

## ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ МОДЕЛЬНЫХ И ТОВАРНЫХ БИТУМОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

© Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
E-mail: gul.fazilzyanova@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2024 г.  
После доработки 9 декабря 2024 г.  
Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

*Исследована совместимость вторичного линейного полиэтилена низкой плотности с модельными и товарными битумами переменного состава. Совместимость оценивали на основании сорбционных свойств вторичного полиэтилена по отношению к компонентам модельного битума и стабильности получаемых смесей. Выявлено влияние асфальтенов на низкую совместимость и дестабилизацию полимерно-битумного вяжущего. Показано, что в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении возможна практически полная сегрегация не только полимерной, но и асфальтеновой фаз. Наглядно продемонстрировано, что оценка стабильности полимерно-битумных вяжущих с использованием параметров, рекомендованных ГОСТ, может давать некорректные результаты и не отражать реальное распределение фаз в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении.*

Ключевые слова: состав битума; смолы; асфальтены; модификация; вторичный полиэтилен; совместимость; стабильность

DOI: 10.31857/S0044461824090032; EDN: FNOLTI

Полимерно-битумные вяжущие — это терморезистентно сложными материалы, которые широко используются в гражданском строительстве в составе дорожных, кровельных и гидроизоляционных смесей [1]. Они представляют собой двухкомпонентные системы, в метастабильном состоянии которых сосуществуют полимер- и асфальтенобогатая фазы [2]. Первая фаза образована полимером, набухшим в компонентах битума, вторая фаза — битумом, в котором за счет миграции мальтенов в полимеробогащенную фазу концентрируются асфальтены [3, 4].

При получении полимерно-битумных вяжущих с заданными свойствами решающее значение играет совместимость битума и полимера [2]. Под совмести-

мостью понимается способность полимера набухать (в случае неограниченного набухания — растворяться) в компонентах битума и сохранять стабильность при высокотемпературном хранении [5]. С термодинамической точки зрения, все полимерно-битумные вяжущие нестабильны, что выражается в тенденции полимер- и асфальтенобогатых фаз к седиментации [6]. На практике расслоение полимерно-битумных вяжущих определяется кинетическими факторами — в соответствии с законом Стокса скорость разделения фаз зависит от разницы плотностей между ними и вязкости среды [2, 7]. Таким образом, при модификации битума требуется достичь определенного уровня совместимости, а именно такой степени

набухания, при которой происходит инверсия фаз в полимерно-битумных вяжущих, но при этом сохраняется внутренняя структура полимера и обеспечивается оптимальная разница плотностей между полимер- и асфальтенобогатыми фазами для замедления фазового разделения [3]. Растворение полимера в битуме повышает стабильность полимерно-битумных вяжущих за счет увеличения вязкости среды [7], однако влияние данного процесса на другие технологические свойства модифицируемого материала (например, теплостойкость и упругие свойства) неоднозначно [8].

Для прогнозирования совместимости битума и полимера широко используют модель растворимости и теорию Флори–Хаггинса, основанную на расчете степени взаимодействия полимера и растворителя с использованием параметров Хансена [9, 10], а также гетерогенную микромеханическую модель, согласно которой для оценки совместимости используют эффективный объем заполнения [11]. Данные модели не учитывают состав битума, сложность и изменчивость которого сделали практически невозможным обобщить результаты многочисленных исследований по модификации битумных вяжущих и однозначно прогнозировать свойства получаемых битум-полимерных смесей.

Работы по изучению влияния состава битума на его совместимость с полимером немногочисленны, а описанные результаты нередко противоречивы.\* На примере стирол–бутадиен–стирола показано, что хорошая совместимость битума и полимера достигается при высоком содержании ароматических углеводородов и низком содержании асфальтенов в битуме и что для прогнозирования свойств полимерно-битумных вяжущих в этих целях может использоваться индекс Гесталя  $I_c$  (индекс коллоидной неустойчивости), рассчитываемый как отношение суммы асфальтенов и насыщенных соединений к сумме ароматических углеводородов и смол [3]. В работе [12] оценивали совместимость стирол–бутадиен–стирола с отдельными компонентами с использованием метода флуоресцентной микроскопии. Показано, что совместимость уменьшается в ряду ароматические углеводороды–смола–насыщенные углеводороды. Совместимость стирол–бутадиен–стирола с асфальтенами не рассматривали. Описанные выводы не согласуются с результатами, полученными в работе [13], авторы

\* Поиск данных литературы выполнен с использованием поисковых инструментов Google scholar, библиотеки Wiley Online Library, временной период поиска 2005–2023 гг., ключевые слова: storage stability, polyethylene, bitumen binders.

которой показали, что с увеличением содержания насыщенных углеводородов снижается разница между температурами размягчения верхнего и нижнего слоев полимерно-битумных вяжущих, а следовательно, повышается его стабильность. Для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол определены параметры состава битума для обеспечения их хорошей совместимости [14], а именно  $I_c \approx 0.3$ , содержание легких компонентов — более 55% и отношение насыщенных/ароматических углеводородов — 0.42–0.55. Отмечается, что смолы могут действовать как поверхностно-активные вещества, стабилизируя некоторое количество несовместимых с полимером асфальтенов в полимеробогащенной фазе [2], однако их роль в процессе совместимости еще не до конца изучена.

Следует отметить, что все описанные закономерности влияния состава битума на совместимость получены для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол, в которых в отличие от полукристаллических полимеров (полиолефины, этиленвинилацетат и т. п.) жесткие и мягкие сегменты находятся в аморфном состоянии. В этом случае наилучшие результаты при модификации достигаются, когда набухание происходит в мягкой матрице полимера, а жесткие сегменты не затрагиваются [3]. В работах [5, 8] на примере вторичных полиэтиленов показано, что при использовании полукристаллических полимеров полимерно-битумные вяжущие с лучшими свойствами образуются при частичной аморфизации полимерной фазы. В связи с различными процессами, происходящими при модификации битума полимерами различных типов, результаты, полученные для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол, не являются универсальными и требуют уточнения при использовании других полимерных добавок.

