

УДК 541(64+183)

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В СМЕСИ С МАСЛОМ

© 2022 г. Г. Р. Фазылзянова^{*a*,*}, Е. С. Охотникова^{*a*}, Ю. М. Ганеева^{*a*}, Т. Н. Юсупова^{*a*}, И. Н. Фролов^{*b*}, Ю. Л. Карабут^{*a*}

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанский научный центр Российской академии наук 420088 Казань, Арбузова, 8, Россия ^bОбщество с ограниченной ответственностью "ТЭПС" 420095 Казань, ул. Восстания, 100, Россия *e-mail: gul.fazilzyanova@yandex.ru Поступила в редакцию 24.03.2022 г. После доработки 11.08.2022 г. Принята к публикации 25.08.2022 г.

Методами калориметрии, вискозиметрии, ИК-спектроскопии и массового анализа исследованы сорбционные свойства вторичных полиэтиленов и термическое поведение смесей вторичных полиэтиленов различных типов (полиэтилен низкой и высокой плотности) с минеральным маслом, используемым в качестве упрощенной модели битума. Установлено влияние типа и структуры вторичного полиэтилена на его сорбционные свойства, а также термическое и реологическое поведение смесей масло—вторичный полиэтилен. Выявлено, что сорбционные свойства вторичного полиэтилена в смеси с маслом определяются содержанием в полимере аморфной фазы, а способность кристаллической фазы восстанавливать в смеси свою структуру – разветвленностью полимера. Наиболее прочная полимерная сетка формируется в смесях масло—линейный полиэтилен низкой плотности, который имеет наибольшую среди всех типов вторичных полиэтиленов способность сорбировать углеводороды масел и при сорбции масла полностью не аморфизируется.

DOI: 10.31857/S2308112022700201

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместное использование полимерных материалов, которые не подвергаются разложению и коррозии, приводит к существенному загрязнению окружающей среды полимерными отходами. В настоящее время только около 6-7% отработанных полимеров собирается и перерабатывается повторно [1]. При этом вторичные полимеры далеко не всегда обладают всеми исходными свойствами, так как в процессе рециклинга происходит изменение их химической структуры. В большинстве случаев у вторичных полимеров механические и поверхностные свойства гораздо хуже, чем у первичных аналогов. Одним из способов утилизации полимерных отходов можно назвать их применение в качестве модификаторов битумных вяжущих. Целью введения полимерных модификаторов, таких как стирол-бутадиен-стирол (СБС), этиленвинилацетат (ЭВА), этиленметилакрилат (ЭМА), полиэтилен, полипропилен, полихлоропрен, является создание в битумном вяжущем полимерной сетки (каркаса), что способствует значительному изменению механических и реологических свойств битума [2, 3]. В работах [4-10] показано, что модификация

битумного вяжущего полимерами улучшает его пластичность, теплостойкость, сопротивление к остаточной деформации, клееобразование, а также термическое растрескивание и усталостное разрушение.

Модифицирующее действие полимеров по отношению к битумному вяжущему обусловлено способностью полимера набухать в битумных компонентах, главным образом в маслах [11]. Неограниченное набухание полимера в органических жидкостях приводит к его полному растворению, а ограниченное набухание – к образованию ЛВVX сосуществующих фаз: раствора полимера в органической жидкости и раствора органической жидкости в полимере (пластифицированный полимер) [12]. При описании фазового состава битумных вяжущих принято использовать следующие обозначения [13]: полимеробогащенная фаза (ПОФ) и асфальтен-обогащенная фаза (АОФ). Первая содержит полимер и сорбированные им углеводородные компоненты, а во второй фазе концентрируются несорбируемые полимером высокомолекулярные компоненты (в основном асфальтены). Количество ПОФ превышает количество введенного полимера в 4-



Рис. 1. Образцы вторичных полиэтиленов *г*-ПЭВП (а), *г*-линейный ПЭНП (б) и *г*-ПЭНП (в).

10 раз. В отличие от полимера, ПОФ имеет более низкие кристалличность и температуру плавления и более широкий диапазон плавления [14, 15].

В работах [16—18] детально изучено термическое поведение и фазовый состав смесей ПЭ с индивидуальными углеводородами, построены фазовые диаграммы смесей, позволяющие определить концентрационный интервал гелеобразования. Данные по термическому поведению и фазовому составу полиэтиленов в более сложных системах, среди которых битумы или битумные компоненты, ограничиваются отдельными работами [3, 4, 14, 19, 20].

