014. Изменение температуры размягчения после старения для образцов приведены на Рисунках 4.1 – 4.4.

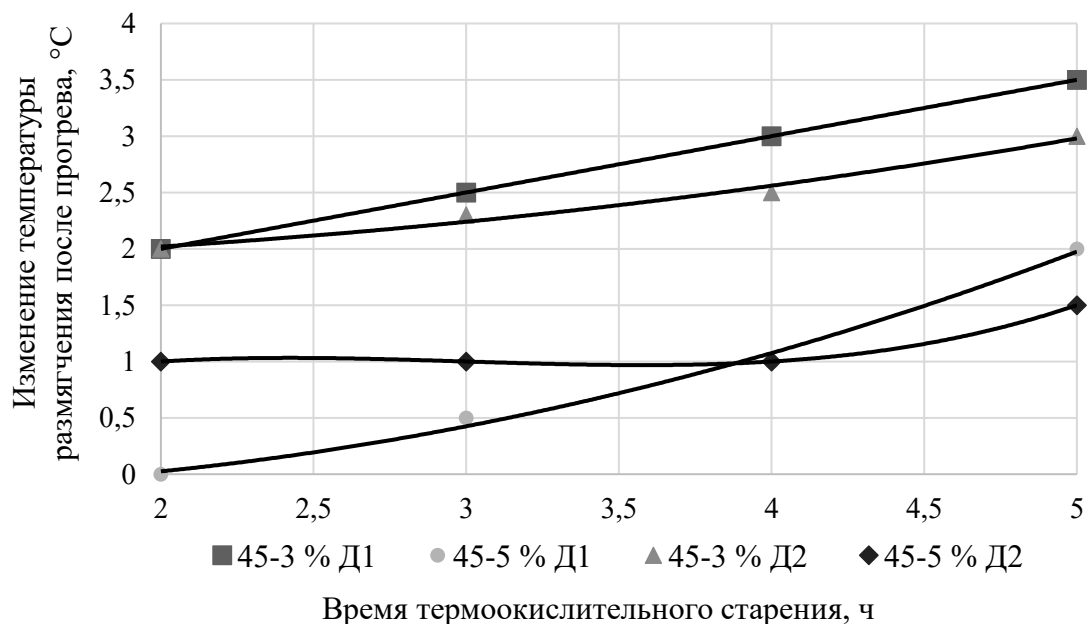


Рисунок 4.1 – Изменение температуры размягчения модифицированных битумов добавками Д1¹ и Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 48 °С

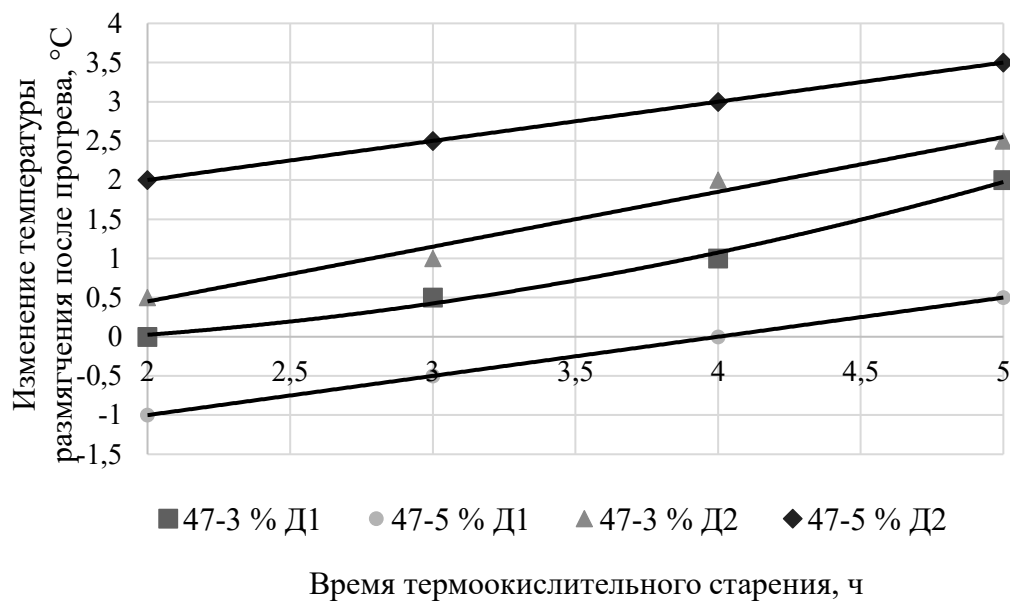


Рисунок 4.2 – Изменение температуры размягчения модифицированных битумов добавками Д1¹ и Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 48 °С

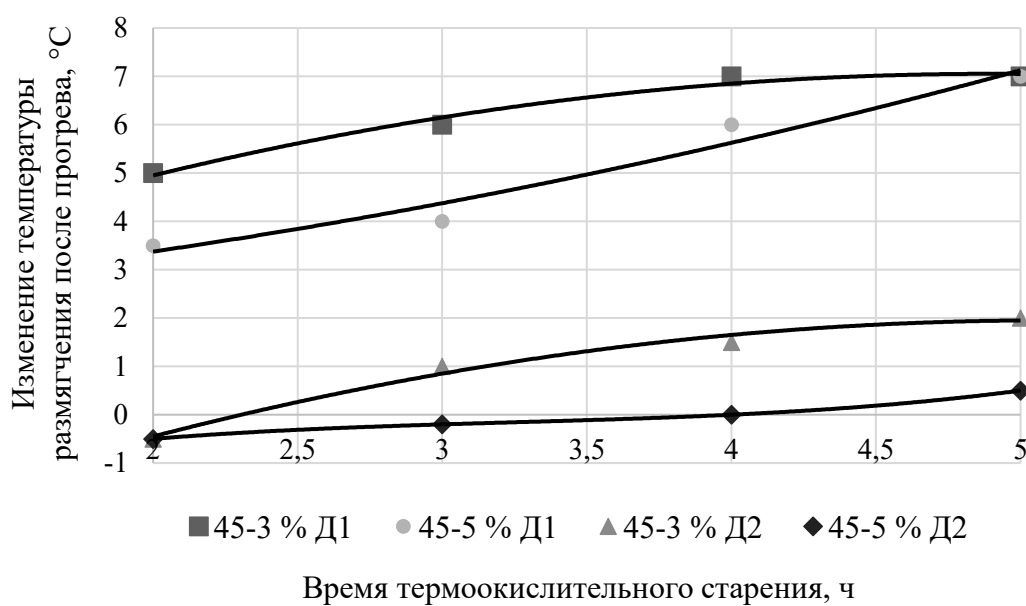


Рисунок 4.3 – Изменение температуры размягчения модифицированных битумов добавками Д1¹ и Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 55 °С

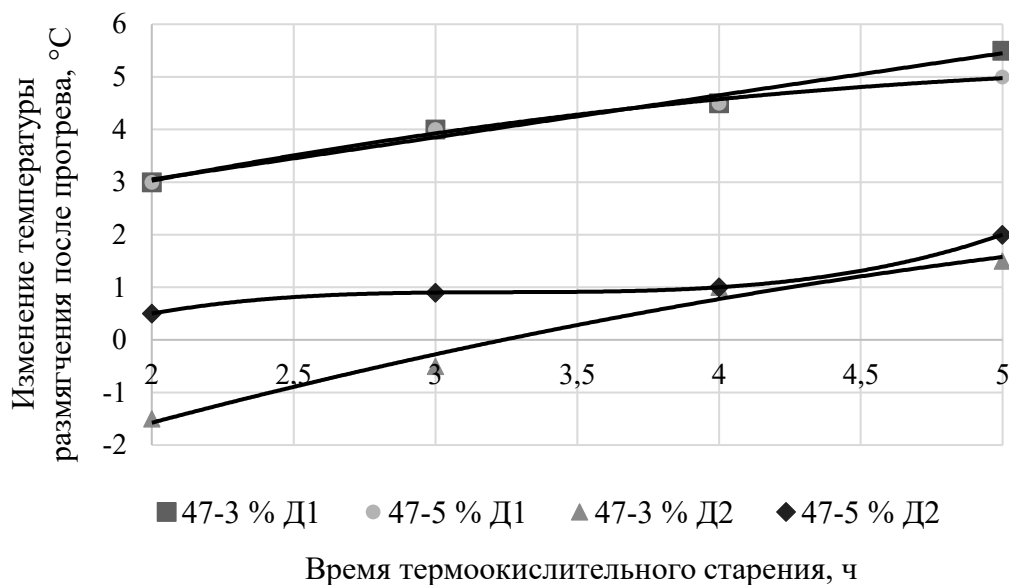


Рисунок 4.4 – Изменение температуры размягчения модифицированных битумов добавками Д1¹ и Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 55 °С

Анализируя полученные данные, можно сделать заключение: повышение температуры размягчения после термостарения может быть вызвано рядом факторов. Одним из наиболее вероятных является изменение группового химического состава битума в результате термостарения.

Термостарение может также привести к улучшению характеристик битума, таких как прочность, жесткость и устойчивость к воздействию окружающей среды. Это может привести к повышению температуры размягчения, что является одним из признаков улучшения характеристик материала.

Выявили, что добавка Д2² обладает наилучшей устойчивостью по сравнению с добавкой Д1¹. Видимо, увеличение числа функциональных групп -ОН в спиртах обуславливает неполное реагирование с КОФА, в результате с поверхностного слоя битума происходит унос легких компонентов

Показатель адгезии модифицированных битумов определяли количественным методом по потере массы образца с тонкой пленки минерального материала методом кипячения (ГОСТ 11508 – 74 (метод А)).

Результаты приведены на Рисунках 4.5 – 4.8.

Адгезионные свойства модифицированных битумов зависят от изменения группового химического состава и характера образующихся кислородсодержащих соединений. При

увеличении числа -ОН групп в молекуле спирта снижается показатель адгезии с мраморным наполнителем карбонатного типа, который характеризуется щелочностью.

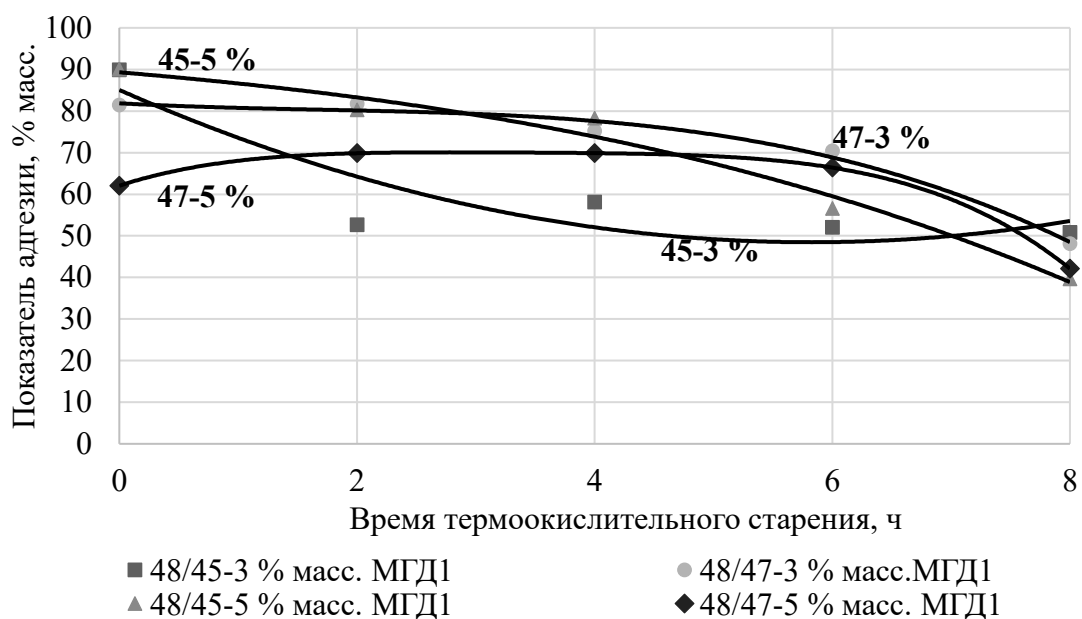


Рисунок 4.5 – Изменение адгезионных показателей модифицированных битумов добавкой Д1¹, полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 48 °С

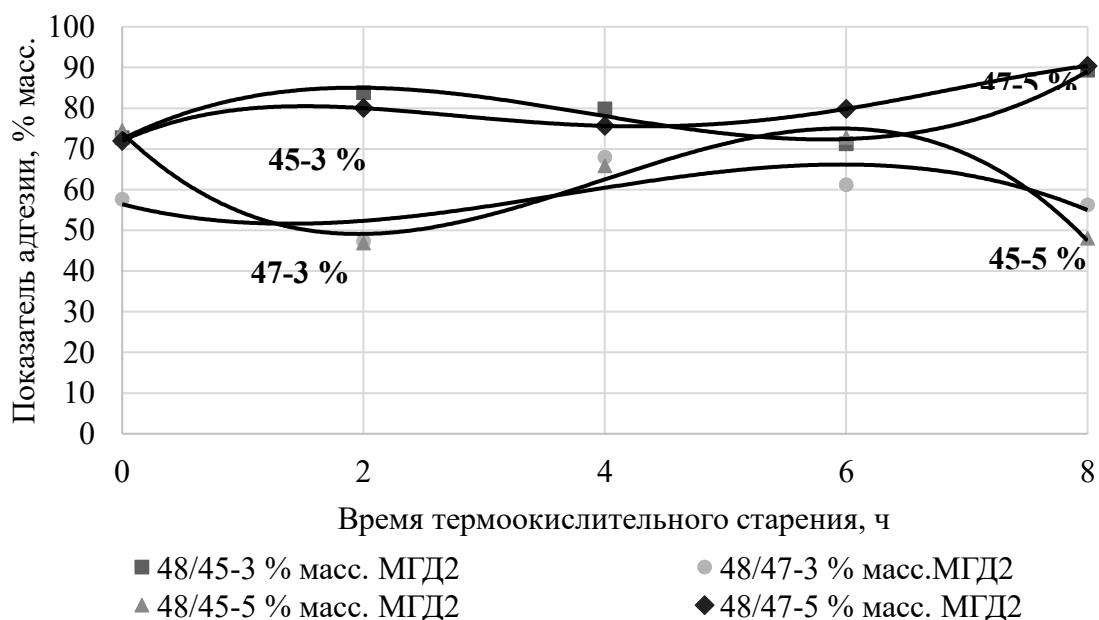


Рисунок 4.6 – Изменение адгезионных показателей модифицированных битумов добавкой Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе глубокоокисленного битума с температурой размягчения 48 °С