Цель исследования — разработка подходов к оценке совместимости вторичного полиэтилена с битумом и стабильности полимерно-битумных смесей.

### Экспериментальная часть

Исследование проводили на упрощенной модели битума, в качестве которой использовали минеральное масло И-40А (ПАО «НГК «Славнефть»») (МБ1), а также его смеси со смолами и асфальтенами (МБ2–МБ6), выделенными из битума БНК 40/180 (ООО «Киришинефтеоргсинтез») (табл. 1). Использование в качестве объектов исследования модельных, а не товарных битумов позволяет исключить влияние вариативности химического состава компонентов и тем самым создать теоретическую базу для разработки способов направленного регулирования свойств по-

**Таблица 1**  
Компонентный состав модельных битумов

Модельный битум	Содержание компонентов, мас%			
	парафинонафтеновые углеводороды	ароматические углеводороды	смолы	асфальтены
МБ 1	45	55	0	0
МБ 2	43	52	5	0
МБ 3	29	36	35	0
МБ 4	43	52	0	5
МБ 5	40	50	0	10
МБ 6	36	44	0	20

лимерно-битумных вяжущих путем корректировки состава битума либо путем предварительной пластификации полимера.

Смеси готовили следующим образом: навеску смол или асфальтенов растворяли в хлороформе (х.ч., АО «ВЕКТОН») в массовом соотношении 1:10 до получения однородного раствора, затем добавляли, перемешивая, к маслу и сушили до постоянного веса. Полноту удаления растворителя контролировали методом термического анализа по потерям массы навески до 150°C.

Для приготовления полимерно-битумных вяжущих были использованы два товарных битума: битум нефтяной кровельный БНК 40/180 (ООО «Рязаньоргсинтез») и битум нефтяной дорожный БНД 60/90 (АО «Газпромнефть — Омск НПЗ»). Эксплуатационные свойства и состав битумов приведены в табл. 2.

В качестве модификатора был использован вторичный полиэтилен (ООО «ТЭПС»), по физическим свойствам отнесенный нами к линейному полиэтилену низкой плотности (г-ЛПЭНП). Характеристики (плотность 0,937 г·см<sup>-3</sup>, показатель текучести расплава при 180°C 1,77 г/10 мин, средняя молекулярная масса 166 000 а. е. м.) были определены авторами по стандартным методикам.\*

\* ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).

ГОСТ 11645–2021. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.

ГОСТ Р 57268.4–2016 (ИСО 16014-4:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод. Polymer composites. Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 4. High-temperature method.

Полимерно-битумные вяжущие на основе модельных битумов готовили путем механического перемешивания верхнеприводной мешалкой при 150°C в течение 90 мин со скоростью 1000 об·мин<sup>-1</sup>; полимерно-битумные вяжущие на основе товарных битумов — путем перемешивания при 180°C в течение 180 мин со скоростью 420 об·мин<sup>-1</sup>. Содержание вторичного полиэтилена в смесях составляло 7 мас%.

Содержание насыщенных и ароматических углеводородов в масле марки И-40А и битумах определяли по ГОСТ 11244–2018.\*\* Выделение асфальтенов проводили согласно ASTM D6560 (растворитель н-гептан, массовое соотношение растворитель:битум 40:1), смол — по ГОСТ 11244–2018. Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили на силикагеле марки АСКГ (ООО «ХромРесурс») с использованием смесей растворителей н-гексан + ССl<sub>4</sub> (до 400 мл, в объемном соотношении 4:1) для получения масел и изопропиловый спирт + бензол (до 350 мл, в объемном соотношении 1:1) для получения смол. Указанные объемы растворителей использованы на навеску деасфальтизата 4,5–5 г. В данной работе были использованы такие растворители, как бензол, изопропиловый спирт, четыреххлористый углерод (все — х.ч.), н-гептан (ч.), н-гексан (ч.д.а.) (все — АО «ЭКОС-1»).

Степень набухания  $\alpha_{н1}$  г-ЛПЭНП в модельном битуме оценивали по методике, описанной в работе [15], по изменению массы полимера в растворителе. Полимер массой 200 мг выдерживали в 3 мл модельного битума в течение 6 ч (до достижения максимальной степени набухания) при температуре 150°C, затем помещали между листами фильтровальной бумаги, сушили и взвешивали.

\*\* ГОСТ 11244–2018. Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел.

**Таблица 2**  
Эксплуатационные свойства и состав битумов

Показатель	БНК 40/180	БНД 60/90	Метод определения
Температура размягчения, °С	39	44	ГОСТ 11506–73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару
Температура хрупкости, °С	–12	–12	ГОСТ 11507–78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу
Пенетрация при 25°С, 0.1 мм	172	92	ГОСТ 11501–78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы
Динамическая вязкость при 60°С, Па·с	102	744	ГОСТ 1929–87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре
Компонентный состав, мас%:			
насыщенные углеводороды	13.3	24.4	ГОСТ 11244–2018. Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел
ароматические углеводороды	29.0	17.4	То же
смолы	48.4	39.8	» »
асфальтены	9.3	18.4	ASTM D6560. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products
Индекс Гестала $I_c$ [3]	0.29	0.75	$I_c = \frac{\text{Асфальтены} + \text{Насыщенные углеводороды}}{\text{Смолы} + \text{Ароматические углеводороды}}$

Степень набухания  $\alpha_{н2}$  для полимерной фазы, выделенной непосредственно из модельных полимерно-битумных вяжущих, определяли следующим образом. Полимерную фазу выделяли из модельных смесей битум + г-ЛПЭНП через 1 сут после приготовления. Для этого навеску модельных полимерно-битумных вяжущих помещали на фильтровальную бумагу и последовательно промывали н-гексаном (для отмыва масляной части) до полного обесцвечивания элюата, а затем бензолом (для отмыва смолисто-асфальтеновых компонентов) также до полного обесцвечивания растворителя. Нерастворимый осадок на фильтре, представляющий собой набухший полимер, полимеробогащенную фазу, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Степень набухания  $\alpha_{н1}$  и  $\alpha_{н2}$  рассчитывали по формуле

$$\alpha_n = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса набухшего полимера или полимера, выделенного из полимерно-битумного вяжущего;  $m_0$  — масса исходного сухого полимера.