Ранее [3] при изучении возможности применения вторичных ПЭ в качестве модификаторов битумных вяжущих были установлены различия в термическом и реологическом поведении битумных вяжущих, модифицированных вторичными ПЭ различного типа. Однако для таких сложных систем, как битум, невозможно охарактеризовать фазовый состав полимера в модифицированном продукте, что существенно ограничивает возможности направленного регулирования свойств продукта.

Настоящая работа призвана установить ключевые параметры структуры вторичных ПЭ различных типов — полиэтилен низкой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и их смесей с минеральным маслом, определяющие возможность использования указанных полимеров в качестве модификаторов битумных вяжущих. В работе исследовано влияние типа вторичного ПЭ на его сорбционные свойства, термическое поведение смесей масло-вторичный ПЭ и на способность вторичного ПЭ формировать пространственную полимерную сетку в масле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смесей масло-вторичный ПЭ взяли три образца вторичного ПЭ (*r*-ПЭ), предоставленных ООО "ТЭПС" (рис. 1). Согласно технической документации и проведенным ранее исследованиям [3, 21], образцы содержат преимущественно ПЭВП, линейный ПЭНП и ПЭНП (далее обозначены как *r*-ПЭВП, *r*-линейный ПЭНП и *r*-ПЭНП соответственно). Плотность и показатель текучести расплава *r*-ПЭ приведены в табл. 1.

Моделью битума служило минеральное масло марки "И-40А" с плотностью 921 кг/м³ по ГОСТ 3900-85 (ASTM D1298). Содержание насыщенных и ароматических углеводородов в масле, определенное по методике Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти [22], составляло 45 и 55 мас. % соответственно. По плотности и соотношению парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов выбранное масло подобно масляным компонентам битума марки "БНК40/180" (ООО "Производственное объединение Киришинефтеоргсинтез"), использованного в работе [3] для приготовления полимерно-битумных вяжущих.

Смеси масло—r-ПЭ готовили в статических (без перемешивания) и динамических (при перемешивании) условиях. Содержание r-ПЭ в смесях 7 мас. % — это минимальная концентрация, при которой в полимерно-битумном вяжущем формируется пространственная полимерная сет-

Образец	ρ, г/см ³	ПТР при 180°С, г/10 мин	$T_{\rm h. \kappa p}, ^{\circ}{\rm C}$	$T_{\kappa p}$, °C	$-\Delta H$, Дж/г	$\alpha_c^*, \%$	Разветвленность, СН ₃ /1000С
<i>г</i> -ПЭВП	0.959	0.36	121.8	116.9	185.1	63.2/54	2.2
<i>г</i> -линейный ПЭНП	0.937	1.77	117.9	111.6	92.6	31.6/33	14.9
<i>г</i> -ПЭНП	0.915	2.34	114.7	97.2	76.0	25.9/31	42.7

Таблица 1. Характеристики вторичных полиэтиленов

*Данные ДСК – числитель, ИК-спектроскопии – знаменатель.

ка [9]. При приготовлении смесей в статических условиях образцы *r*-ПЭ заливали маслом и выдерживали в течение 6 ч при температуре 150°С до равновесного состояния. При приготовлении смесей в динамических условиях (параметры выбрали на основе технологического протокола получения битумных вяжущих на ООО "ТЭПС") *r*-ПЭ диспергировали в масле путем механического перемешивания с помощью верхнеприводной мешалки при температуре 150°С и скорости сдвига 1000 об/мин в течение 90 мин.

Методики исследования

Плотность *г*-ПЭ измеряли по ГОСТ 15139-69 (ASTM D792), показатель текучести расплавов (ПТР) – по ГОСТ 11645-73 (ASTM D1238). Степень кристалличности и разветвленность r-ПЭ определяли методом ИК-спектроскопии в режиме поглощения с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением 32 сканирования в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре "Nicolet iS5". Исследуемые образцы r-ПЭ представляли собой пластины различной толщины, приготовленные в гидравлической пресс-форме. При нахождении разветвленности толщина пластины составляла 0.2 мм, при определении кристалличности – 0.4 мм. Кристалличность полимеров α (%) рассчитывали по полосе 1897 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям групп CH₂ кристаллической фазы ПЭ, разветвленность (количество групп СН₃ на 1000 атомов С) – по полосе 1378 см⁻¹, отвечающей деформационным колебаниям групп СН₃.