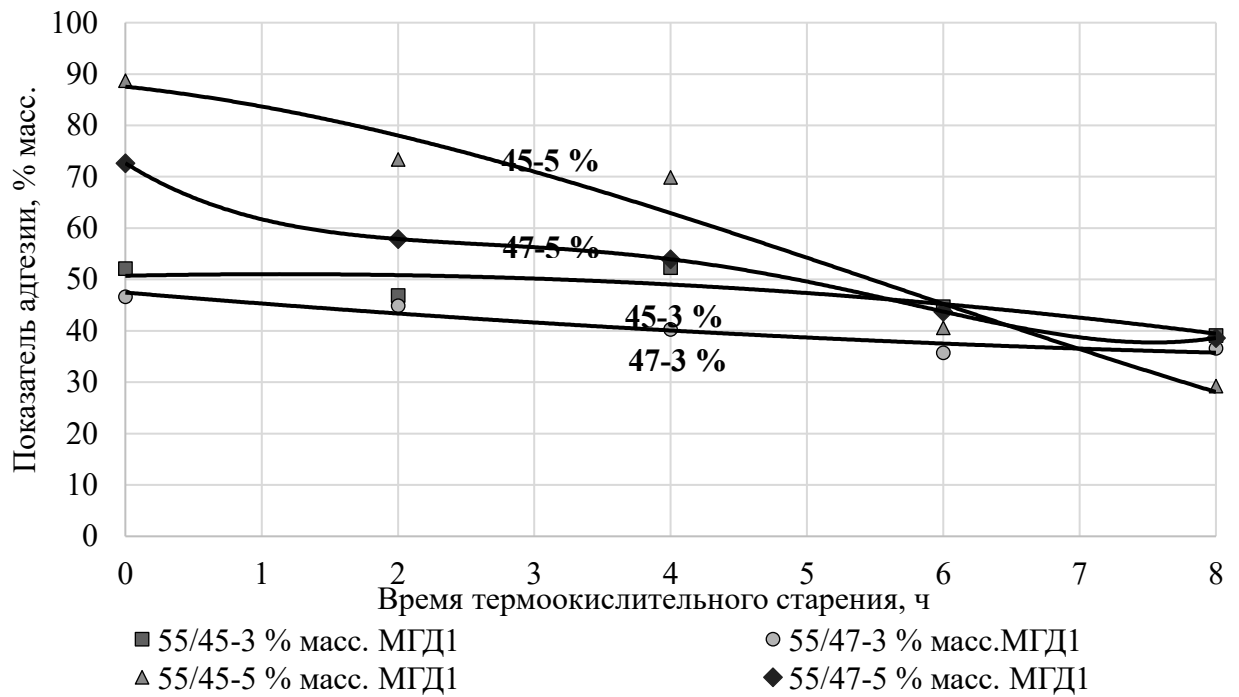


Рисунок 4.7 – Изменение адгезионных показателей модифицированных битумов добавкой Д1¹, полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 55 °С

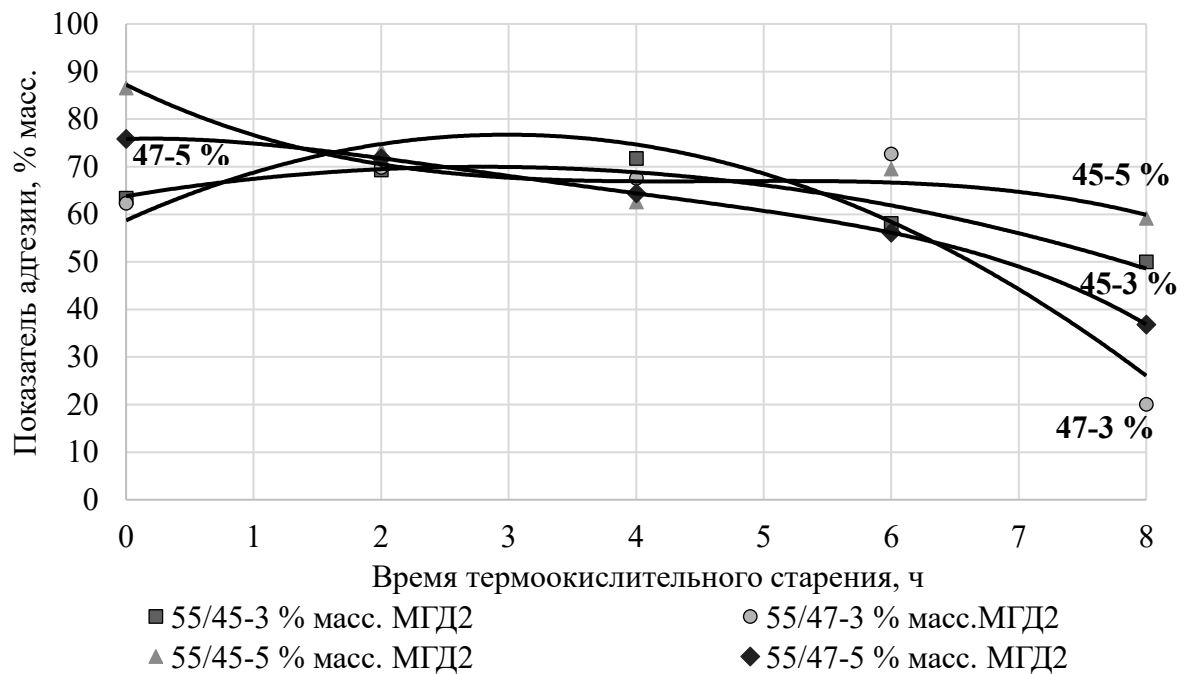


Рисунок 4.8 – Изменение адгезионных показателей модифицированных битумов добавкой Д2², полученных по технологии «окисление – компаундирование», на основе окисленного битума с температурой размягчения 55 °С

4.3 Обоснование технологии производства полимерно – битумных вяжущих на основе термоэластопластичных полимеров типа СБС

Процесс экспериментального подбора состава ПБВ трудоёмкий и длительный. Однако исследование состава исходного битума, выбор полимерного модификатора и его концентрации, подбор пластификатора с высокой растворяющей способностью, обоснование технологии производства ПБВ и технологических параметров компаундирования, дальнейший анализ полученных данных, сравнение исследовательских данных с нормами технологического стандарта позволяет получить готовый продукт, который обладает требуемыми физико – механическими свойствами для конкретных климатических условий эксплуатации.

Цель следующего этапа работ заключалась в исследовании различных технологий приготовления ПБВ, которая бы позволяла подобрать оптимальный состав вяжущих и достичь их показателей качества близких к требованиям ГОСТ Р 52056 – 2003 или превышающие его значения [168-170].

Принципиальная схема технологии I получения ПБВ с предварительным приготовлением полимерсодержащих пластифицирующих добавок показана на Рисунке 4.9.

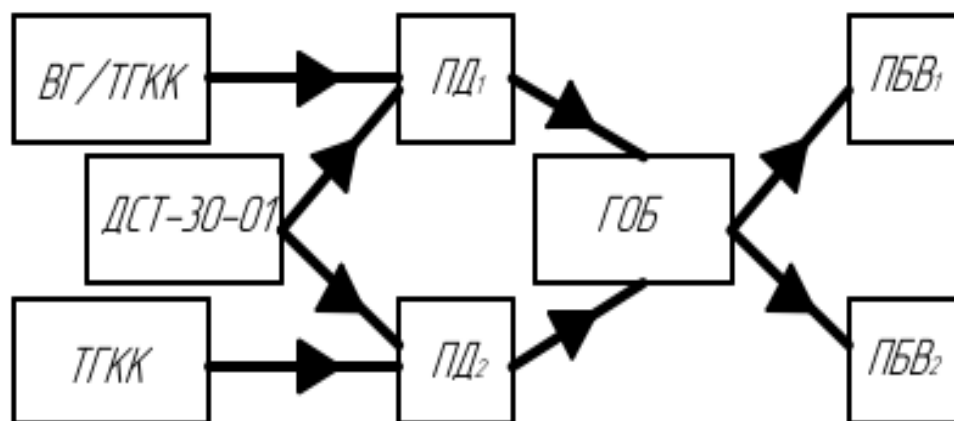


Рисунок 4.9 – Принципиальная схема получения ПБВ по технологии I

В качестве пластификатора использовали смесь тяжелого газойля каталитического крекинга и вакуумного газойля (ТГКК и ВГ в соотношении 70:30 % масс.) и тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК 100 % масс.).

В приготовленные пластификаторы вводили полимер ДСТ-30-01 в количестве 3, 5, 7 % масс. Проводили наблюдения за процессом набухания. В зависимости от концентрации введенного полимера полное его растворение произошло за 1,5 – 3,5 ч. Для достижения видимой

однородности, которую оценивали методом «стеклянной палочки», перемешивали составы в течении 30 мин при температуре 160 °С, исключая термодеструкцию полимера и термодистилляцию вакуумного газойля. Были получены полимерсодержащие добавки ПД₁ на основе ТГКК и ВГ и ПД₂ – на основе ТГКК.

Изменение размера частиц полимера в пластификаторах до и после растворения фиксировали на металлографическом микровизоре μ VIZO-MET-221. Было установлено, что полимерсодержащие добавки ПД₁ на основе ТГКК и ВГ позволил равномерно распределить частицы ДСТ-30-01 в объеме при концентрациях полимера 3 и 5 % масс. и растворить их за меньший промежуток времени. При этом бутадиен – стирольный термоэластопласт при набухании увеличился в размерах в 7 – 9 раз от начальных, набирая в себя мальтеновые компоненты. При увеличении концентрации полимера в пластифицирующей добавке до 7 % масс. потребовалось больше времени для полного растворения полимера. При этом, размеры частиц ДСТ-30-стали всего в 2,5 раза больше.

При получении полимерсодержащей добавки ПД₂, в которой тяжелый газойль каталитического крекинга содержит в 4,6 раза больше тяжелых ароматических углеводородов и во столько же раз меньше парафинонафтоновых соединений, не удалось эффективно растворить частицы полимера ДСТ-30-01. Видимо только высокомолекулярных ароматических углеводородов не достаточно для равномерного распределения полимера, т.к. идет конкуренция между макромолекулами полимера и тяжелыми ароматическими углеводородами за дисперсионную среду, которые имеют большее сродство к тяжелой ароматике чем к ДСТ-30-01.

Полученные полимерсодержащие добавки ПД₁ и ПД₂ при температуре 160 $\pm$ 5 °С вводили в глубокоокисленный битум с температурой размягчения 48 °С в количестве 3 и 5 % масс., а в глубокоокисленный битум с температурой размягчения 55 °С – в количестве 4 и 6 % масс.

Полученные ПБВ были проанализированы по температуре размягчения, глубине проникания иглы при 25 и 0 °С, с последующим расчётом частных критериев эффективности.

Для более полной оценки зависимости свойств готового ПБВ от совместимости полимера и пластификатора был рассмотрен метод многокритериальной оптимизации [75, 158]. В основе метода лежит оценка частных критериев эффективности – основных качественных показателей разработанных составов ПБВ и соответствие выбранных показателей уровню нормативного стандарта.

Частные и обобщенные критерии эффективности определяли по нижеприведенным формулам:

$$K_{\text{эф}}^i = \frac{z_{\text{пок.}}^i}{z_{\text{ГОСТ}}^i}, \quad (4.1)$$

где $K_{\text{эф}}^i$ - частный критерий эффективности i -го показателя;

$z_{\text{пок.}}^i$ - фактическое значение i -го показателя;

$z_{\text{ГОСТ}}^i$ - требуемое значение i -го показателя.

Обобщенный критерий эффективности для каждого разработанного состава ПБВ определяется на базе частных критериев:

$$K_{\text{эф}}^{\text{об}} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n K_{\text{эф}}^i}, \quad (4.2)$$

где $K_{\text{эф}}^{\text{об}}$ - обобщенный критерий эффективности i -го показателя;

$z_{\text{пок.}}^i$ - фактическое значение i -го показателя;

$z_{\text{ГОСТ}}^i$ - требуемое значение i -го показателя.

Было установлено, если обобщенный коэффициент эффективности менее 1,0, то состав ПБВ не будет соответствовать требованиям ГОСТ хотя бы по одному показателю качества.

Результаты расчетов для составов ПБВ, полученных на основе глубокоокисленного битума с температурой размягчения 48 °С и пластифицирующих добавок ПД₁ и ПД₂, показаны в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Показатели качества и частные критерии эффективности образцов ПБВ на основе глубокоокисленного битума с температурой размягчения 48 °С (технология I)

Объект исследования	Содержание ДСТ в пластификаторе	Содержание ПД в ГОБ, % масс.	№ состава	Температура размягчения	Частные критерии температуры размягчения	Глубина проникания иглы при 25 °С	Частные критерии глубины проникания иглы при 25 °С	Глубина проникания иглы при 0 °С	Частные критерии глубины проникания иглы при 0 °С	Обобщенные критерии эффективности составов ПБВ
ПБВ с пластифицирующей добавкой ПД ₁	3	3	1	50	1,02	78	0,60	25	0,50	0,67
		5	2	49	1,00	75	0,58	28	0,56	0,69
	5	3	3	54	1,00	66	1,10	33	1,03	1,04
		5	4	51	1,00	92	1,02	45	1,13	1,05
	7	3	5	51	1,00	76	0,84	26	0,65	0,82
		5	6	51	1,00	66	0,73	32	0,80	0,84
ПБВ с пластифицирующей добавкой ПД ₂	3	3	I	52	1,02	60	0,67	34	0,85	0,83
		5	II	49	1,00	55	0,42	31	0,62	0,64
	5	3	III	54	1,00	45	0,75	25	0,78	0,84
		5	IV	49	1,00	61	0,47	27	0,54	0,63
	7	3	V	52	1,02	55	0,61	27	0,68	0,75
		5	VI	53	1,04	55	0,61	26	0,65	0,74

Как показывают полученные данные, не каждый пластифицирующий состав с полимерным модификатором позволяет разработать полимерно-битумное вяжущее с требуемым уровнем физико – химических свойств согласно требованиям ГОСТ Р 52056 – 2003.