Термическое поведение вторичного полиэтилена и смесей исследовано методом калориметрии на калориметре С80 (SETARAM). В ячейку калориметра помещали навеску массой 50 мг. Кривые теплового

потока регистрировали по следующему алгоритму. Образцы нагревали до 150°С для удаления тепловой истории, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 град·мин<sup>-1</sup>, а затем снова нагревали до 200°С со скоростью 1 град·мин<sup>-1</sup>. Калибровку прибора по тепловому эффекту проводили по Джоуль-эффекту, корректировку температуры — по температуре плавления чистого индия. Каждый эксперимент проводили в 2–3-кратной повторности. Погрешность измерений температуры составила ±0.2°С, тепловых эффектов — 4%. В г-ЛПЭНП рассчитано содержание кристаллической фазы. В расчетах в качестве теплоты плавления полностью закристаллизованного г-ЛПЭНП использовано значение, равное 293 Дж·г<sup>-1</sup>.\*

Реологические свойства смесей битум + г-ЛПЭНП исследовали на вискозиметре SMART-L (Fungilab) методом Брукфильда. Пробу 40 мл помещали в ячейку вискозиметра и термостатировали в течение 30 мин. Вязкостно-температурные зависимости для всех модельных нефтяных систем были получены в результате непрерывной регистрации динамической вязкости образца при вращении шпинделя (тип шпинделя L3) вискозиметра с постоянной скоростью 6 об·мин<sup>-1</sup>,

\* Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Науч. мир, 2007. С. 279–284.

при этом температура образца в ячейке вискозиметра равномерно снижалась от 150 до 90°C со скоростью 2–3 град·мин<sup>-1</sup>.

Стабильность полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении определяли по методике, приближенной к ГОСТ EN 13399–2013.\* Отличие от методики по ГОСТ EN 13399–2013 состоит во времени выдерживания образца при 180°C. Так как образцы полностью расслаиваются при высокотемпературном хранении в течение 24 ч, то нет необходимости выдерживать их 72 ч. Приготовленные образцы (≈200 г) разливали в алюминиевые трубки диаметром 50 мм и высотой 130 мм и выдерживали в печи при 180°C (±2–3°C) в течение 24 ч в вертикальном положении. По истечении времени образцы извлекали из печи и после охлаждения до комнатной температуры делили по высоте на 3 равные части. Для дальнейшего исследования использовали только верхние и нижние слои. Степень сегрегации ( $R_d$ ) полимеров (полимеробогащенной фазы) и асфальтенов (асфальтенообогащенной фазы) рассчитывали по формуле

$$R_d = \left| \frac{P1 - P2}{(P1 + P2)/2} \right| \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $P1$  и  $P2$  — переменные параметры, которые характеризуют состав или какое-либо свойство верхнего и нижнего слоев: в качестве  $P1$  и  $P2$  может быть содержание полимер- или асфальтенообогащенной фазы в верхнем слое и нижнем слое соответственно. В случае полимерно-битумных вяжущих, полученных на основе товарных битумов, в качестве  $P1$  и  $P2$  могут быть температуры размягчения верхнего и нижнего слоев соответственно.

Содержание полимер- и асфальтенообогащенных фаз в слоях определяли следующим образом. Навеску полимерно-битумного вяжущего (до 1.5 г) заливали н-гексаном в массовом соотношении навеска:растворитель 1:40 и оставляли при комнатной температуре в темном месте на 12 ч. Далее смесь фильтровали через бумажный фильтр, остаток на фильтре промывали избытком н-гексана до полного обесцвечивания элюата. Затем подсушенный остаток на фильтре промывали избытком бензола также до прозрачности растворителя. Асфальтенообогащенную фазу получали после отгонки бензола, а полимеробогащенную фазу — в виде остатка на фильтре. Стабильные при хранении полимерно-битумные вяжущие характеризуются сте-

пенью сегрегации полимер- и асфальтенообогащенных фаз ближе к 0%, полное расслаивание смесей наблюдается при степени сегрегации 200%.

Степень сегрегации г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении была оценена также с использованием метода калориметрии. Содержание г-ЛПЭНП в верхнем и нижнем слоях оценивали по энтальпии кристаллизации по формуле

$$\omega_n = \frac{\Delta H_{\text{ПБВ}}}{\Delta H_{\text{г-ЛПЭНП}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $\omega_n$  — содержание г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих (мас%),  $\Delta H_{\text{ПБВ}}$  — энтальпия кристаллизации г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих (Дж·г<sup>-1</sup>),  $\Delta H_{\text{г-ЛПЭНП}}$  — энтальпия кристаллизации г-ЛПЭНП (Дж·г<sup>-1</sup>).

### Обсуждение результатов

Согласно данным калориметрии, г-ЛПЭНП представляет собой поликристаллический образец: на кривых теплового потока нагревания и охлаждения фиксируются достаточно широкие (в температурном интервале 80–135°C) эндотермический и экзотермический эффекты с максимумами температур плавления  $T_{\text{пл}} = 110.6$  и 127.1°C и кристаллизации  $T_{\text{кр}} = 111.3$  и 99.5°C соответственно (рис. 1), свидетельствующие о присутствии в г-ЛПЭНП кристаллитов с различными температурами плавления и кристаллизации. Степень кристалличности  $\chi_k$ , рассчитанная по энтальпии кристаллизации, составляет 31.6%.