Сорбционные свойства *r*-ПЭ по отношению к маслам изучали массовым методом. Из охлажденных до комнатной температуры смесей посредством фильтрования через бумажный фильтр отделяли масляную часть. Остаток на фильтре промывали гексаном с целью удаления масла, оставшегося на поверхности полимерной матрицы; промывание продолжали до тех пор, пока растворитель не становился прозрачным. Отмытый осадок высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Количество сорбированных компонентов рассчитывали по формуле

$$\alpha_{\rm H} = \frac{m - m_0}{m_0},\tag{1}$$

где m — масса полимера, выделенного из смеси; m_0 — масса полимера, использованного для приготовления смеси.

Структурно-групповой состав исходного масла и масляной фазы смесей устанавливали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре "Tensor 27" фирмы "Bruker" (Германия) в режиме пропускания в

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А

диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образец имел вид тонкой пленки между двумя плоскопараллельными пластинками из KBr. Спектры обрабатывали в программе OPUS 7/2012; базовая линия для группы полос в области 2000–400 см⁻¹ была общей, спектр нормировали по полосе 1470 см⁻¹.

Термическое поведение *r*-ПЭ и смесей масло*г*-ПЭ изучали на калориметре С-80 фирмы "SETARAM". Для *г*-ПЭ рассчитывали содержание кристаллической фазы. В расчетах в качестве теплоты плавления полностью закристаллизованного ПЭ использовали справочное значение – 293 Дж/г [12]. При исследовании термического поведения исходных образцов *г*-ПЭ масса образца составляла 200 мг, смесей масло-*r*-ПЭ – 3000 мг. Термический анализ осуществляли по следующему алгоритму. Образцы нагревали до 200°С со скоростью 1 град/мин, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 град/мин. Кривые теплового потока регистрировали в цикле охлажления. Калибровку прибора по тепловому эффекту выполняли по Джоуль-эффекту, корректировку температуры - по температуре плавления чистого индия. Каждый эксперимент повторяли 2-3 раза. Погрешность измерений по температуре составила ±0.2°С, по тепловому эффекту – 4%.

Вязкостно-температурные зависимости определяли только для смесей масло—*r*-ПЭ, полученных в динамическом режиме. Эксперименты проводили на ротационном вискозиметре "SMART-L" фирмы "Fungilab". Смеси объемом порядка 50 мл нагревали до температуры 150°С, выдерживали при данной температуре в течение 1 ч, а затем, охлаждали со скоростью 2–3 град/мин. Значения динамической вязкости регистрировали в цикле охлаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства и структура вторичных полиэтиленов

На рис. 1 видно, что исследованные образцы *r*-ПЭ отличаются по внешнему виду. Так, *r*-ПЭВП имеет вид гранул, *r*-линейный ПЭНП и *r*-ПЭНП вид неоднородной крошки. Плотность р образцов *r*-ПЭ находится в пределах от 0.915 до 0.959 г/см³, значения ПТР — от 0.36 до 2.34 г/10 мин (см. табл. 1). Плотность понижается, а ПТР увеличивается в ряду *r*-ПЭВП—*r*-линейный ПЭНП *r*-ПЭНП.

Образцы *r*-ПЭ исследованы методом калориметрии. На рис. 2 приведены кривые теплового потока *r*-ПЭ в цикле охлаждения. Для *r*-ПЭВП регистрируется один экзотермический эффект высокой интенсивности, температура начала кристаллизации $T_{\text{н.кр}} = 122^{\circ}$ С. Кристаллизация *r*-линейного ПЭНП и *r*-ПЭНП начинается при

том 64 № 6 2022



Рис. 2. Кривые теплового потока вторичных полиэтиленов *r*-ПЭВП (*1*), *r*-линейный ПЭНП (*2*) и *r*-ПЭНП (*3*).

температуре 118 и 115°С соответственно. Для *г*-ПЭВП и *г*-линейного ПЭНП температура начала кристаллизации близка к температуре максимума экзотермического эффекта, их разница не превышает 6°С. Для *г*-ПЭНП температура начала кристаллизации существенно (на 17°С) удалена от температуры экстремума (рис. 2). Кроме того, *г*-линейный ПЭНП имеет низкотемпературное плечо (84–110°С), а *г*-ПЭНП – высокотемпературное (104–115°С). Также *г*-линейный ПЭНП и *г*-ПЭНП являются механической смесью ПЭ различных типов с преимущественным содержанием линейного ПЭНП или ПЭНП соответственно [3]. Следовательно, наличие низко- и высокотемпературного плеча обусловлено, скорее всего, присутствием некоторого количества ПЭНП в образце *г*-линейный ПЭНП и линейного ПЭНП в образце *r*-ПЭНП. Энтальпия кристаллизации *г*-ПЭВП, *г*-линейного ПЭНП и *г*-ПЭНП составляет 185, 93 и 76 Дж/г соответственно (см. табл. 1). Степень кристалличности для *r*-линейного ПЭНП и *г*-ПЭНП имеет близкие значения (32 и 26%), а для *r*-ПЭВП она в 2 раза выше (63%).