По рассчитанным критериям видим, что качественные показатели составов №3 и №4 (Таблица 4.5) с введенной пластифицирующей добавкой ПД₁ удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 52056 – 2003. Для этих составов полимерно-битумных вяжущих, соответствующих маркам ПБВ 60 и ПБВ 90, были определены необходимые физико – химические свойства и их частные и обобщенные критерии эффективности, представленные в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Показатели качества полимерно – битумных вяжущих марок ПБВ 60 и ПБВ 90

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 52056-2003	ПБВ 60 (Состав 3)	Частные критерии эффективности	Норма по ГОСТ Р 52056-2003	ПБВ 90 (Состав 4)	Частные критерии эффективности
Растяжимость, см, при 25 °С	не менее: 25	63,5	2,54	не менее: 30	93,8	3,13
Эластичность, %, при 25 °С	не менее 80	90,91	1,14	не менее 85	94,29	1,11
Изменение температуры размягчения после старения, °С	не более 5	4	1,25	не более 6	2,5	2,40
Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше минус 20	минус 20	1,0	не выше минус 25	минус 26	1,04
Обобщенные критерии эффективности составов ПБВ	-	1,22	-	-	-	1,38

Предварительные расчеты доказывают, что остальные показатели также соответствуют требованиям ГОСТ, т.е. данный образец ПБВ 60 на 22 % превышает требуемые значения ГОСТ Р 52056-2003, а образец ПБВ 90 – на 1,38 %.

Для образцов ПБВ (состав №3 и №4) был найден групповой углеводородный состав пластификатора, обеспечивающий получение стандартных показателей качества вяжущих, где ПНУ – парафинонафтоновые углеводороды, АУ – ароматические углеводороды (Рисунок 4.10).

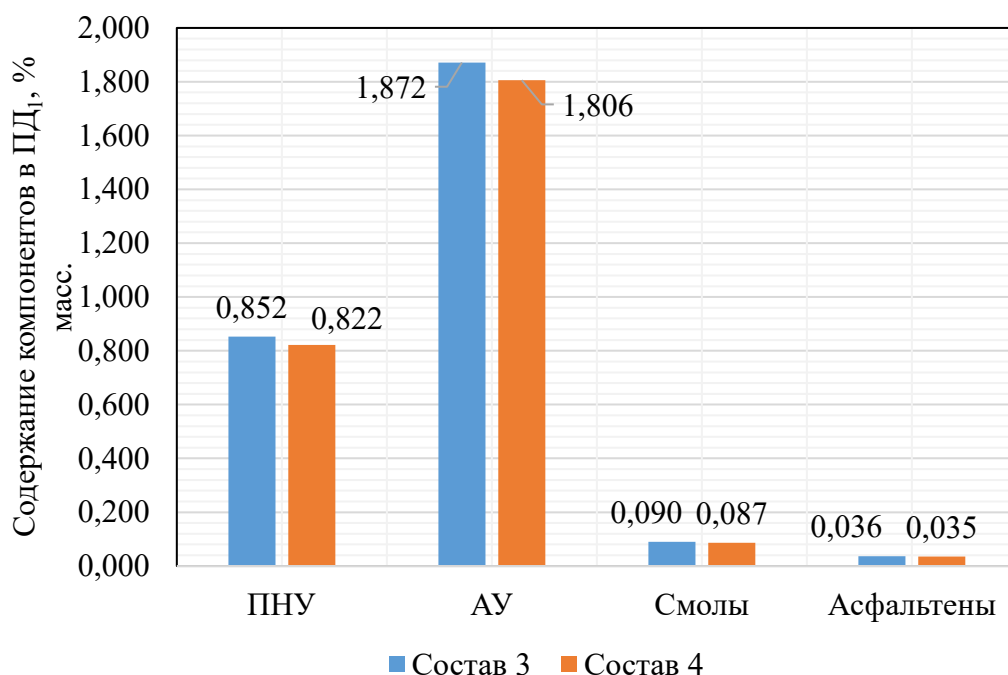


Рисунок 4.10 – Групповой углеводородный состав пластификатора ПД₁ для составов №3 и №4

Показано, что для получения ПБВ 90 в пластификаторе должно быть несколько больше парафинонафтеновых углеводородов и меньше ароматических, чем для получения ПБВ 60.

Для составов ПБВ, полученных на основе глубокоокисленного битума с температурой размягчения 55 °С и пластифицирующих добавок ПД₁ и ПД₂, результаты расчетов показаны в Таблице 4.7.

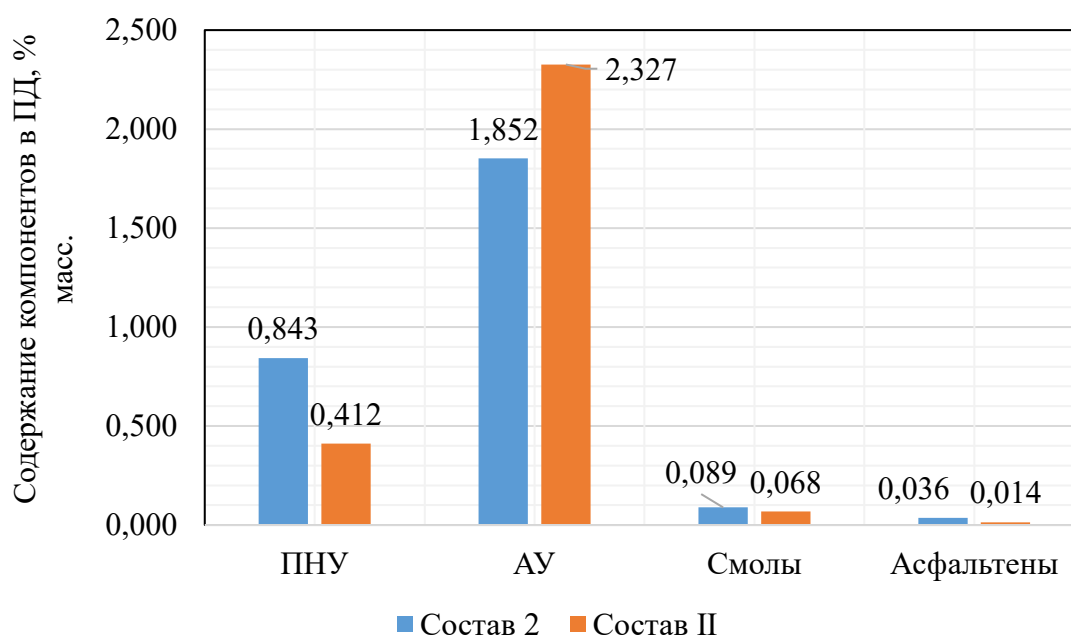
Анализ результатов, представленных в Таблице 4.7 показал, что составы №2, 4 и 6, а также №II, V и VI могут быть использованы для получения стандартных марок ПБВ. Для выбранных образцов были исследованы физико-химические свойства, согласно ГОСТ, а также рассчитаны частные и обобщенные коэффициенты эффективности (Таблица 4.8). На примере составов №2 и II с 3 % ДСТ в пластификаторах (ПД₁) и (ПД₂), а также составов №6 и VI с 7 % ДСТ в пластификаторах (ПД₁) и (ПД₂) определен групповой химический состав пластификатора, позволяющий получить стандартные марки ПБВ (Рисунок 4.11 и 4.12).

Таблица 4.7 – Показатели качества и частные критерии эффективности образцов ПБВ на основе глубокоокисленного битума с температурой размягчения 55 °С (технология I)

Объект исследования	Содержание ДСТ в пластификаторе	Содержание ПД в ГОБ, % масс.	№ состава	Температура размягчения	Частные критерии температуры размягчения	Глубина проникания иглы при 25 °С	Частные критерии глубины проникания иглы при 25 °С	Глубина проникания иглы при 0 °С	Частные критерии глубины проникания иглы при 0 °С	Обобщенные критерии эффективности составов ПБВ
ПБВ с пластифицирующей добавкой ПД ₁	3	4	1	52,5	1,03	64	0,71	34	0,85	0,85
		6	2	51,0	1,00	93	1,03	50	1,25	1,09
	5	4	3	52,0	1,02	77	0,86	43	1,08	0,98
		6	4	51,0	1,00	121	1,34	43	1,08	1,13
	7	4	5	51,5	1,01	76	0,84	41	1,03	0,96
		6	6	51,0	1,02	121	1,34	47	1,18	1,16
ПБВ с пластифицирующей добавкой ПД ₂	3	4	I	52,0	1,02	74	0,82	35	0,88	0,90
		6	II	51,0	1,00	123	1,37	53	1,05	1,13
	5	4	III	51,5	1,01	81	0,90	43	1,08	0,99
		6	IV	50,0	1,02	81	0,62	47	0,94	0,84
	7	4	V	51,0	1,00	110	1,22	48	1,20	1,14
		6	VI	51,0	1,00	98	1,09	48	1,20	1,09

Таблица 4.8 – Показатели качества полимерно – битумных вяжущих марки ПБВ 90

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 52056-2003 на марку ПБВ 90	Состав 2	Частные критерии эффективности	Состав 4	Частные критерии эффективности	Состав 6	Частные критерии эффективности	Состав II	Частные критерии эффективности	Состав V	Частные критерии эффективности	Состав VI	Частные критерии эффективности
Растяжимость, см, при 25 °С	не менее: 30	62,1	2,07	71,5	2,38	73,0	2,43	76,2	2,54	67,8	2,26	74,6	2,49
Эластичность, %, при 25 °С	не менее 85	79,5	0,94	86,5	1,02	87,1	1,02	91	1,07	90,1	1,06	92,1	1,08
Изменение температуры размягчения после старения, °С	не более 6	6,5	0,92	3,00	2,00	2	3,00	4,5	1,33	4	1,50	3	2,00
Температура хрупкости по Фраасу, °С	не выше минус 25	23,0	1,12	26	1,04	25	1,00	30	1,20	28	1,12	26	1,04
Обобщенные критерии эффективности составов ПБВ	-	1,15	-	1,33	-	1,42	-	1,34	-	1,29	-	1,33	-

Рисунок 4.11 – Групповой углеводородный состав пластификатора ПД₁ и ПД₂ с 3 % ДСТ

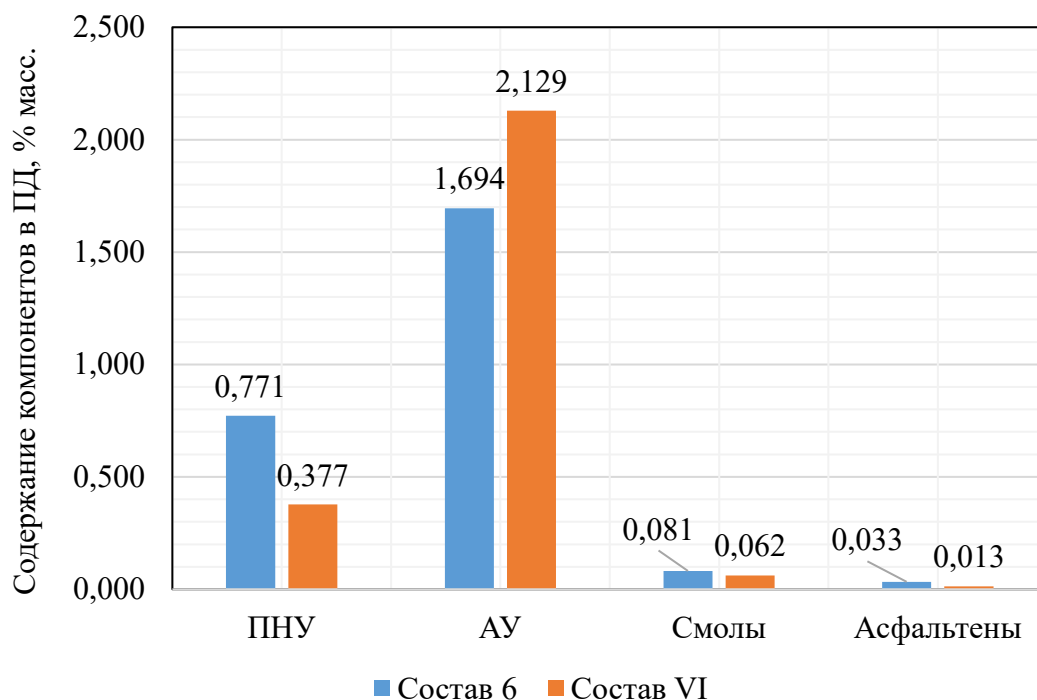


Рисунок 4.12 – Групповой углеводородный состав пластификаторов ПД₁ и ПД₂ с 7 % ДСТ

Анализ полученных данных показал, что при использовании ПД₁ ПБВ обладают повышенной пластичностью при содержании 6 % масс. ПД₁ в глубокоокисленном битуме. Высокое содержание ароматических структур в ТГКК, который обладает высокой растворяющей способностью по отношению к дисперсной фазе битума, снижает силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами всей дисперсной системы битума, а парафинонафтеновые углеводороды вакуумного газойля снижают растворяющую способность дисперсионной среды, что в совокупности не приводит к значительному изменению температуры размягчения образцов ПБВ.

Пластифицирующая добавка ПД₂, приготовленная на основе ТГКК, обогащена ароматическими структурами, обладает большим сродством к ГОБ и полимеру, в результате не зависимо от содержания добавки и количества полимера в ней образцы ПБВ имеют практически одинаковые температуры размягчения.

Глубокоокисленный битум с температурой размягчения 55 °С содержит большее количество тяжелых ароматических структур, смолисто – асфальтеновых веществ по сравнению с глубокоокисленным битумом с температурой размягчения 48 °С.

Технология II состояла из реализации двух этапов (Рисунок 4.13). На первом этапе провели модифицирование ГОБ с температурой размягчения 55 °С с ДСТ в количестве 5 и 7 % масс. Процесс компаундирования проводили при температуре 160 °С. Свойства полученных образцов показаны в Таблице 4.9.