Установлено, что г-ЛПЭНП в среде модельного битума ограниченно набухает (табл. 3). В модельных битумах, содержащих смолисто-асфальтеновые компоненты (МБ2–МБ6), степень набухания поли-

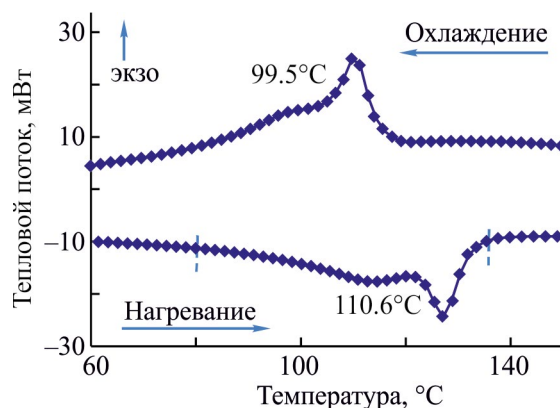


Рис. 1. Кривые теплового потока вторичного линейного полиэтилена низкой плотности.

\* ГОСТ EN 13399–2013. Битумы и битуминозные вяжущие. Определение стабильности модифицированных битумов при хранении.

Таблица 3

Сорбционные свойства вторичного линейного полиэтилена низкой плотности по отношению к компонентам модельных битумов

Образец	Степень набухания	
	по методике [15] $\alpha_{н1}$	по методике авторов настоящей работы $\alpha_{н2}$
МБ1 + г-ЛПЭНП	2.2	2.3
МБ2 + г-ЛПЭНП	2.6	0.4
МБ3 + г-ЛПЭНП	2.8	1.2
МБ4 + г-ЛПЭНП	3.8	0.5
МБ5 + г-ЛПЭНП	3.8	0.5
МБ6 + г-ЛПЭНП	3.8	0.2

Примечание. Модельные битумы (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности (г-ЛПЭНП): МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

этилена выше ( $\alpha_{н1} = 2.6-3.8$ ) по сравнению с МБ1, не содержащим смолисто-асфальтеновых компонентов ( $\alpha_{н1} = 2.2$ ). Отметим также, что в модельных битумах с асфальтенами (МБ4–МБ6) степень набухания г-ЛПЭНП значительно выше по сравнению с модельными битумами, содержащими смолы (МБ2, МБ3), и что концентрация смолисто-асфальтеновых компонентов практически не влияет на степень набухания. Следует отметить, что повышенные значения  $\alpha_{н1}$  в модельных битумах, содержащих смолисто-асфальтеновые компоненты, могут являться следствием как объемного поглощения смолисто-асфальтеновых компонентов (набухания), так и их адсорбции на поверхности г-ЛПЭНП.

Несколько иная картина наблюдается при оценке степени набухания  $\alpha_{н2}$  г-ЛПЭНП (табл. 3). Степень набухания полиэтилена, находившегося в масле в течение 24 ч ( $\alpha_{н2} = 2.3$ ), практически такая же, как и для полиэтилена, находившегося в масле при температуре 150°C в течение 6 ч ( $\alpha_{н1} = 2.2$ ). Степень набухания г-ЛПЭНП, находившегося в модельном битуме, содержащем смолисто-асфальтеновые компоненты, в течение 24 ч и отмытого растворителями, существенно ниже ( $\alpha_{н2} = 0.4-1.2$ ) по сравнению со степенью набухания г-ЛПЭНП, извлеченного из модельных битумов соответствующего состава, определенной по методике [15] ( $\alpha_{н1} = 2.6-3.8$ ). Более низкие значения степени набухания  $\alpha_{н2}$  могут быть обусловлены двумя причинами.

1. Смолисто-асфальтеновые компоненты не поглощаются полиэтиленом, а адсорбируются на нем, таким образом препятствуя поглощению компонентов масла и других компонентов модельного битума. При отмывании г-ЛПЭНП растворителями происходит смывание смолисто-асфальтеновых компонентов с поверхности полиэтилена, поэтому масса выделяемого полиэтилена незначительно отличается от массы исходного полимера. Можно предположить, что высокие значения степени набухания, определенные по методике [15], обусловлены не только поглощением масла в структуру полиэтилена, но и дополнительной адсорбцией смолисто-асфальтеновых компонентов на поверхности полиэтилена.

2. Смолисто-асфальтеновые компоненты достаточно хорошо поглощаются полиэтиленом, что не противоречит данным, полученным по стандартной методике. Однако выдерживание г-ЛПЭНП в модельном битуме в течение 1 сут ведет к частичному растворению полимера, что и приводит к снижению показателя степени набухания со временем (если сравнивать соответствующие показатели  $\alpha_{н1}$  и  $\alpha_{н2}$ , определенные через 6 и 24 ч соответственно).

Таким образом, оценка степени набухания г-ЛПЭНП, определенная по разным методикам, позволяет предположить два возможных варианта поведения г-ЛПЭНП в модельных битумах — адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов, затрудняющая в дальнейшем поглощение компонентов масла, или неограниченное набухание г-ЛПЭНП за счет поглощения масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов и растворение в среде модельного битума со временем. Поскольку г-ЛПЭНП относится к категории ограниченно набухающих, вероятно, полученные данные свидетельствуют в пользу адсорбции смолисто-асфальтеновых компонентов, затрудняющей в дальнейшем захват масляных компонентов.

Результаты анализа кривых теплового потока, полученных с использованием метода калориметрии, также свидетельствуют в пользу первого варианта.