По данным ИК-спектроскопии кристалличность образцов составляет от 31 до 54% (табл. 1), что примерно соответствует данным калориметрии. Разветвленность, а именно количество групп СН₃ на 1000 атомов С, для *r*-ПЭВП равна 2, для *r*-линейного ПЭНП – 15, а для *r*-ПЭНП – 43.

Таким образом, исследование *r*-ПЭ выявило существенные различия в их термических свойствах (температуре начала кристаллизации и энтальпии кристаллизации) и структурных параметрах (кристалличности и разветвленности). Температура начала кристаллизации уменьшается, а разветвленность увеличивается в ряду *r*-ПЭВП–*r*-линейный ПЭНП–*r*-ПЭНП. Кристалличность

у *г*-ПЭВП практически в 2 раза выше, чем у *г*-линейного ПЭНП и *г*-ПЭНП.

Сорбционные свойства вторичных полиэтиленов в статических условиях

При охлаждении смесей масло-*r*-ПЭ от 150°С до комнатной температуры смеси переходят из гомогенного состояния в двухфазное – фазу масла и фазу полимера, содержащую часть масла, или ПОФ. Масло, содержащееся в ПОФ, может быть как в растворенном состоянии, так и в виде отдельной фазы в порах полимера. В процессе фазового распада смесей, полученных в статических условиях, ПОФ осаждается.

Качественно изменение состава отлелившейся масляной фазы охарактеризовано методом ИКспектроскопии. На ИК-спектрах образцов отделившегося и исходного масла (рис. 3) в области 400-2000 см⁻¹ присутствуют группы полос с частотами 1600, 1460, 1380 и 720 см⁻¹, соответствующие скелетным колебаниям ароматических связей С=С, антисимметричным и симметричным деформационным колебаниям метильной группы, маятниковым колебаниям метиленовой группы [23]. Существенное увеличение интенсивности полос, отвечающих колебаниям метиленовой (720 см⁻¹) и метильной (1378 см⁻¹) групп, свидетельствует о частичном растворении молекул *г*-ПЭ в масле. Увеличение интенсивности полос при частоте 1600 см⁻¹ указывает на протекание процессов ароматизации при выдерживании масла при высокой температуре.

В табл. 2 приведены значения равновесной степени набухания $\alpha_{\rm Ho}$ *r*-ПЭ в масле при комнатной температуре, а также количество масла, сорбированного *r*-ПЭ после его выдерживания при температуре 150°С в статических и динамических условиях и последующего охлаждения, а_н. Величина α, равна экспериментально измеренной степени набухания и характеризует суммарное количество масла, находящегося в ПОФ. При набухании при комнатной температуре масса полимера практически не изменяется, степень набухания не превышает 6%. Масса ПОФ, выделенной из смесей, охлажденных до комнатной температуры, сушественно выше массы введенного полимера (табл. 2). Следовательно, в процессе кристаллизации полимер сорбирует значительное количество масляных компонентов. Для *г*-линейного ПЭНП и *г*-ПЭНП величина α_н в 1.5 раза выше, чем для *г*-ПЭВП. Таким образом, чем выше степень кристалличности *r*-ПЭ, тем меньше его способность сорбировать молекулы масла. Данные табл. 2 подтверждают, что в процессе кристаллизации (охлаждения) масляные компоненты выделяются в виде мелких капель, которые оказываются диспергированными в аморфных



Рис. 3. ИК-спектр исходного масла (1) и масла, выделенного из смесей масло-*r*-ПЭ (2-4). 2 – *r*-ПЭВП, 3 – *r*-ЛПЭНП, 4 – *r*-ПЭНП.

областях ПЭ. Это хорошо согласуется с выводом, сделанным в работе [16], о том, что углеводороды сорбируются, главным образом, аморфной фазой ПЭ.