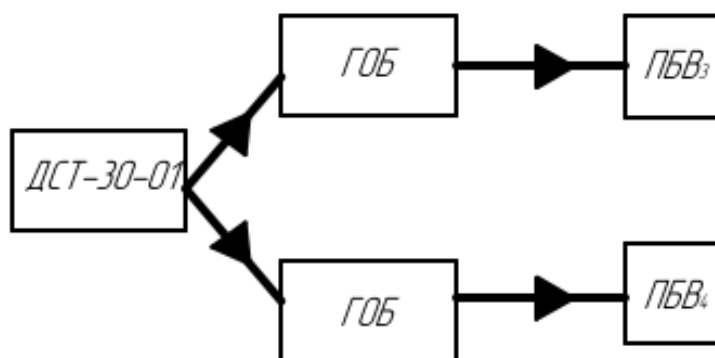


Рисунок 4.13 – Принципиальная схема получения полимермодифицированного глубокооокисленного битума

Таблица 4.9 – Свойства полимермодифицированного глубокооокисленного битума

Показатель	Содержание ДСТ-30-01 в ГОБ, % масс.	
	ПБВ ₃	ПБВ ₄
	5	7
Время полного растворения полимера в битуме, ч	7	9
Температура размягчения, °С	83	85
Глубина проникания иглы, х 0,1 мм, при 25 °С	42	34

Как свидетельствуют данные, представленные в Таблице 4.9, с увеличением содержания полимера ДСТ-30-01 в глубокооокисленном битуме значения пенетрации заметно снижаются, а время полного растворения полимера возрастает, что можно объяснить резким увеличением вязкости дисперсионной среды глубокооокисленного битума. Образцы ПБВ, содержащие полимер ДСТ-30-01, не отличаются высокой пластичностью, и соответственно, не отвечают требованиям ГОСТ Р 52056 – 2003.

На втором этапе провели «двойное компаундирование» полученных модифицированных битумов пластификатором, который состоял из гудрона II и вакуумного газойля в соотношении 90:10 до достижения температуры размягчения полимерсодержащих вяжущих 49 и 51 °С. Температура размягчения пластификатора - модифицированного гудрона составила 19 °С. Использование такого пластификатора позволяет отрегулировать групповой состав и изменить структуру вяжущего благодаря высокому содержанию масляных компонентов как в неокисленном продукте – гудроне, так и в вакуумном газойле. Кроме этого, гудрон содержит легкие и средние смолы, что позволяет раскрыться блокам полистирола трехблочных

макромолекул термоэластопласта СБС, которые расположены по краям, образуя прочные связи между макромолекулами.

Принципиальная схема второго этапа («двойного компаундирования») технологии II показана на Рисунке 4.14.

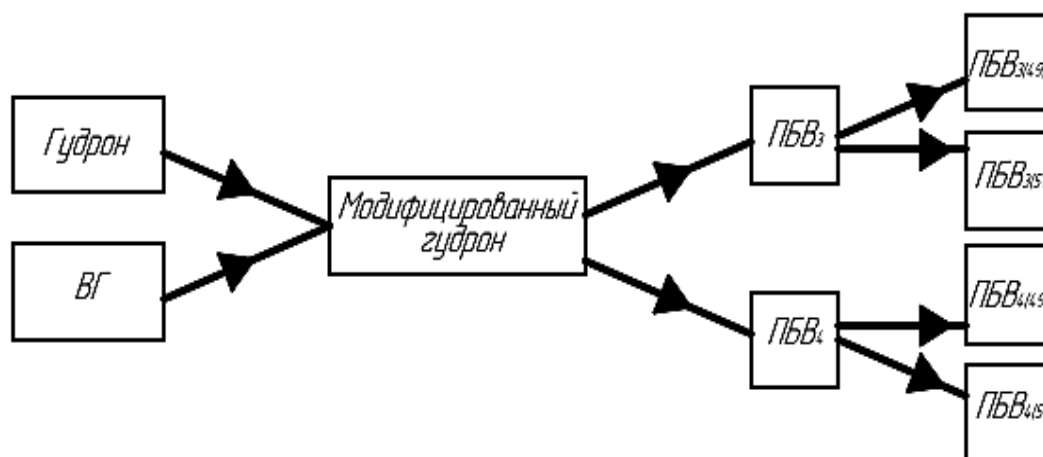


Рисунок 4.14 – Технология II получения ПБВ методом «двойного компаундирования»

В Таблице 4.10 приведены физико-химические свойства образцов ПБВ, полученных по II технологии, а в Таблице 4.11 – частные критерии эффективности. На рисунке 4.15 показаны обобщенные критерии эффективности.

Таблица 4.10 – Результаты исследования образцов ПБВ по II технологии

Температура размягчения глубокоокисленного битум а, °С	Содержание полимера на битум, % масс.	Температура размягчения до разбавления, °С	Содержание модифицированного гудрона, % масс	Температура размягчения после разбавления, °С	Изменение температуры размягчения после старения, °С	Изменение массы образца после старения, % масс.	Глубина проникания иглы (пенетрация), х 0,1 мм, при		Растяжимость при 25 °С, см	Максимальное усиление при растяжении, Н	Температура хрупкости, °С
							25 °С	0 °С			
55	5	83	50,0	49	5,5	0,752	181	67	78,3	0,36	-30
	7	85	53,0		5,5	0,644	205	80	65,3	0,12	-35
	5	83	49,0	51	4,0	0,784	140	42	99,4	0,48	-25
	7	85	49,5		5,0	0,761	123	41	71,5	0,31	-26

Таблица 4.11 – Частные критерии эффективности для ПБВ, полученных по II технологии

Объект исследования	Содержание полимера на битум, % масс.	Марка ПБВ	Частные критерии эффективности					
			Температура размягчения	Глубина проникания иглы при 25 °С	Глубина проникания иглы при 0 °С	Растяжимость при 25 °С, см	Изменение температуры размягчения после старения	Температура хрупкости
ПБВ, полученное методом «двойного компаундирования»	5	130	1,00	1,39	1,34	2,61	1,09	1,00
	7	200	1,04	1,03	1,14	2,18	1,27	1,00
	5	90 (I)	1,00	1,56	1,05	3,31	1,50	1,00
	7	90 (II)	1,00	1,37	1,03	2,38	1,20	1,04

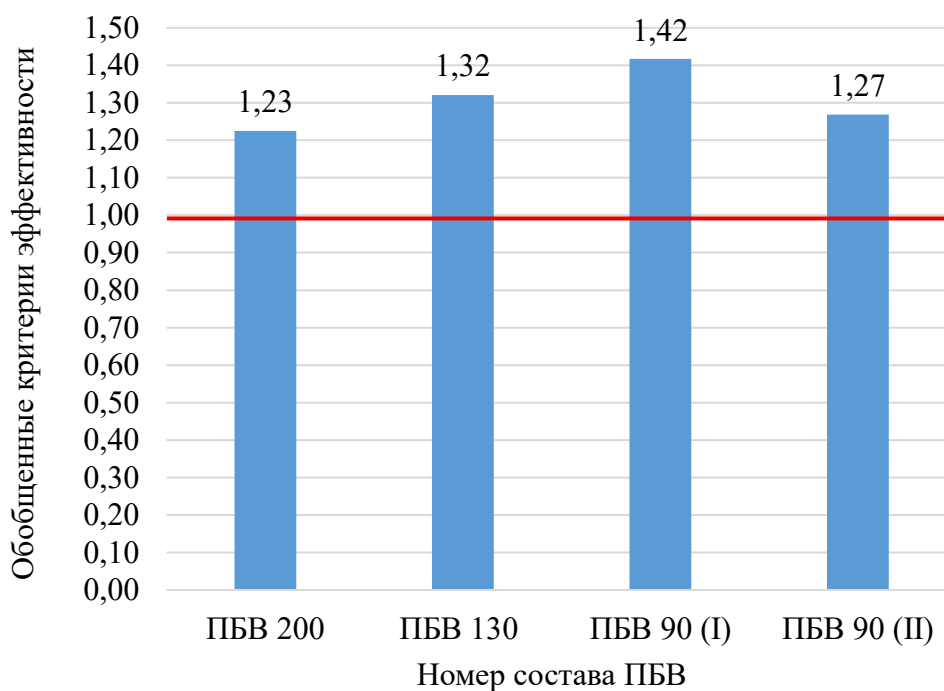


Рисунок 4.15 – Обобщенные критерии эффективности образцов ПБВ, полученных по II технологии методом «двойного компаундирования»

Оценка обобщенных критериев эффективности по II технологии получения ПБВ демонстрирует хорошую совместимость компонентов в двухфазной системе «полимер – пластификатор», благодаря чему полученные образцы характеризуются показателями качества, превышающие уровень нормируемых в стандарте. Повышение (запас) качества приготовленных

образцов ПБВ по технологии II относительно требований ГОСТ Р 52056-2003 составляет для: образца ПБВ 200 – 23 %, ПБВ 130 – 32 %, ПБВ 90 (I) – 42 %, ПБВ 90 (II) – 27 %.

Согласно групповому химическому составу модифицированного гудрона в полученных образцах ПБВ, представленному на Рисунке 4.16, можно выделить диапазоны содержания различных групп углеводородов, которые обеспечат получение ПБВ в соответствии с требованием ГОСТ.

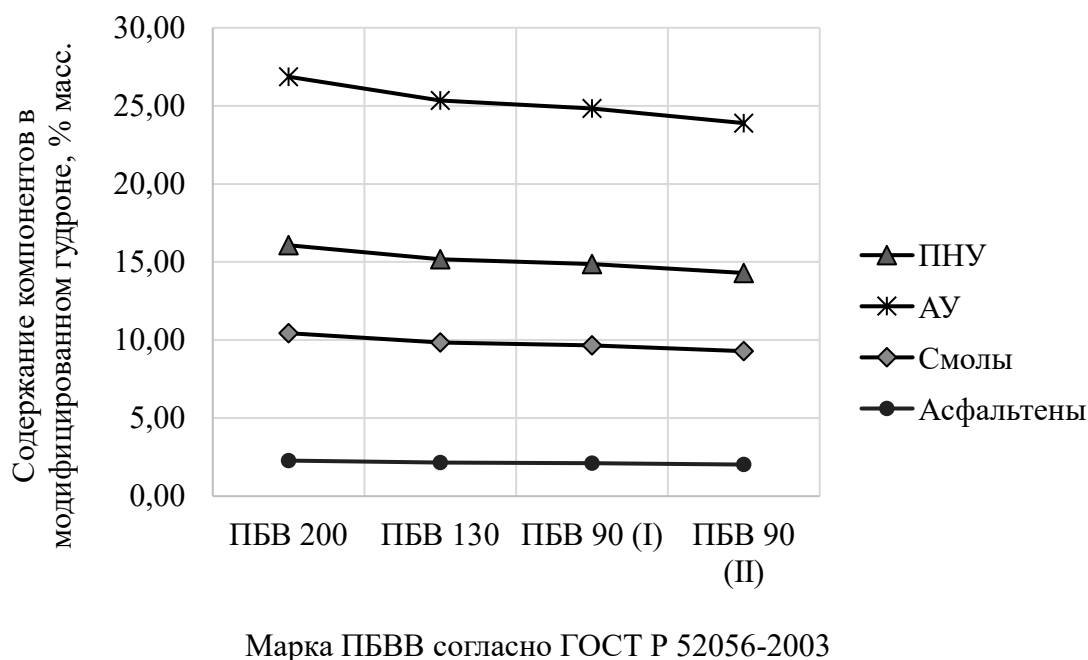


Рисунок 4.16 – Групповой химический состав пластификатора выбранных составов ПБВ

Используя различные гудроны или компаунды гудрона с другими нефтяными фракциями, имеющие установленный состав, можно получить стандартные ПБВ на основе глубооокисленного битума и ДСТ в количестве 5 – 7 % масс.

Анализ результатов исследований показал, что при 25 °С уровень пенетрации образцов ПБВ, разбавленные до температуры размягчения равной 51 °С, снижается с увеличением процентного содержания полимерного модификатора из-за увеличения вязкости глубооокисленного битума и за счет образования упрочненной структуры. Однако образец, содержащий большее количество модифицированного гудрона в составе (до 53 % масс.), обладают большей пластичностью.

Снижение уровня пластичности при увеличении содержания в них полимерной добавки так же подтверждается снижением растяжимости исследуемых образцов при 25 °С. Данные свидетельствует не об ухудшении свойств ПБВ, а только о формировании в нем эластичной

пространственной сетки, т.е. о возрастании степени структурированности, что так же коррелируется с данными по изменению массы образцов после старения.

Наибольшие изменения температуры размягчения после прогрева наблюдаются при содержании полимера равной 7 % масс. Предполагаем, что при данных концентрациях ДСТ-30-01 парафинонафтеновые углеводороды, содержащиеся в модифицированном гудроне, отвечающие за пластификацию, не участвуют в набухании полимера, а пополняют дисперсионную среду глубокоокисленного битума.

Полученные ПБВ по сравнению с традиционными окисленными битумами, отличаются улучшенными низкотемпературными свойствами, высокой стойкостью против старения. Применение технологии II позволило получить образцы, обладающие высокими качественными характеристиками в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003.

Таким образом, изменение эксплуатационных свойств ПБВ обеспечивается за счет регулирования группового состава и достижения оптимальных соотношений между ароматическими и парафинонафтеновыми компонентами технологий производства и подбором вида пластификатора.

Выводы по главе 4

1 Разработана технология производства модифицированных битумов с включением в состав полимерных добавок и полиэфирных смол, синтезированных из доступных отходов и побочных продуктов нефтехимического завода. Образцы битумов, модифицированные полимерными добавками, характеризуются низкими температурами хрупкости, устойчивостью к процессам старения и расширенным диапазоном пластичности. Битумные вяжущие, полученные по технологии «окисление-компаундирование» с включением в состав полиэфирных смол, отличаются улучшенными значениями растяжимости, достаточным уровнем пластичности и высокой устойчивостью к термоокислительным процессам старения и отвечают требованиям ГОСТ 33133-2014.

2 Рассмотрены различные технологии производства ПБВ. Технология I заключается в получении ПБВ на основе глубокоокисленного битума и предварительно приготовленного раствора полимера в пластификаторе. Технология II заключается в модифицировании глубокоокисленного битума полимером с последующим компаундированием с пластификатором, состоящем из гудрона и вакуумного газойля. Технологии II позволяет получить образцы, обладающие высокими качественными характеристиками в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003.

ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ИННОВАЦИОННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТАБИЛЬНЫХ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫМ ПРОЦЕССАМ СТАРЕНИЯ

По результатам исследований, представленные в разделах 4.1 – 4.4, были выбраны составы модифицированных битумов, полученные на основе разработанных добавок, которые согласно требованиям нормативного стандарта подходят под следующие марки битумов:

- ГОСТ 22245 – 90 на марку БНД 60/90;
- ГОСТ 33133 – 2014 на марки БНД 70/100, БНД 100/130
- ГОСТ Р 52056 – 2003 на марки ПБВ 60, ПБВ 90, ПБВ 130, ПБВ 200.