Сравнительный анализ кривых теплового потока модельных смесей показал, что процесс нагревания описывается двумя эндотермическими эффектами в температурных интервалах 90–110 (далее — низкотемпературный интервал) и 110–120°C (далее — высокотемпературный интервал), что свидетельствует о присутствии как минимум двух типов кристаллитов г-ЛПЭНП в смесях, которые можно охарактеризовать, например, как кристаллиты с менее и более плотными упаковками или построенные из низко- и высокомолекулярных фрагментов соответственно. Выявлены также следующие закономерности:

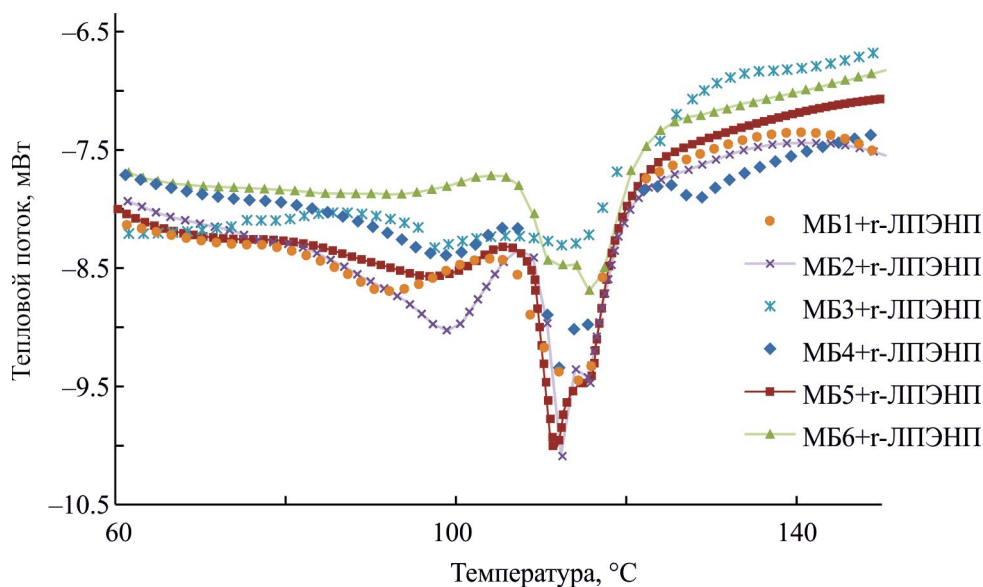


Рис. 2. Кривые теплового потока нагревания смесей модельных битумов (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности.

МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

— низкотемпературный эффект плавления для модельного вяжущего МБ1 + г-ЛПЭНП (на основе масла без добавления смолисто-асфальтеновых компонентов) смещен в сторону более низких температур по сравнению с соответствующим эффектом для других модельных битумов (с добавлением смолисто-асфальтеновых компонентов) (рис. 2), при этом интервал высокотемпературного плавления всех модельных битумов практически одинаковый;

— величины эндотермических эффектов (низко- и высокотемпературных) существенно ниже при повышенных концентрациях смол (35 мас%) и асфальтенов (20 мас%). По кривым теплового потока охлаждения рассчитана степень кристалличности ПЭ в модельных битумах (табл. 4). В среде чистого масла (МБ1 + г-ЛПЭНП) или с добавлением 5 мас% смол (МБ2 + г-ЛПЭНП) степень кристалличности г-ЛПЭНП составляет 22–23% (степень кристалличности г-ЛПЭНП 31.6%). При более высоких содержаниях смолисто-асфальтеновых компонентов степень кристалличности г-ЛПЭНП снижается до 14–18%.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что в среде чистого масла низкомолекулярные компоненты масла проникают в низкотемпературные кристаллиты и способствуют их набуханию без нарушения целостности, более плотные высокотемпературные кристаллиты остаются недоступными для компонентов масла. Именно поэтому на кривой теплового потока наблюдается смещение низкотемпе-

ратурного эффекта плавления в сторону более низких температур (смещение пика плавления с 97–99 до 92°C) и сохранение интервала плавления высокотемпературных кристаллитов. Если же в модельном битуме присутствуют смолисто-асфальтеновые компоненты, то их адсорбция на г-ЛПЭНП будет препятствовать проникновению компонентов масла внутрь как низко-, так и высокотемпературных кристаллитов г-ЛПЭНП, поэтому в этом случае заметных изменений температурных интервалов плавления происходить не должно, что мы и наблюдаем на кривых теплового потока нагревания образцов на основе МБ2–МБ6. Адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов на г-ЛПЭНП, а также увеличение плотности и вязкости модельного битума с увеличением в нем содержания смолисто-асфальтеновых компонентов приводят к снижению степени кристалличности (табл. 4), т. е. к частичной аморфизации г-ЛПЭНП.

Частичная аморфизация г-ЛПЭНП в присутствии смолисто-асфальтеновых компонентов подтверждается также данными вискозиметрии. Как было показано нами в работе [16], сравнительный анализ вязкостно-температурных кривых, полученных при низких скоростях сдвига, позволяет выявить особенности поведения надмолекулярных структур в нефтяных системах. В среде масла (МБ1) массовая кристаллизация г-ЛПЭНП и формирование пространственной структуры полиэтилена начинается при 109°C. При достижении этой температуры и дальнейшем ее по-

Таблица 4

Термические характеристики плавления вторичного линейного полиэтилена низкой плотности в среде модельных битумов и характеристики стабильности полимеробогащенной и асфальтенобогащенной фаз в модельных битумах

Образец	Температурный интервал/температура максимума, °С		Степень кристалличности $\chi_k$ , %	Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	Степень сегрегации асфальтенобогащенной фазы, %
	низкотемпературный эффект	высокотемпературный эффект			
Исходный г-ЛПЭНП	71.9–118.9/110.6	118.9–137.0/127.1	31.6	—	—
МБ1 + г-ЛПЭНП	78.8–104.0/92.4	104.0–125.5/114.1	22.9	43.9	—
МБ2 + г-ЛПЭНП	78.8–107.4/99.0	107.4–123.9/111.7	21.5	33.9	—
МБ3 + г-ЛПЭНП	85.6–107.3/99.0	107.3–128.9/114.0	14.6	35.7	—
МБ4 + г-ЛПЭНП	83.8–105.7/97.3	105.7–123.9/112.3	16.1	15.8	25.1
МБ5 + г-ЛПЭНП	81.4–105.7/97.2	105.7–123.9/112.0	18.0	144.9	172.2
МБ6 + г-ЛПЭНП	105.7–78.8/94.0	105.7–125.6/115.6	13.7	200.0	187.2

Примечание. Модельные битумы (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности (г-ЛПЭНП): МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

«—» — полимеробогащенная и асфальтенобогащенная фазы отсутствуют.