Полученные составы битумных вяжущих отличаются улучшенными показателями качества и характеризуются достаточной термоокислительной стабильностью к процессам старения.

В Таблице 5.1 представлен перечень разработанных модифицированных битумов.

Данные для расчета технико-экономических показателей взяты с УПБ цеха №18 НПЗ ООО «Газпром нефтехим Салават».

Производственную мощность установки по сырью с учетом рабочих дней в году 200 и рабочих часов в сутки 24 приняли равной 150000 т/год.

В Таблице 5.2 приведен расчет себестоимости дорожных битумов марок БНД 60/90, БНД 70/100, БНД 100/130.

В Таблицах 5.3 – 5.9 представлена себестоимость разработанных добавок.

На Рисунках 5.1 – 5.2 представлена сравнительная диаграмма себестоимости битумных вяжущих, полученных по различным технологиям.

Таблица 5.1 – Технология получения модифицированных и полимерсодержащих битумных материалов

№	Вид добавки	Технология получения модифицированного битума	Содержание добавки в готовом битуме, % масс.
1	Полимеризации НМПЭ и КОРС (добавки Д1, Д2, Д3)	Окисление - компаундирование с модифицированным гудроном	0,34
2	Полимеризации НМПЭ и КОРС (добавки Д1-1, Д2-2, Д3-3)	Модифицирование дорожного битума	3,00
3	КОФА и глицерин (добавка Д1 ¹)	Окисление - модифицирование	3,00
4	КОФА и ДЭГ (добавка Д2 ²)	Окисление -компаундирование с модифицированным гудроном	0,33
5	Пластифицирующая добавка	Компаундирование глубокооокисленного битума с приготовленным полимерсодержащим смесевым пластификатором (технология I)	3,00 и 5,00
6	Гудрон II, модифицированный вакуумным газойлем	Двойное компаундирование полимерсодержащего битума гудроном II, модифицированным вакуумным газойлем (технология II)	49-53,00

Таблица 5.2 – Расчет себестоимости битумов дорожных марок

Наименование статей затрат	Ед. изм.	Норма расхода	БНД 100/130			БНД 70/100		БНД 60/90	
			Количество, т/г	Цена, руб.	Сумма, тыс. руб.	Количество, т/г	Сумма, тыс. руб.	Количество, т/г	Сумма, тыс. руб.
Сырье и материалы:									
Битум окисленный	т		47500,00	10772,81	511708,65	47500,00	511708,65	47500,00	511708,65
Гудрон	т		9975,00	10600,00	105735,00	14250,00	151050,00	19000,00	201400,00
Итого:			57475,00		617443,65	61750,00	662758,65	66500,00	713108,65
Вспомогательные материалы									
Теплоноситель	т	0,00005	2,72	400458,00	1091,04	2,93	1172,20	3,15	1262,37
Итого:					1091,04		1172,20		1262,37
Топливо- энергетические затраты									
Электроэнергия	кВт/ч	0,04599	2643,44	3994,29	10558,67	2840,06	11344,02	3058,53	12216,64
Итого:					10558,67		11344,02		12216,64
Постоянные расходы:									
Услуги лаборатории					350,76		350,76		350,76
Внутризаводские перекачки					377,54		377,54		377,54
Итого:					728,30		728,30		728,30
Всего расходов по статьям затрат					629821,66		676003,16		727315,95
Себестоимость битума					10,958		10,947		10,937

Таблица 5.3 – Себестоимость добавки, полученной на основе полимеризации НМПЭ и стирола (КОРС)

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
НМПЭ	0,11	34	11250,00	1237,50
КОРС	0,22	2774,50	18258,50	4016,87
Серная кислота (катализатор)	0,00825	-	650,00	5,36
Итого	0,338	-	-	5259,73
Себестоимость добавки	-	-	-	15549,84

Таблица 5.4 – Себестоимость добавки, полученной на основе полимеризации НМПЭ и стирола (КОРС)

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
НМПЭ	3,33	34	11250,00	37500,00
КОРС	6,67	2774,50	18258,50	121723,33
Серная кислота (катализатор)	0,0066	-	650,00	4,29
Итого	10,007	-	-	159227,62
Себестоимость добавки	-	-	-	15912,26

Таблица 5.5 – Себестоимость добавки, полученной на основе КОФА и глицерина

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
КОФА	2,12	20,4	588,24	1247,67
Глицерин	0,88	-	430000,00	377961,78
Итого	3,00	-	-	379209,45
Стоимость добавки	-	-	-	126403,15

Таблица 5.6 – Себестоимость добавки, полученной на основе КОФА и диэтиленгликоля

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
КОФА	0,20	20,4	588,24	118,63
ДЭГ	0,13	-	96000,00	12320,00
Итого	0,330	-	-	12438,63
Стоимость добавки	-	-	-	37692,81

Таблица 5.7 – Себестоимость пластифицирующей добавки, полученной на основе ТГКК и ВГ с 5 % ТЭП ДСТ 30-01 (технология I)

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
ТГКК	1,995	-	39000,00	77805,00
ВГ	0,855	-	51000,00	43605,00
ДСТ 30-01	0,15	-	220000,00	33000,00
Итого	3,00	-	-	154410,00
Стоимость добавки	-	-	-	51470,00

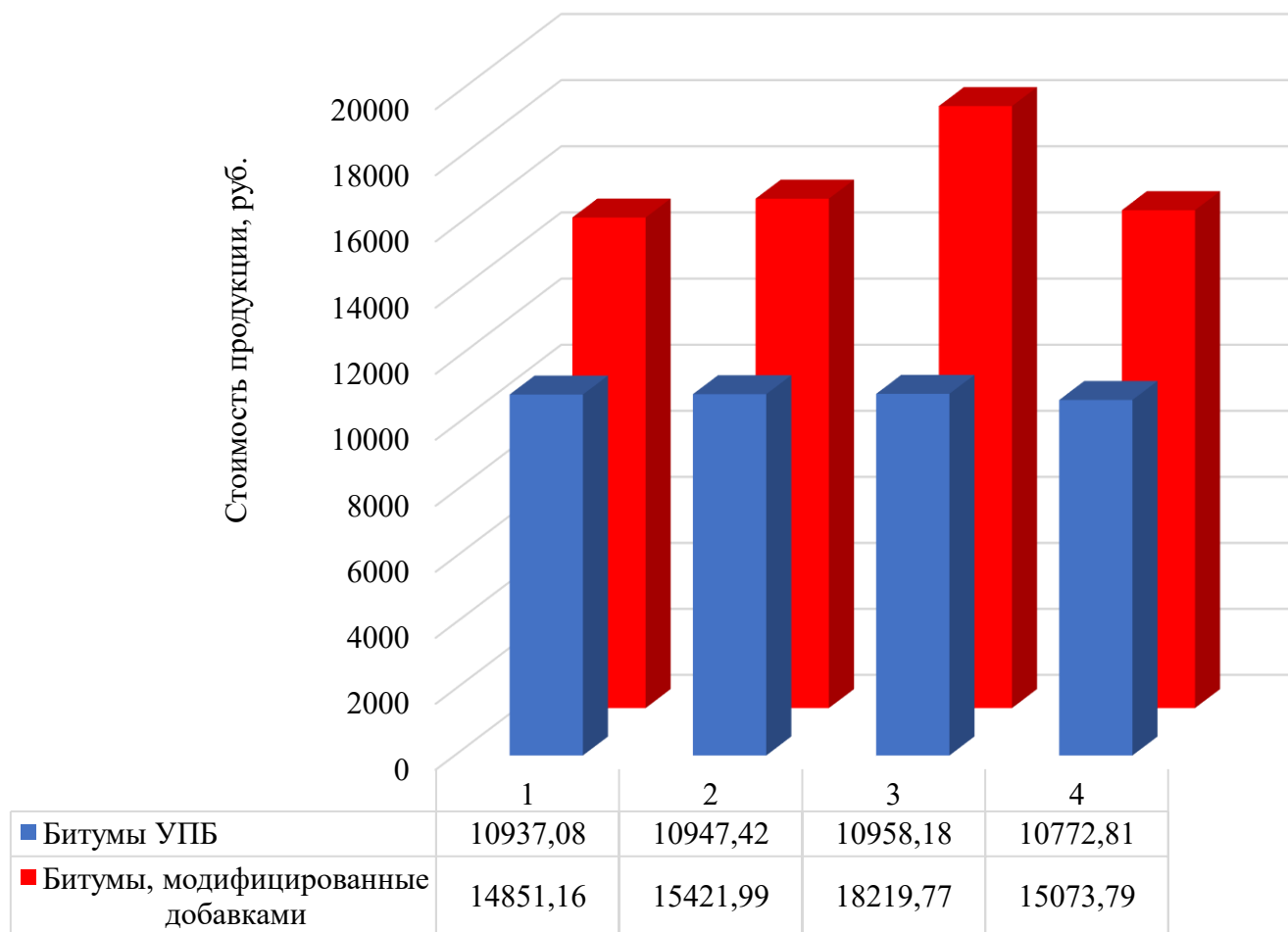
Таблица 5.8 – Себестоимость пластифицирующей добавки, полученной на основе ТГКК и ВГ с 7 % ТЭП ДСТ 30-01 (технология I)

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
ТГКК	3,325	-	39000,00	77805,00
ВГ	1,43	-	51000,00	43605,00
ДСТ 30-01	0,25	-	220000,00	33000,00
Итого	5,00	-	-	154410,00
Стоимость добавки	-	-	-	51521,00

Таблица 5.9 – Себестоимость гудрона II, модифицированного вакуумным газойлем* (технология двойного компаундирования)

Наименование	Количество, т	Общий объём, т	Стоимость единицы, руб.	Полная стоимость, руб.
Гудрон	45,00	-	10600,00	477000,00
ВГ	5,00	-	51000,00	255000,00
Итого	50,00	-	-	732000,00
Стоимость добавки	-	-	-	14640,00

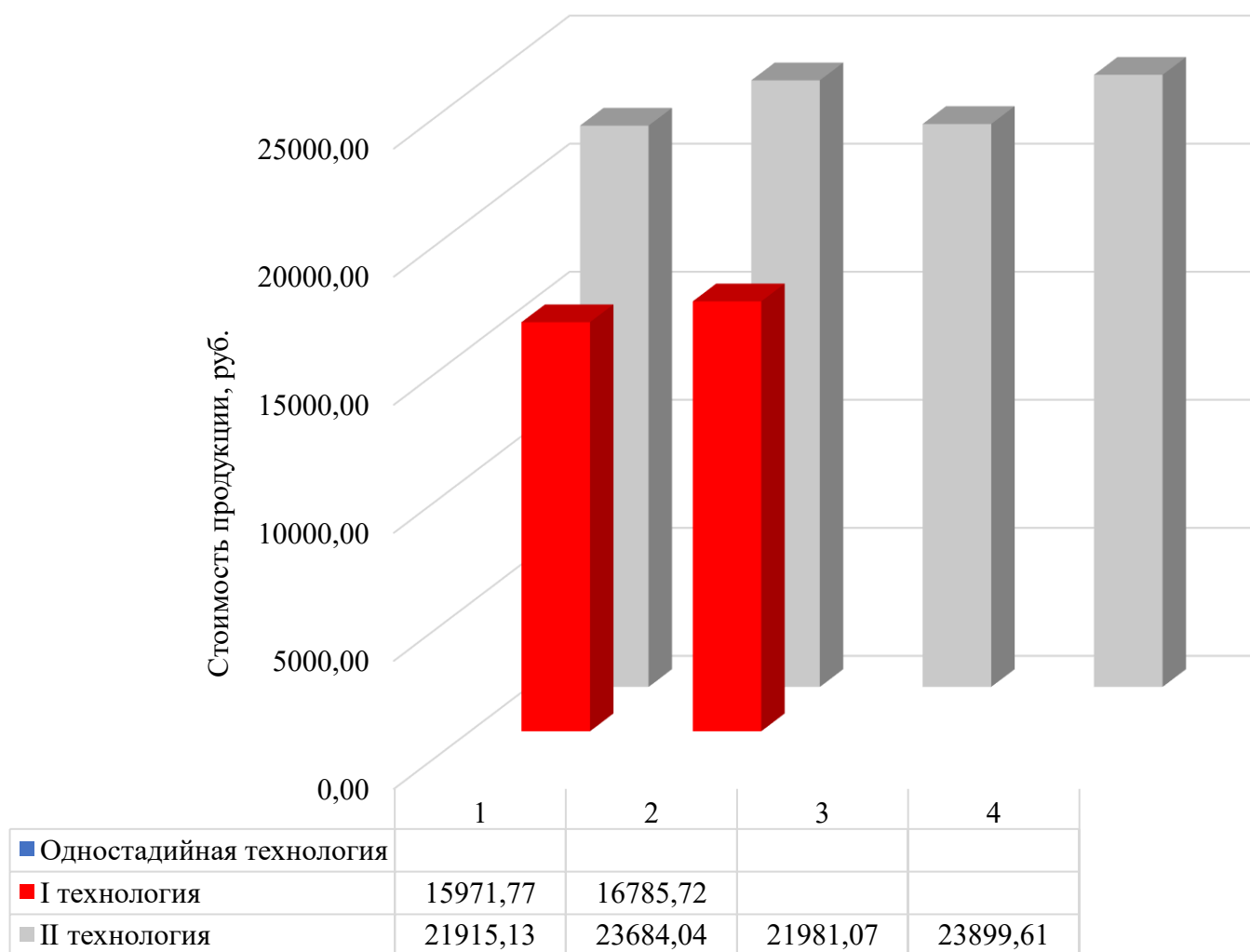
* Примечание: показан пример расчета для ПБВ 130, в котором содержание модифицированного гудрона 50 % масс. (Таблица 4.12)



Битумы УПБ: 1-БНД 60/90, 2-БНД 70/100, 3-БНД 100/130, 4-окисленный битум;

Битумы, модифицированные добавками: 1-НМПЭ+КОРС, 2-НМПЭ+КОРС,
3-КОФА+глицерин; 4-КОФА+ДЭГ

Рисунок 5.1 – Сравнительная диаграмма себестоимости не модифицированных и модифицированных битумных материалов



I технология: 1 – ПБВ 60, 2 – ПБВ 90;

II технология: 1 – ПБВ 130, 2 – ПБВ 200, 3 – ПБВ 90, 4 – ПБВ 90;

Рисунок 5.2 – Сравнительная диаграмма себестоимости полимерно – битумных вяжущих, разработанных по различным технологиям

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработаны новые полимерные добавки к битуму на основе процесса полимеризации низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) и стирола кубового остатка ректификации стирола (КОРС) и реакции конденсации отхода производства фталевого ангидрида (КОФА) и многоатомных спиртов с получением полиэфирных смол. Подтверждена эффективность использования полученных полимерных добавок на основе НМПЭ и стирола физико-химическими свойствами полученных битумных вяжущих, которые отличались низкими значениями температуры хрупкости, стабильностью к процессам старения и повышенным интервалом пластичности. Битумы, модифицированные полиэфирными смолами, отличаются улучшенными значениями растяжимости, глубины проникания иглы при 25 и 0 °С, низкотемпературными свойствами и термоокислительной стабильностью.