нижении вязкость резко увеличивается (рис. 3, а), что, по-видимому, свидетельствует о фазовом переходе системы МБ1 + г-ЛПЭНП из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние.

Системы, содержащие смолы (5 и 35 мас%), отличаются более высокими значениями вязкости в температурном интервале 110–140°С, чем системы, состоящие из МБ1. В присутствии смол образование кристаллитов и формирование пространственной структуры полимера начинается значительно раньше,

уже при 122–126°С, однако при дальнейшем понижении температуры вязкость смеси растет не так стремительно, как в случае чисто масляной среды. Сделано предположение, что смолы способствуют зарождению кристаллитов г-ЛПЭНП, но ингибируют их дальнейший рост и сцепление, т. е. препятствуют формированию пространственной структуры в полимерно-битумных вяжущих.

Несмотря на то что добавление 5 мас% асфальтенов в масло приводит к такому же повышению

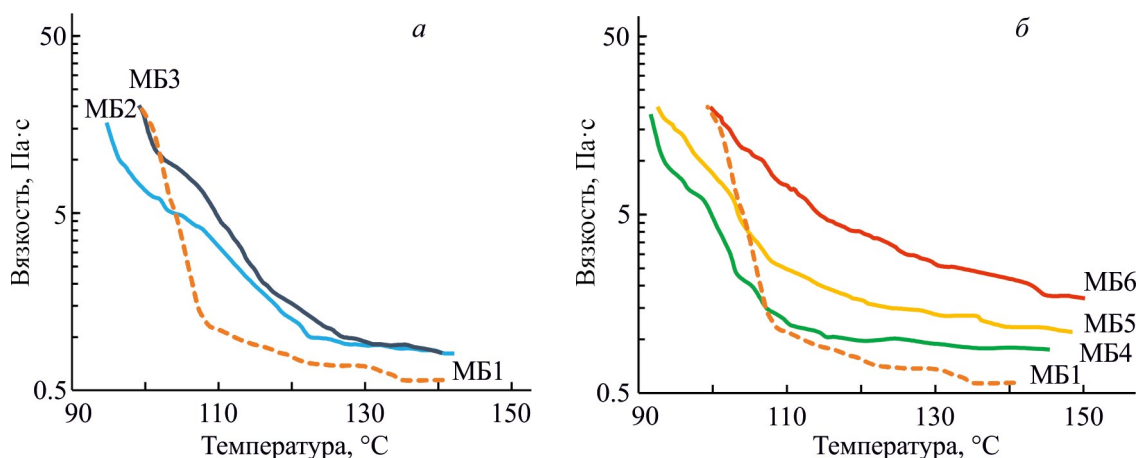


Рис. 3. Вязкостно-температурные зависимости (охлаждение) смесей модельных битумов (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности.

а) МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; б) МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.



вязкости в высокотемпературной области, что и при добавлении смол ( $\approx 900$  мПа·с), поведение полимера в среде МБ4 несколько отличается от поведения в средах МБ2 и МБ3. В среде МБ4 переход полимера из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние происходит при температуре примерно на  $14^\circ\text{C}$  ниже (практически при той же температуре, что и в среде чистого масла, при  $109^\circ\text{C}$ ), но скорость формирования сетки примерно такая же, как и в смесях со смолами. При более высоких концентрациях асфальтенов (10 и 25 мас%) вязкость смесей МБ5 и МБ6 заметно выше и во всем исследуемом температурном интервале практически линейно возрастает с понижением температуры. Отсутствие ярко выраженных переходов золь-гель в этих смесях, по-видимому, связано с присутствием асфальтеновых надмолекулярных структур, а также с высокой вязкостью этих модельных смесей, что мешает формированию пространственной полимерной сетки.

Таким образом, на основании данных по сорбционной активности и термическому поведению полимера в модельных битумах сделано предположение, что в среде масла г-ЛПЭНП ограничено набухает, причем набухание происходит в большей степени за счет низкомолекулярной части поликристаллического образца. При высокой концентрации смол, а также при добавлении асфальтенов происходит адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов на г-ЛПЭНП, что затрудняет проникновение битумных компонентов внутрь полимера, а также приводит к его частичной аморфизации в среде модельного битума.

При повышении содержания смол от 5 до 35 мас% (вяжущие на основе МБ2–МБ3) степень сегрегации практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии расслаивания при высокотемпературном хранении при таком составе полимерно-битумных вяжущих (табл. 4). Введение 5 мас% асфальтенов в состав модельного битума также не вызывает значительного изменения стабильности вяжущего при высокотемпературном хранении. Однако при увеличении содержания асфальтенов до 10 мас% происходит резкое увеличение степени сегрегации полимеробогащенной фазы с 16 до 145%. Одновременно с этим наблюдается процесс сегрегации асфальтенов, приводящий к росту их содержания в нижнем слое, — степень сегрегации полимер- и асфальтенообогащенных фаз увеличивается до 172%. При увеличении содержания асфальтенов до 20 мас% наблюдается полное расслаивание полимерно-битумного вяжущего с повышением степени сегрегации полимеробогащенной фазы до 200% и практически

полным осаждением асфальтенов (степень сегрегации асфальтенообогащенной фазы 187%).

Таким образом, показано, что основным дестабилизирующим компонентом в модельных битумах являются асфальтены. Определена их критическая концентрация: резкое расслоение полимеробогащенной фазы происходит при увеличении содержания асфальтенов от 5 до 10 мас%. Количественно установлено, что в полимерно-битумных вяжущих наряду с процессами сегрегации полимеробогащенной фазы происходит сегрегация асфальтенообогащенной фазы.

Перераспределение полимер- и асфальтенообогащенных фаз при высокотемпературном хранении зафиксировано и в полимерно-битумных вяжущих на основе товарных битумов БНК 40/180 (ПБВ1) и БНД 60/90 (ПБВ2). Битумы, использованные для получения полимерно-битумных вяжущих, существенно различаются по компонентному составу и соответственно по индексу коллоидной нестабильности  $I_c$  (табл. 2). Битум БНК 40/180 содержит больше ароматических углеводородов и смол, меньше парафиновых углеводородов и асфальтенов и характеризуется большей коллоидной стабильностью. В обоих образцах содержание асфальтенов выше критического значения, установленного для модельных битумов (5 мас%).

В ПБВ1 и ПБВ2 при высокотемпературном хранении наблюдается сегрегация как полимер-, так и асфальтенообогащенной фазы (табл. 5). Степень сегрегации полимеробогащенной фазы в обоих полимерно-битумных вяжущих примерно одинакова и составляет 180–190%, что свидетельствует о практически полной сегрегации полимеробогащенной фазы, а также о том, что всплывание (обратная седиментация) г-ЛПЭНП практически не зависит от состава битума.

Степень сегрегации фазы асфальтенов ПБВ1 равна 88%, для ПБВ2 — 170%. Почти в 2 раза меньшая сегрегация асфальтенов в ПБВ1 при высокотемпературном хранении обусловлена либо более низким содержанием асфальтенов, либо составом дисперсионной среды битума — повышенным содержанием смол и ароматических углеводородов (т. е. более низким индексом коллоидной неустойчивости). Полученный результат, возможно, свидетельствует о том, что степень сегрегации асфальтеновой фазы зависит от состава битума.

Рассчитанная по данным калориметрии степень сегрегации г-ЛПЭНП (табл. 6) достаточно хорошо соответствует данным, рассчитанным весовым методом (табл. 5), и также свидетельствует о полной сегрегации полимерной фазы в ПБВ1 и ПБВ2.

Таблица 5

Степень сегрегации полимеробогащенной и асфальтенобогащенной фаз в полимерно-битумных вяжущих на основе товарных битумов

Параметр	Полимерно-битумное вяжущее 1		Полимерно-битумное вяжущее 2	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Температура размягчения исходных полимерно-битумных вяжущих, °С	104		99	
Температура размягчения, °С	112	62	111	94
Степень сегрегации по температуре размягчения, %	58		16	
Содержание полимера, мас%	12.8	0.3	12.2	0.7
Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	190		178	
Содержание асфальтенов, мас%	5.4	13.9	2.4	29.3
Степень сегрегации асфальтенобогащенной фазы, %	88		170	

При сравнении ПБВ1 и ПБВ2 по высокотемпературной устойчивости к сегрегации установлено, что ПБВ2 является более нестабильным — наблюдается практически полное расслоение как по полимеробогащенной, так и по асфальтенобогащенной фазе. Однако при оценке стабильности полимерно-битумных вяжущих по температурам размягчения верхнего и нижнего слоев наблюдается несколько иная картина — более нестабильным предстает ПБВ1. Степень сегрегации, рассчитанная по температуре размягчения (табл. 5), ПБВ1 составляет 58%, ПБВ2 — всего 16%. При этом температуры размягчения верхних слоев исследуемых полимерно-битумных вяжущих, несмотря на разный состав битумов, примерно одинаковы и составляют 111–112°С. По-видимому, высокая температура размягчения верхних слоев определяется в большей степени высоким содержанием

полимерной фазы в них. Температуры размягчения нижних слоев существенно отличаются от температуры размягчения верхних слоев и друг от друга (62 и 94°С для ПБВ1 и ПБВ2 соответственно). С учетом результатов, полученных выше, сделано предположение, что более высокая температура размягчения нижнего слоя ПБВ2 определяется высоким содержанием асфальтенов в нем, а не более равномерным распределением полимерной фазы, как это можно было бы предположить, не зная об одновременной разнонаправленной сегрегации полимера и асфальтенов в полимерно-битумных вяжущих.

Таким образом, рекомендованные в ГОСТ EN 13399–2013 параметры контроля стабильности полимерно-битумных вяжущих по температуре размягчения не отражают истинные изменения в составе битумных вяжущих, модифицированных

Таблица 6

Термические характеристики вторичного линейного полиэтилена низкой плотности в верхнем и нижнем слоях полимерно-битумных вяжущих при охлаждении

Параметр	Полимерно-битумное вяжущее 1		Полимерно-битумное вяжущее 2	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Температура начала кристаллизации, °С	107.9	—	106.5	—
Температура кристаллизации, °С:				
высокотемпературный эффект	100.3	—	100.5	—
низкотемпературный эффект	89.3	—	89.7	—
Энтальпия кристаллизации $\Delta H_{\text{ПБВ}}$ , Дж·г <sup>-1</sup>	-12.4	0	-13.8	0
Содержание полимера $\omega_{\text{п}}$ , %	13.4	0	14.9	0
Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	200		200	

Примечание. «—» — отсутствие каких-либо эффектов на кривых теплового потока.

полимером, при высокотемпературном хранении. При высокотемпературном хранении полимерно-битумных вяжущих наряду с полной сегрегацией полимерной фазы происходит также сегрегация фазы асфальтенов, выражающаяся в концентрировании асфальтенов в нижнем слое полимерно-битумных вяжущих. Поскольку и полимер- и асфальтенообогащенные фазы однонаправлено влияют на температуру размягчения битума, определение высокотемпературной стабильности полимерно-битумных вяжущих по температуре размягчения верхнего и нижнего слоев может привести к некорректным данным и ошибочным предположениям о его стабильности.