2 Изучены свойства битумов, полученные методами модифицирования и компаундирования. Установлено, что применение технологии «окисление – компаундирование» с использованием модифицированного гудрона полученными добавками на стадии компаундирования является наиболее гибкой, позволяет получить дорожные битумы с высокими эксплуатационными показателями и термоокислительной стабильностью согласно требованиям ГОСТ 33133 – 2014.

3 Определена степень воздействия термического и термоокислительного старения на свойства гудронов, окисленных и компаундированных битумов. Установлено, что химическому старению более подвержен окисленный битум, ввиду большего содержания смолисто – асфальтеновых веществ, а технологическому – гудрон, что вероятно, объясняется реакциями полимеризации и поликонденсации непредельных соединений при достаточно низких температурах.

4 Разработана технология получения полимерно-битумных вяжущих (ПБВ), которая заключается в модифицировании глубокоокисленного битума полимером (ДСТ-30-01) с последующим компаундированием с пластификатором, состоящем из гудрона и вакуумного газойля. Данная технология позволяет снизить содержание полимера в готовом вяжущем до 0,5-1,5 % масс., регулировать групповой химический состав и получить ПБВ с улучшенными низкотемпературными свойствами, высокой стойкостью против старения и высокими качественными характеристиками в соответствии с ГОСТ Р 52056-2003. Для подбора наиболее оптимального состава ПБВ, обеспечивающий высокий уровень качественных показателей, применен метод многокритериальной оптимизации, который заключается в определении частных и обобщенных критериев эффективности. Результаты расчетов показывают, что при значении обобщенных критериев эффективности, превышающем 1,0 составы ПБВ соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р 52056-2003, что подтверждается их физико-химическими свойствами.

5 Экономически обоснована эффективность модифицирования свойств битумов исследованными добавками при получении готовой продукции на примере битумной установки ООО «Газпром нефтехим Салават».

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БКАД – безопасные и качественные дороги
ПБВ – полимерно – битумное вяжущее
БНД – битум нефтяной дорожный
ССЕ – сложная структурная единица
ПЦА – полициклоароматические соединения
САВ – смолисто – асфальтеновые вещества
ТОС – термоокислительное старение
ТС – технологическое старение
СБС – стирол – бутадиен – стирол
ТЭП – термоэластопластичный полимер
ПАВ – поверхностно активное вещество
ИМ – индустриальное масло
УФ – ультрафиолет
АВТ – атмосферно – вакуумная трубчатка
НМПЭ – низкомолекулярный полиэтилен
КОРС – кубовый остаток ректификации стирола
КОФА – кубовый остаток ректификации фталевого ангидрида
ГХС – групповой химический состав
ФЭК – фотоэлектроколориметр
ДСТ – дивинил стирольный термоэластопласт
ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга
ВГ – вакуумный газойль
ПД – пластифицирующая добавка
ТС – термостарение
ГОВ – глубокоокисленный битум
ФХС – физико – химические свойства
ЭСО – экстракт селективной очистки
ЭСОВ – экстракт селективной очистки масел

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рынок битумных материалов: состояние и перспективы [Электронный ресурс] URL: <https://www.optan-ufa.ru/media/overview/719/> (дата обращения 11.11.2024).
- 2 Анализ текущего состояния и тенденции рынка битумов в России [Электронный ресурс] URL: <https://ngv.ru/articles/analiz-tekushchego-sostoyaniya-i-tendentsii-rynka-bitumov-v-rossii/> (дата обращения 11.11.2024).
- 3 Как устроен мировой рынок битума [Электронный ресурс] URL: <https://infratestrus.ru/news/kak-ustroen-mirovoy-rynok-bituma/> (дата обращения 11.11.2024).
- 4 Рынок битумных материалов в РФ: итоги за 9 месяцев [Электронный ресурс] URL: https://www.omt-consult.ru/storage/app/media/Рынок_битумных_материалов_России_за_9_месяцев_2023_г.pdf/ (дата обращения 11.11.2024).
- 5 Вильде, О. Битумная экспансия: «Газпром нефть» на мировом битумном рынке / О. Вильде // Сибирская нефть. – 2020. – №2 – С.42-47.
- 6 Состояние и перспективы развития производства дорожных вяжущих материалов в России [Электронный ресурс] URL: <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/332296-sostoyanie-i-perspektivy-razvitiya-proizvodstva-dorozhnykh-vyazhushchikh-materialov-v-rossii/> (дата обращения 11.11.2024).
- 7 Максимов, М.В. Проблемы производства битума высокого качества и способы их решения. / М.В. Максимов, О.В. Анищенко // Международный студенческий научный вестник. – 2018. – №2. – С. 131.
- 8 Производство неокисленных дорожных битумов из мазутов. Рентабельность малых установок. [Электронный ресурс] URL: <https://сферанефтьгаз.пф/termakat-2017-1/> (дата обращения 11.11.2024).
- 9 Коломыц, О.Н. Зарубежный опыт внедрения системы ключевых показателей эффективности в нефтегазовой отрасли / О.Н. Коломыц, Э.А. Акопян, С.В. Марков, Л.Ю. Степанец // Экономика и предпринимательство. – 2017. – №10-1 (87). – С. 614-616.
- 10 Тюкилина, П.М. Регулирование реологических свойств дисперсных систем для обеспечения современных требований к нефтяным дорожным битумам/ П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, А.А. Андреев, Р.Е. Соловьев // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – №2 (612). – С. 20-25.
- 11 Котов, С.В. Влияние группового углеводородного состава гудронов на кинетические закономерности их окисления в дорожный битум / С.В. Котов, С.В. Леванова, З.Р. Мадумарова, В.А. Погуляйко и др. // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. – № 3. – С.243-246.

- 12 Котов, С.В. Влияние химического состава сырья окисления на выход побочного продукта при получении окисленных битумов черного соляра / С.В. Котов, П.П. Пурыгин, З.Р. Мадумарова и др. // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48. – № 6. – С. 459-461.
- 13 Васильев, Ю.Э. Особенности и проблемы обращения битума / Ю.Э. Васильев, И.Ю. Сарычев, С.Ю. Андронов // Материалы и конструкции. – 2013. – №10. – С. 32 – 35.
- 14 Перспективы рынка производства битума и ПБВ в России. [Электронный ресурс] URL: <https://pieff.ru/insights/perspektivy-rynka-proizvodstva-bituma-i-pbv-v-rossii/> (дата обращения 11.11.2024).
- 15 Евдокимова, Н.Г. Получение дорожных битумов компаундированием переокисленных битумов с гудроном / Н.Г. Евдокимова, К.В. Кортянович, Б.С. Жирнов, Н.Р. Ханнанов // Нефтегазовое дело. – 2005. <http://www.ogbus.ru>
- 16 Гуреев А.А. О проблемах производства и потребления нефтяных дорожных вяжущих материалов в Российской Федерации / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, Нгуен Тхи Тхань Иен // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2018. - № 1. – С. 110-128.
- 17 Галдина, В.Д. Особенности состава и свойств битумов из тяжелой Караарнинской нефти / В. Д. Галдина // Вестник ТГАСУ. – 2010. -№ 3. - С. 148-155.
- 18 Гуреев, А.А. Производство дорожных битумов в России / А.А. Гуреев // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 6. - С. 6-8.
- 19 Брызгалов, Н.И. Влияние бутадиев-стирольного термоэластопласта на физико-химические показатели полимер-битумных вяжущих/ Н.И. Брызгалов, А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т.25. – №9. – С. 76-84.
- 20 Сибгатуллин, Р.И. Влияние параметров окисления гудронов на свойства конченого битумного материала. Кинетические особенности окисления нефтяных остатков до битума. Р.И. Сибгатуллин, А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, Г.К. Бикмухаметова // Вестник технологического университета. – 2016. – №2 (Т.19). – С. 41-47.
- 21 Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 152 с.
- 22 Грудников, И.Г. Производство нефтяных битумов / И.Г. Грудников. – М.: Химия, 1976. – 187 с
- 23 А.С. Колбановская, В.В. Михайлов. Дорожные битумы. М., Транспорт, 1973, 284 с.
- 24 Розенталь, Д.А. Изменение свойств дорожных битумов / Д.А. Розенталь, А.М. Сыроежко // Химия и технология топлив и масел. – 2000. - № 4. – С. 41-43.
- 25 И.М. Руденская, А.В. Руденский. Органические вяжущие для дорожного строительства. М., Транспорт, 1984, 228 с.

- 26 Галдина, В.Д. Серобитумные вяжущие: монография / В.Д. Галдина. – Омск: СибАДИ. – 2011. – 124 с.
- 27 Белоконь, Н.Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Н. Ю. Белоконь, В. Г. Компанеец, И. В. Колпаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. - № 1. – С. 19-23.
- 28 Тюкилина, П.М. Производство нефтяных дорожных вяжущих / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, В.А. Тыщенко. – М.: Недра. – 2021. – 303 с.
- 29 Гохман, Л.М. Дорожный полимерасфальтобетон / Л. М. Гохман. – М.: Экон-Информ. - 2017. – 477 с.
- 30 Пат. 2477736 Российская Федерация, МПК C08L 95/00. Полимерно-битумное вяжущее для дорожного покрытия и способ его получения / Котов С.В., Тыщенко В.А., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Рудяк К.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «НК «Роснефть». - 2011115520/05, заявл. 20.04.2011; опубл. 20.03.2013, Бюл. № 8.
- 31 Зиновьева, Л. В. Получение высококачественных полимерно-битумных вяжущих / Л. В. Зиновьева, С. В. Котов, В. А. Погуляйко, П. М. Тюкилина, О. С. Фалина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт: научно-информационный сборник. – 2013. – № 8. – С. 34 – 37.
- 32 Андреев, А.А. Битумная основа для ПБВ, получаемого с использованием СБС-модификатора: оценка группового химического состава / А. А. Андреев, О. В. Гавриленко, П.М. Тюкилина // Материалы конференции. XXXI-я Ежегодная научная сессия международной ассоциации исследователей асфальтобетона // Москва: Техполиграфцентр. – 2019. – С.47-54.
- 33 Pfeiffer J.P., Saal R.N., Asphaltic bitumen as colloid system. Phus. Chem., V. 44, № 2 – 1970. 139 – 149 p.
- 34 Nellensteum F.J. The properties of asphltie bitumen Inst. Petrol. Techn. 10, 1924. – 311 p.
- 35 Сюняев, Р.З. Коллоидные структуры асфальтенов / Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М.: Нефть и газ. – 1994. – 49 с.
- 36 Унгер, Ф.Г. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов / Ф.Г. Унгер // Томск: Сиб. Отд. АН СССР. Ин-т химии нефти. - 1986. – № 38. – 29 с.
- 37 Błażejowski, K. Bitumen Handbook / K. Błażejowski // ORLEN Asfalt Sp. Z.O.O., Poland.- 2017. – 128 p.
- 38 Шрубок, А.О. Анализ и совершенствование методов оценки стабильности полимерно-битумных вяжущих / А.О. Шрубок, Б.Ж. Хаппи Вако, Ю.А. Степанович // Труды БГТУ. – 2020. – №2. – С. 69 – 75.

- 39 Высоцкая, М.А. Добавка на основе органоглин-как инструмент регулирования реологических свойств битума / М.А. Высоцкая, О.Н. Киндеев, А.В. Курлыкина, М.Д. Кабалин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2023. – №5. – С. 19-34.
- 40 Дезорцев, С.В. Реологические особенности окисленных нефтяных дисперсных систем / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, А.Р. Гимазитдинова, С.В. Кисмерешкин // Башкирский химический журнал. – 2012. – №4 (Т.19). С. 48-53.
- 41 Дезорцев, С.В. О некоторых особенностях фазовых переходов 2-го рода в окисленных битумах / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, А.Р. Гимазитдинова, А.А. Гилязова // Башкирский химический журнал. – 2012. – №1 (Т.19). С. 162-168.
- 42 Дезорцев, С.В. Зависимость динамической вязкости от состава и температуры в нефтеполимерных системах / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, И.Е. Нигматуллина // Башкирский химический журнал. – 2012. – №4 (Т.19). С. 24-28.
- 43 Доломатов, М.Ю. Исследование структуры наночастиц асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2011. – №3. С. 18-21.
- 44 Рыскулова, Г.Р. Исследование состава асфальтенов высоковязких нефтей методом ИК-спектроскопии / Г.Р. Рыскулова, Р.Н. Ширяев, Д.В. Серебренников // Вестник Башкирск. ун-та. – 2016. – №4. С. 928-929.
- 45 Доломатов, М.Ю. Исследование характеристик электронной структуры нефтяных смол и асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2010. – №3 (Т.17). – С. 211-218.
- 46 Шуткова, С.А. Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов / С.А. Шуткова, М.Ю. Доломатов, Р.З. Бахтизин, А.Г. Телин, Б.Р. Харисов, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2012. – №4. – С. 220-225.
- 47 Келбалиев, Г.И. Механика и реология нефтяных дисперсных систем: монография / Г.И. Келбалиев, С.Р. Расулов, Д.Б. Тагиев, Г.Р. Мустафаева. – М.: Маска, 2017. – 462 с.
- 48 Лефедова, О.В. Гидрогенизация замещенных бензолов, содержащих нитро- и азогруппы на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола/ О.В. Лефедова, Х. Ань, А.В. Белова, М.П. Немцева // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – №4. – С. 545-549.
- 49 Сангариева, Э.Н. Структура и свойства битума при модифицировании полимерными добавками / Э.Н. Сангариева, Ш.И. Мусостов // Вестник магистратуры. – 2021. – №3-2 (114). – С. 13 – 19.
- 50 Сафиева, Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева. - М: Химия, 1998. - 448 с.