### Выводы

При исследовании полимерно-битумных вяжущих на основе модельных и товарных битумов разработан новый подход к оценке совместимости вторичного полиэтилена с битумом, предусматривающий расчет степени набухания по изменению массы полимера, выделенного непосредственно из полимерно-битумного вяжущего. Степень совместимости вторичного полиэтилена с битумом оценена также с использованием методов калориметрии и вискозиметрии.

Смолисто-асфальтеновые компоненты адсорбируются на поверхности полиэтилена, препятствуя проникновению низкомолекулярных углеводородов внутрь полимера в прежнем объеме, что приводит к снижению степени его набухания. Доказано, что асфальтены являются основным дестабилизирующим компонентом полимерно-битумных вяжущих, определен критический интервал концентраций асфальтенов (5–10 мас%), при котором происходит практически полное расслоение полимерно-битумных вяжущих независимо от состава битума при высокотемпературном хранении с сегрегацией не только полимерной, но и асфальтеновой фаз.

Оценка стабильности полимерно-битумных вяжущих по показателям, рекомендованным в ГОСТ, а именно температуре размягчения, дает некорректные результаты. Одновременная разнонаправленная сегрегация полимерной и асфальтеновой фаз, которая происходит при высокотемпературном хранении, будет приводить к полному расслоению полимерно-битумных вяжущих, при том что верхняя часть, обогащенная полиэтиленом, и нижняя часть, обогащенная асфальтенами, будут иметь сравнимые температуры размягчения, на основании чего могут быть сделаны неверные выводы о стабильности полимерно-битумных вяжущих.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Г. Р. Фазылзянова и Е. С. Охотникова — разработка методики исследования и проведение исследования, написание статьи; Е. Е. Барская — обработка реологических данных; Ю. М. Ганеева — исследования методом калориметрии; Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова — участие в обсуждении результатов.

### Информация об авторах

*Фазылзянова Гульнур Рафисовна*  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9799-5061>  
*Охотникова Екатерина Сергеевна*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>  
*Барская Екатерина Евгеньевна*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>  
*Ганеева Юлия Муратовна*, д.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>  
*Юсупова Татьяна Николаевна*, д.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

### Список литературы

- [1] *Barco Carrion A. J., Subhy A., Izquierdo Rodriguez M. A., Lo Presti D.* Optimization of liquid rubber modified bitumen for road pavements and roofing applications // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 249. ID 118630. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118630>
- [2] *Rossi D., Filippi S., Merusi F., Giuliani F., Polacco G.* Internal structure of bitumen/polymer/wax ternary mixtures for warm mix asphalts // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. N 6. P. 3341–3354. <https://doi.org/10.1002/app.39057>
- [3] *Polacco G., Filippi S., Giuliani F., Stastna G.* A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 224. P. 72–112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
- [4] *Lu X., Isacsson U.* Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens // *Mater. Struct.* 1997. V. 30. P. 618–626. <https://doi.org/10.1007/BF02486904>
- [5] *Perez-Lepe A., Martinez-Boza F. J., Attane P., Gallegos C.* Destabilization mechanism of

- polyethylene-modified bitumen // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. N 1. P. 260–267.  
<https://doi.org/10.1002/app.23091>
- [6] *Enfrin M., Giustozzi F.* Recent advances in the construction of sustainable asphalt roads with recycled plastic // *Polym. Int.* 2022. V. 71. N 12. P. 1376–1383.  
<https://doi.org/10.1002/pi.6405>
- [7] *Alnadish A. M., Katman H. Y. B., Ibrahim M. R., Gamil Y., Mashaan N. S.* A bibliometric analysis and review on the performance of polymer-modified bitumen // *Front. Mater.* 2023. V. 10. ID 1255830.  
<https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1225830>
- [8] *Okhotnikova E. S., Ganeeva Yu. M., Frolov I. N., Yusupova T. N., Fazylzyanova G. R.* Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 316. ID 126118.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126118>
- [9] *Zhu J., Balieu R., Wang H.* The use of solubility parameters and free energy theory for phase behaviour of polymer-modified bitumen: A review // *Road Mater. Pavement Des.* 2021. V. 22. N 4. P. 757–778.  
<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1645725>
- [10] *Zhu J., Lu X., Balieu R., Kringos N.* Modelling and numerical simulation of phase separation in polymer modified bitumen by phase-field method // *Mater. Des.* 2016. V. 107. P. 322–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.041>
- [11] *Hajikarimi P., Hosseini A. S., Fini E. H.* Evaluation of the compatibility of waste plastics and bitumen using micromechanical modeling // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 317. ID 126107.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126107>
- [12] *Liu Z., Xuan M., Zhao Z., Cong Yu., Liao K.* A study of the compatibility between asphalt and SBS // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. N 7–8. P. 1317–1325.  
<https://doi.org/10.1081/LFT-120018176>
- [13] *Wieser M., Schaur A., Unterberger S. H.* Polymer-bitumen interaction: A correlation study with six different bitumens to investigate the influence of SARA fractions on the phase stability, swelling, and thermo-rheological properties of SBS-PmB // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 14. N 5. ID 1273.  
<https://doi.org/10.3390/ma14051273>
- [14] *Wang T., Yi T., Yuzhen Z.* The compatibility of SBS-modified asphalt // *Pet. Sci. Technol.* 2010. V. 28. N 7. P. 764–772.  
<https://doi.org/10.1080/10916460902937026>
- [15] *Шачнева Е. Ю.* Расчет степени набухания высокомолекулярного соединения // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* 2017. № 1 (109). С. 28–30. EDN: 27713779. <https://elibrary.ru/xilzdt>
- [16] *Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N.* Rheological behavior of crude oil and its dependence on the composition and chemical structure of oil components // *Pet. Sci. Technol.* 2023. V. 41. N 2. P. 159–175.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2059083>
-