- 51 Сюняев, З.И. Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования / З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1980. - № 7. – С. 53-57.
- 52 Сюняев, З.И. Интенсификация технологических процессов регулированием фазовых переходов / З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. - 1985. – № 6. – С. 2 – 5.
- 53 Сюняев, З.И. Физико-химическая технология переработки нефти / З.И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. - 1986. - № 8. – С. 5 – 7.
- 54 Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев. - М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1981. – 84 с.
- 55 Гохман, Л.М. Перспективы применения полимерасфальтобетона/ Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2021. – №1 (1070). – С. 90-93.
- 56 Галдина, В.Д. Моделирование составов и свойств полимерно-битумных вяжущих методом планирования эксперимента/ / В.Д. Галдина, М.С. Черногоорова // Вестник сибирской государственной автомобильно-дорожной академии. – 2015. – №5 (45). – С. 62-66.
- 57 Хойберг, А.Дж. Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки) / А.Дж. Хойберг. – М.:Химия, 1974. – 248 с.
- 58 Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции / Б.Г. Печеный. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
- 59 Усов, Б.А. Свойства и модификация битумных вяжущих / Б.А. Усов, Т.Н. Горбунова // Системные технологии. – 2017. – №1 (22). – С. 72 – 88.
- 60 Капустин, В.М. Технология переработки нефти. Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. - М.: Химия. - 2015. – 400 с.
- 61 Мухаматдинов, И.И. Адгезионные присадки для битумов дорожного назначения/ И.И. Мухаматдинов, И.Н. Галимуллин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №2. – С. 33-37.
- 62 Литовченко, Д.П. Проблемы качества битума. Необходимость производства неокисленного битума / Д.П. Литовченко, А.О. Ширяев, А.Г. Обухов, М.А. Высоцкая // Научные технологии и инновации: сборник докладов Международной научно-практической конференции. – Белгород: Изд-во Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2016. – С. 114-116.
- 63 Бурдельная, Н.С. Значение молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов для геохимических исследований (обзор) / Н.С. Бурдельная, Л.С. Борисова, Д.А. Бушнев, А.А. Ильченко // Петролеомика. – 2023. – №1 (Т.3). – С. 35-56.

- 64 Шестаков, Н.И. Получение эффективных дорожных покрытий при применении углеродных наномодификаторов битума / Н.И. Шестаков, Л.А. Урханова, С.А. Лхасаранов // Вестник ВСГУТУ. – 2018. – №1 (68). – С. 18-24.
- 65 Золотарев, В.А. Технические свойства вязких дорожных битумов с добавками парафиновых восков / В.А. Золотарев, Я.И. Пыриг, А.В. Галкин // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2009. – №1 (48). – С. 13 – 17.
- 66 Ядыкина, В.В. Старение битума, модифицированного полимерно-битумным концентратом / В.В. Ядыкина, В.П. Денисов, А.Е. Акимов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – №1 (757). – С. 22-30.
- 67 Романов, С.И. Свойства карбидной извести и ее взаимодействия с битумом/ С.И. Романов, С.Б. Остроухов, Г.А. Грамматиков, А.И. Лескин // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: естественные науки. – 2006. – №5. – С. 116-119.
- 68 Лоскутова, Ю.В Влияние магнитного поля на структурно-реологические свойства нефтей / Ю.В, Лоскутова, Н.В. Юдина // Структурно-реологические свойства нефтей // Известия ТПУ. – 2006. – №4 (Том 309). С. 104 – 109.
- 69 Соломенцев, А.Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битума / А.Б. Соломенцев // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2008. – № 1. – С. 14 – 16.
- 70 Мамулат, С.Л. О подходах к модификации битумных вяжущих / С.Л. Мамулат, Ю.С. Мамулат, И.А. Бурмистров // Мир дорог. – 2019. – №117. – С. 41-46.
- 71 Евдокимова, Н.Г. О направлениях использования добавок раличной природы для модифицирования свойств битумов / Н.Г. Евдокимова, Н.Н. Лунева // Башкирский химический журнал. – 2016. – №4 (Том 23). – С. 49 – 62.
- 72 Горельшева, Л.А. Классификация модифицирующих добавок для повышения качества асфальтобетона / Л.А. Горельшева // Дороги. Инновации в строительстве. – 2020. – №84. – С. 20 – 22.
- 73 Горельшева, Л.А. Теоретические аспекты систематизации добавок, улучшающих свойства битумного вяжущего и асфальтобетонной смеси / Л.А. Горельшева //Дороги и мосты. – 2019. – №. 2. – С. 203–236.
- 74 Прокаев, Г.Л. Применение окисленного полиэтиленового воска как модификатора нефтяного битума / Г.Л. Прокаев, И.Е. Кутуков // Нефтегазопереработка – 2017. – С. 95–96.

- 75 Иноземцев, С.С. Техничко–экономическая эффективность применения наномодифицированного наполнителя для асфальтобетона / С.С. Иноземцев, Е.В. Королёв // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – № 4 (115). – С. 443–536.
- 76 Шестаков, Н.И. Асфальтобетон с использованием углеродных наномодификаторов / Н.И. Шестаков, Л.А. Урханова, С.Л. Буянтев, А.П. Семенов, Н.Н. Смирнягина // Вестник Белгородского Государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2015. – №6. – С. 21 – 24.
- 77 Иноземцев, С. С. Разработка наномодификаторов и исследование их влияния на свойства битумных вяжущих веществ / С. С. Иноземцев, Е. В Королёв // Вестник МГСУ. – 2013. – №. 10. – С. 131–139.
- 78 Быстров, Н.В. Нормирование свойств модифицированных битумов / Н.В. Быстров // Вестник Томского Государственного архитектурно – строительного университета. – 2018. – №5. – С. 198 – 203.
- 79 Смирнов, Н.С. Новая жизнь «выжатых» битумов. Вяжущие материалы БИТРЭК на основе химически обработанных окисленных битумов и мелкодисперсной резиновой крошки / Н.С. Смирнов // Дороги России XXI века. – 2002. – № 6. – С. 70 – 78.
- 80 Тарасов, Р.В. Модификация битумов полимерами / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, А. А. Кадомцева // Современные научные исследования и инновации. – 2014. – №5-1(37). <http://web.snauka.ru>
- 81 Аюпов, Д.А. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д.А. Аюпов, Л.И. Потапова, А.В. Мурафа и др. // Известия Казанского Государственного Архитектурно-строительного университета. – 2011. – №1 (15) – С.140 – 146.
- 82 Худякова, Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.Н. Калинин // Дорожная техника и технологии. – 2003. – №4. – С. 174 – 181.
- 83 Тоневицкий, Ю.В. Модификация дорожного битума отходами производства / Ю.В. Тоневицкий, Д.М. Могнонов, О.Ж. Аюрова., Ю.Н. Кузнецов // Строительные материалы. – 2016. – №11. – С. 59 – 62.
- 84 Беляев, К.В. Пути повышения эксплуатационных свойств асфальтобетона / К.В. Беляев // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых: сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Омск: Изд-во СибАДИ. – 2018. – С. 416 – 422.

- 85 Дорожкин, В.П. Использование полимерных отходов для создания нефтесорбентов / В.П. Дорожкин, А.А. Руденко, Д.В. Ярыгин, Г.В. Череватюк, Ю.В. Гулая, А.А. дворницин, Л.А. Лим // Молодой ученый. – 2017. – №2-1 (136). – С. 8-11.
- 86 Литманович, Е.А. Реологические свойства комплексов полиакриловой кислоты с полистиролсульфонатом натрия в полуразбавленных водных растворах / Е.А. Литманович, В.В. Ефремов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т.61. – №6. – С. 491-502..
- 87 Кочуров, Д.В. Реология разбавленных растворов полимеров / Д.В. Кочуров // Международный студенческий научный вестник. – 2018. – №5. – С. 157.
- 88 Осовская, И.И. Сравнительное исследование влияния полимерных композиций на фотохромный эффект / И.И. Осовская, Г.Ю. Хамитова, В.И. Лейман // Современные научные исследования и разработки. – 2017. – №8 (16). – С. 408-412.
- 89 Панов, Ю.Т. Особенности фазовой системы частично кристаллические линейные полимеры – жидкость / Ю.Т. панов, Е.В. Еромолаева, Л.А. Чижова // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – №5. – С. 114-117.
- 90 ГОСТ Р 52056-2003 Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия. Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России №157-ст от 23.05.2003 г.
- 91 Тюкилина, П.М. Комплексная физико-химическая модификация нефтяных дорожных вяжущих / П.М. Тюкилина, В.В. Поздняков, А.А. Андреев, А.Г. Егоров // Башкирский химический журнал. – 2021. – №4. – С. 83-94..
- 92 Ахмадова, Х.Х. Основные способы модификации битумов различными добавками / Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова, Л.Ш. Махмудова, З.А. Абдулмежидова, М.А. Мусаева // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2019. – №3 (17). – С. 42 – 56.
- 93 Золотарев, В.А. Битумы, модифицированные полимерами и асфальтополимербетоны / В.А. Золотарев // Дорожная техника – 2009. – №1 – С.16-23.
- 94 Bukowski, A. Untersuchungen zur Herstellung on Bitumen-Polyurethan-Gemischen / A. Bukowski, I.Gretkiwicz // Plaster and Kautschuk. -1981. - Bd. 28. - № 2. - P. 86-88.
- 95 Соломенцев А. Б. Функциональные значения полимерных добавок / А.Б. Соломенцев, А.В. Куликова // Автомобильные дороги. – 2015. – № 1. – С. 64 – 69.
- 96 Рыбачук Н. А. Проблемы производства полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / Н. А. Рыбачук // Вестник Иркутского Государственного технического университета. – 2015. – № 5. – С. 98 – 105.

- 97 Полякова, С.В. Применение модифицированных битумов в дорожном строительстве / С.В. Полякова // Наука и техника в дор. отрасли. – 1999. – № 1. – С. 19 – 21.
- 98 Гохман, Л.М. Полимерно-битумные вяжущие материалы на основе СБС для дорожного строительства: обзор. информ. / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий, А.Р. Давыдова, К.И. Давыдова – М.: Информавтодор, 2002. – № 4. – 112 с.
- 99 Кабылбекова, А.Т. Эффективность использования полимерных модификаторов в битумных композициях / А.Т. Кабылбекова, Е. Тілеуберді, Х.И. Акбаров, К.К. Сырманова, А.С. Унгарбаева, Е.К. Онгарбаев, Е.И. Иманбаев // Механика и технологии. – 2024. – №3 (85). – С. 299-316.
- 100 Хасаншин, Р.Р. Улучшение свойств асфальтобетона с помощью модификаторов / Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин, М.Р. Гафиятуллина Л.Ю. Исмаилов, И.И. Нуртдинов // Наука нового поколения: конвергенция знаний, технологий, общества : Сборник научных трудов по материалам I Международной научно–практической конференции. – Смоленск: МНИЦ «Наукосфера». – 2019. – С. 70 – 72.
- 101 Наволокина, С.Н. Влияние количества винилацетата в составе сэвилена на свойства органического вяжущего / С.Н. Наволокина // Роль и место информационных технологий в современной науке: сборник статей Всероссийской научно–практической конференции, Челябинск, 21 июня 2019 года. – Челябинск: ООО «ОМЕГА САЙНС». – 2019. – С. 24 – 30.
- 102 Самойлов, Е.Э. Физико–химические процессы при модификации дорожного битума термополимером "Элвалой АМ" в комплексе с полифосфорной кислотой / Е.Э. Самойлов, В.И. Братчун, Д.В. Гуляк, А.Г. Доля // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2021. – № 1. – С. 60 – 64.
- 103 Братчун, В.И. О сдвигоустойчивости комплексно–модифицированных полимерасфальтобетонов / В.И. Братчун, В.В. Ядыкина, В.Л. Беспалов, Е.А. Ромасюк, В.П. Демешкин, О.А. Пшеничных // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2019. – № 1. – С. 5 – 10.
- 104 Гохман, Л. М. Перспективы применения полимерасфальтобетона / Л. М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2021. – № 1 (1070). – С. 90 – 93.
- 105 Углова, Е.В. Длительная трещиностойкость асфальтобетона дорожных покрытий / Е.В. Углова, Б.В. Бессчетнов // Вестник волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. серия: строительство и архитектура. – 2011. – №23 (42). – С. 103-109.
- 106 Ковалев, Н.С. Повышение теплостойкости асфальтобетона с целью улучшения транспортной инфраструктуры населенных мест / Н.С. Ковалев, Е.Н. Отарова

- //Актуальные проблемы землеустройства, кадастра и природообустройства. – 2019. – С. 158 – 164.
- 107 Белова, Н.А. Добавки в битумы / Н.А. Белова, Л.П. Кортюченко, Н.А. Страхова // Вестник ДГТУ. Технические науки. – 2018. – №3. – С. 175–184.
 - 108 Беляев, П.С. Нефтяные битумы и полимерно-битумные вяжущие. Современное состояние / П.С. Беляев, В.А. Фролов, Л.Г. Варепов, В.П. Беляев, М.В. Соколов, Э.Г. Беззатеева // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 11-й Международной научно – технической конференции. – Омск: Изд-во Омский государственный технический университет. – 2021. – С. 179-181.
 - 109 Гохман, Л.М. Влияние эластичности вяжущих на усталостную прочность полимерасфальтобетона / Л.М. Гохман, О.В. Гавриленко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2011. – Т.59 - №4. – С. 21 – 25.
 - 110 Тюкилина, П.М., Закономерности влияния состава пластификатора на эластичность и когезионную прочность полимерно-битумных вяжущих / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – №2. – С. 12 – 16.
 - 111 Гохман, Л.М. Выбор полимера и приготовление ПБВ / Л.М. Гохман // Автомобильные дороги. – 2016. – №2. – С. 55 – 61.
 - 112 Вольфсон, С.И. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств / С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова, А.Д. Хусаинов, И.С. Вольфсон, Д.Б. Макаров, В.Г. Хозин // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №17. – С. 29-33.
 - 113 Airey G.D. Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen. Polymer Modified bitumen. Woodhead Publishing Cambridge, UK, 2011.
 - 114 Тюкилина, П.М. Регулирование реологических свойств дисперсных систем для обеспечения современных требований к нефтяным дорожным битумам / П.М. Тюкилина, А.А. Гуреев, А.А. Андреев, Р.Е. Соловьев // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – №2 (612). – С. 20 – 25.
 - 115 Самсонова, О.В. Исследование свойств пластификаторов и их влияние на битум, модифицированный полимером СБС / О.В. Самсонова, Е.В. Сухарева, Е.Н. Алексеева, Д.П. Литовченко, О.Н. Войтенко, А.В. Коротков // Автомобильные дороги. – 2023. – №3. – С. 72 – 76.

- 116 Высоцкая, М.А. Пластификатор при производстве полимерно-битумных вяжущих – как необходимость / М.А. Высоцкая, Д.А. Кузнецов, Д.П. Литовченко, Д.В. Барковский, А.О. Ширяев // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. – 2019. – №5. – С. 16 – 22.
- 117 Дошлов, О.И, Полимерно-битумное вяжущее – высокотехнологичная основа для асфальта нового поколения / О.И. Дошлов, Е.Г. Спешилов // Вестник Иркутского Государственного университета. – 2013. – №6 (77). – С. 140 – 144.
- 118 Абдуллин, А.И. Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных вяжущих / А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева, Т.К. Усманов, В.Ю. Марков // Вестник технологического университета. – 2013. – №2 (Том 16). – С. 117 – 121.
- 119 Мохамад, А.А. Исследование влияния растворителей-пластификаторов на свойства полимерно-модифицированных битумов / А.А. Мохамад, Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов // Природные энергоносители и углеродные материалы. – 2021. – №5 (11). <http://www.s.esrae.ru>
- 120 Пат. 2767070 Российская Федерация, МПК C08L 95/00. Способ получения полимерно-битумного вяжущего и установка для его осуществления / Барташёв П.Б.; заявитель и патентообладатель Барташёв П.Б. – 2020140578/08, заявл. 08.12.2020; опубл. 16.03.2022.
- 121 Золотарев, В.А. Битумы, модифицированные полимерами и добавками. Избранные труды. Том 2. / В.А. Золотарев. - СПб.: Славутич, 2013. - 149 с
- 122 Золотарев, В.А. Дорожные битумные вяжущие: учебник для студентов высших учебных Заведений / В.А. Золотарев. - Х.: ХНАДУ, 2014. - 180 с.
- 123 Литовченко, Д.П. Влияние совместимости полимера и пластификатора на показатели качества битумного вяжущего / Д.П. Литовченко, А.О. Ширяев, М.А. Высоцкая, Е.В. Королёв // Известия КГАСУ. – 2021. – № 2 (56). – С. 22 – 36.
- 124 Киндеев, О.Н Влияние вида пластификатора на свойства битума и полимерно-битумных вяжущих / О.Н. Киндеев, М.А. Высоцкая // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. – 2016. – №1. – С. 26 – 29.
- 125 Пат. 2477736 Российская Федерация, МПК C08L 95/00. Полимерно-битумное вяжущее для дорожного покрытия и способ его получения / Котов С.В., Тыщенко В.А., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Рудяк К.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «НК «Роснефть». - 2011115520/05, заявл. 20.04.2011; опубл. 20.03.2013, Бюл. № 8.
- 126 McNally T. Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterization. U.K.: Woodhead Publishing Limited. 2011. 424 p.

- 127 Полякова, В.И. Особенности получения и применения полимерно-битумных вяжущих в дорожном строительстве / В.И. Полякова, С.В. Полякова // Дороги и мосты. – 2013. – № 3. – С. 277 – 298.
- 128 Ядыкина, В.В. Применение пластификаторов в составе ПБВ / В.В. Ядыкина // Мир дорог. – 2017. - №2. – С. 80-82.
- 129 Чернов, С.А. Предложения по нормированию свойств модифицированных вяжущих с учетом зарубежного опыта / С.А. Чернов, Е.А. Еременко, Н.А. Проценко, М.Е. Мандрыкина // Дороги и мосты. – 2015. – №2 (34). – С. 21.
- 130 Аюпов, Д.А. Теоретические аспекты расслаиваемости битумполимерных вяжущих / Д.А. Аюпов, Ю.Н. Хакимуллин, Д.Б. Макаров, Р.И. Казакулов // Вестник Технологического университета. – 2016. – №23 (Том 19). – С. 50 – 52.
- 131 Шрубок, А. О. Принципы создания стабильных полимерно–битумных композиций / А.О. Шрубок, Ю.А. Степанович // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Международной научно – технической конференции. – Могилев: Изд-во Белорусско – Российский университет. – 2021. – С. 269 – 270.
- 132 Лукин, А.С., Исследование влияния природы пластификатора на свойства полимер-битумных композиций методом флуоресцентной микроскопии / А.С. Лукин, Р.Г. Житов, В.В. Баяндин, Н.С. Шаглаева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2022. – №3 (Том 12). – С. 471 – 478.
- 133 Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. / А.А. Тагер. – М.:Химия., 1968. - 545 с.
- 134 Zhu J. The use of solubility parameters and free energy theory for phase behaviour of polymer-modified bitumen: a review // Road Materials and Pavement Design. 2019. URL: <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1645725> (дата обращения: 10.11.2024).
- 135 Redelius P. Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter // Energy & Fuels. 2004. No. 18. P. 1087–1092.
- 136 Airey G. D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens // Fuel. 2003. No. 82. P. 1709–1719.
- 137 Неверов, А.С. Принципы подбора состава смесевых растворителей полимеров / А.С. Неверов, Л.В. Самусева, Ж.Н. Громыко, Д.А. Власенко // Известия национальной академии наук Беларуси. серия физико-технических наук. – 2013. – №3. – С. 10 – 17.
- 138 Майданова, Н.В. Структурообразование компонентов нефтяных битумов / Н.В. Майданова // Автомобильные дороги. – 2015. – № 1. – С. 81–86.
- 139 Шестоперов С. В. Дорожно-строительные материалы : учебник / С. В. Шестоперов. – М. : Высш. шк., 1969. – 672 с.

- 140 Bell C. Summary Report on Aging of Asphalt-Aggregate Systems, SHRP Report A-305 / C. Bell // Washington D.C. : National Research Council, 1989. – P. 1–121.
- 141 Гордеева, И.В. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения / И.В. Гордеева, Ю.А. Наумова, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина, У.Г. Зверева // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2014. – №3 (Том 9). – С. 64 – 70.
- 142 Рыбачук, Н.А. Старение битумного вяжущего / Н.А. Рыбачук // Вестник Иркутского Государственного технического университета. – 2015. – №2 (97). – С. 120 – 125.
- 143 Королев, И.В. Дорожно-строительные материалы / И.В. Королев, В.Н. Финашин, В.А. Фендер. - М.: Транспорт, 1988. - 304 с.
- 144 Руденская, И.М. Реологические свойства битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский. - М.: Высшая школа, 1967. - 117 с.
- 145 Стукалов, А.А. О закономерностях и критериях, характеризующих процессы старения асфальтобетонных смесей и асфальтобетонов / А.А. Стукалов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2012. – №1 (93). – С. 144 – 151.
- 146 Ковалев, Я.Н. Инновационные технологии в дорожном материаловедении / Я.Н. Ковалев // Наука и техника. – 2015. – №2. – С. 9-15.
- 147 Скрипкин, А.Д. Оценка старения битума в тонких пленках с применением анализатора тонкой хроматографии «Iatroscan МК-5» / А.Д. Скрипкин, Г.Б. Старков, Д.А. Колесник. - М.: ЗАО «Номбус», 15.11.2007 г.
- 148 Гезенцвей, Л.Б. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцвей, Н.В. Горелышев, А.М. Богуславский. – М.: Транспорт, 1985. - 350 с.
- 149 Грушко, И.М. Дорожно-строительные материалы / И.М. Грушко, И.В. Королев. – М.: Транспорт, 1991. - 357 с.
- 150 Игошин, Ю.Г. Прогнозирование долговечности кровельных материалов / Ю.Г. Игошин // Эволюция кровли. – 2007. – № 3. – С. 2 – 4.
- 151 Сапов А.В. Структура и эксплуатационные характеристики битумов / А.В. Сапов, А.Н. Зимнухов, В.П. Ярцев // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2017. – №2 (64). – С. 180-186.
- 152 Аюпов, Д.А. Старение битум-полимерных композиций / Д.А. Аюпов, А.В. Мурафа, Ю.Н. Хакимуллин, В.Г. Хозин // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т.16 - №15. – С. 126 – 129.

- 153 Кузнецов, Д.А. Влияние адгезионных добавок на интенсивность деградиационных процессов дорожных битумов / Д.А. Кузнецов, М.А. Высоцкая, Д.Е. Барабаш // Строительные материалы. – 2012. – №10. – С. 24 – 27.
- 154 Братчун, В.И. Старение асфальтобетонных смесей, асфальтобетонов и способы повышения их термоокислительной стойкости / В.И. Братчун, М.К. Пактер, А.А. Стукалов, В.Л. Беспалов, Д.В. Гуляк, Е.А. Ромасюк // Современное промышленное и гражданское строительство. – 2015. – Т.11. – №3. – С.105-117.
- 155 Полякова, С.В. Важная роль вяжущих материалов / С.В. Полякова // Автомобильные дороги. – 2012. – №1. – С. 56.
- 156 Поконова, Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю.В. Поконова. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1980. – 172 с.
- 157 Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1974. – 656 с.
- 158 Котов, С.В. Получение высококачественных полимерно–битумных вяжущих / С.В. Котов, Л.В. Зиновьева, П.М. Тюкилина, О.С. Фалина, В.А. Погуляйко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно–технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 8. – С. 34–37.
- 159 Литовченко, Д.П. Влияние двухфазной системы «полимер-пластификатор» на показатели свойств ПБВ 90 / Д.П. Литовченко, А.О. Ширяев, А.В. Курлыкина // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г.Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук: сборник докладов Национальной конференции с международным участием. – Белгород: Изд-во БГТУ им. Шухова. – 2022. – С. 178-184.
- 160 Мельникова, М.А. Воздействие лазерного излучения на полимерные пленки с целью создания особых меток / М.А. Мельникова, Д.М. Мельников // Технология машиностроения. – 2015. – №10. – С. 39-43.
- 161 Евдокимова, Н.Г. Новые полимерные добавки для получения нефтяных дорожных вяжущих / Н.Г. Евдокимова, Н.Н., Лунева, А.Р. Махмутова, Е.А. Гусейнова // Азербайджанский химический журнал. – 2025. – №2. – С. 88 – 94.
- 162 Евдокимова, Н.Г. Полиэфирные смолы как модификаторы свойств битума / Н.Г. Евдокимова, Н.А. Лихачева, А.Р. Махмутова, Р.Р. Богданова // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – №5. – С. 39 – 42.
- 163 Евдокимова, Н.Г. Регулирование свойств полимерно-битумных вяжущих подбором состава пластификатора / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, А.А. Горбачева // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – №5 (115). – С. 115-123.

- 164 Евдокимова, Н.Г. Особенности поведения битума, модифицированного полимерными модификаторами / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, Г.Р. Кантимерова, Э.М. Кунаккулова, Н.А. Егорова // Нефтегазовое дело. – 2017. – №3. – С. 95-99.
- 165 Евдокимова, Н.Г. Подбор пластификатора для полимерно-битумных вяжущих методом оптической микроскопии / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова // Технология нефти и газа. – 2025. – №3. – С. 24-29.
- 166 Евдокимова, Н.Г. Получение термостабильных дорожных битумов методом «окисление – компаундирование» / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, Н.Т. Алиева, Е.А. Гусейнова // Азербайджанский химический журнал. – 2022. – №4. – С. 102 – 108.
- 167 Махмутова, А.Р. К вопросу о термоокислительном старении нефтяных битумов и гудронов / А.Р. Махмутова, Н.Г. Евдокимова, Д.Д. Караськина, Г.В. Копощко // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – №5. – С. 43 – 46
- 168 Евдокимова, Н.Г. Регулирование свойств полимерно-битумных вяжущих подбором состава пластификатора / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, А.А. Горбачева // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – №5 (115). – С. 115 – 123.
- 169 Евдокимова, Н.Г. О выборе технологии получения полимерно – битумных вяжущих / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, Н.Н. Лунева // Нефтегазовое дело. – 2025. – №2. – С. 185 – 205.
- 170 Евдокимова, Н.Г. Особенности поведения битума, модифицированного полимерными модификаторами / Н.Г. Евдокимова, А.Р. Махмутова, Г.Р. Кантимерова, Э.М. Кунаккулова, Н.А. Егорова // Нефтегазовое дело. – 2017. – Т. 15. – №3. – С.95-99.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Справка о внедрении результатов научно – исследовательской работы в учебный процесс

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)		Институт нефтепереработки и нефтехимии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (филиал в г. Салавате) (Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате)
ул. Губкина, 22Б, г. Салават, Республика Башкортостан, 453250; тел. (3476) 33-08-50, факс. (3476) 33-08-50, 33-12-20; E-mail: slvvuz@yandex.ru; ОКПО 04566610, ОГРН 1020203079016, ИНН 0277006179, КПП 026602001		

17.03.2025 № 02-256
 На № _____ от _____

О внедрении результатов НИР

Для предоставления в Диссертационный
 совет 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО
 «Уфимский государственный нефтяной
 технический университет»
 по адресу: 450062 Уфа,
 ул. Космонавтов, д.1

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационного исследования

Дана Махмутовой Алине Рауфовне (ст. преп. кафедры химико-технологических процессов) в том, что в 2023 – 2024 и 2024 – 2025 учебных годах на кафедре химико-технологических процессов ею был внедрен в учебный процесс оптический метод исследования дисперсных характеристик полимерсодержащих добавок и полимермодифицированных битумных вяжущих с применением металлографического микровизора μ VIZO-MET-221. Метод позволяет оценить кинетику реакции при синтезе полимерных добавок, процесс растворения полимера в пластификаторах и наилучший состав компонентов для приготовления модифицированных битумов и полимерно-битумных вяжущих.

Методика используется бакалаврами и магистрантами направления подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» при выполнении научно – исследовательских и выпускных квалификационных работ.

Директор



Лунева Н.Н.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024690537

**Расчет оптимальных параметров ведения
технологического процесса окисления при производстве
битумов**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический
университет» (RU)*

Авторы: *Евдокимова Наталья Георгиевна (RU), Левина
Татьяна Михайловна (RU), Муртазин Фирдавис Рифгатович
(RU), Махмутова Алина Рауфовна (RU), Ахметшина Элина
Ильнуровна (RU)*

Заявка № **2024689005**
Дата поступления **02 декабря 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **16 декабря 2024 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Ю.С. Зубов**