Изменение структуры г-ПЭ в процессе сорбции масляных компонентов было зафиксировано также методом калориметрии по изменению формы кривых теплового потока. В цикле охлаждения на кривых теплового потока смесей масло-r-ПЭ (рис. 4а) присутствуют экзотермические эффекты кристаллизации. Температура начала кристаллизации равна 110, 104 и 100°С для образцов с *г*-ПЭВП, *г*-линейный ПЭНП и *г*-ПЭНП соответственно. В случае *г*-ПЭВП и *г*-линейного ПЭНП эффект симметричный, а температура максимума удалена от температуры начала кристаллизации на 7-15°С. Наличие широкого эффекта кристаллизации обусловлено широким распределением кристаллитов по размерам [24]. Для смеси масло-*r*-ПЭНП эффект кристаллизации размытый. Он имеет низкую интенсивность и фиксируется в широком температурном интервале, что не позволяет оценить его величину. Энтальпия кристаллизации г-ПЭВП, г-линейного ПЭНП в смеси составляет -11.9 и -3.7 Дж/г соответственно (табл. 3).

Для смесей *г*-ПЭ найдена расчетная энтальпия плавления ΔH_{pacy} :

$$\Delta H_{\rm pacy} = \Delta H_m \times \omega_{r-\Pi \Im}$$

Здесь ΔH_m — энтальпия плавления *r*-ПЭ (см. табл. 1), $\omega_{\Pi \Im}$ — массовая доля *r*-ПЭ в смеси со-

ставляет 0.07. Данные приведены в табл. 3. Показано, что для r-ПЭВП экспериментальная энтальпия плавления практически равна расчетной, для r-линейного ПЭНП она ниже расчетной на 43%, а для r-ПЭНП — практически на 100%. Таким образом, при охлаждении смесей масло-r-ПЭ, приготовленных в статических условиях, в случае r-ПЭВП кристаллическая структура полностью восстанавливается, в случае r-линейного ПЭНП она восстанавливается частично (на 50%), а r-ПЭНП в масле полностью аморфизируется.

Температура начала кристаллизации в смесях масло—r-ПЭ смещена по сравнению с температурой начала кристаллизации чистых r-ПЭ на 12— 15°С в сторону более низких значений. Понижение температуры кристаллизации обусловлено частичным растворением масла в аморфных частях r-ПЭ (депрессия температуры плавления); для r-ПЭВП оно на 3°С меньше, чем для r-линейного ПЭНП и r-ПЭНП. Можно предположить,

Таблица 2. Количество масла, сорбированного *r*-ПЭ

Образец	Q	$\alpha_{_{\rm H}}$		
oopuood	CVH0	Ι	II	
<i>г</i> -ПЭВП	0.001	1.0	1.0	
<i>г</i> -линейный ПЭНП	0.029	1.6	2.3	
<i>г</i> -ПЭНП	0.054	1.3	2.3	

Примечание. I – смеси, полученные в статических условиях, II – смеси, полученные в динамических условиях.



Рис. 4. Кривые теплового потока *r*-ПЭ при кристаллизации полимера в смесях масло-*r*-ПЭ, полученных в статических (а) и динамических (б) условиях: *1* – *r*-ПЭВП, *2* – *r*-линейный ПЭНП, *3* – *r*-ПЭНП.

что при кристаллизации *r*-ПЭВП в смеси с маслом ПОФ содержит меньшее количество масляных компонентов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами определения сорбционных свойств массовым методом (табл. 2).

Таблица 3. Термодинамические характеристики процесса кристаллизации вторичных ПЭ в смеси с маслом в статистическом и динамическом режимах

Образец	<i>Т</i> _н , °С	$T_{\rm \kappa p}$, °C	ΔH , Дж/г	$\Delta H_{ m pac4},$ Дж/г		
Статический режим						
<i>г</i> -ПЭВП	110.2	101.5	-11.9	-12.9		
<i>r</i> -линейный ПЭНП	103.7	97.0	-3.7	-6.5		
<i>r</i> -ПЭНП	99.9	84.5 –		-5.3		
Динамический режим						
<i>г</i> -ПЭВП	104.6	102.2	-12.9	-12.9		
<i>r</i> -линейный ПЭНП 99.8		97.0	-3.8	-6.5		
<i>г</i> -ПЭНП* 96.3/83.6		92.8/78.0	—	-5.3		

*В числителе — первый эффект, в знаменателе — второй эффект.

Влияние перемешивания на сорбционные свойства вторичных полиэтиленов в смеси масло-r-ПЭ

В отличие от смесей масло-r-ПЭ, приготовленных в статических условиях, в смесях, полученных в динамических условиях, при охлаждении от 150°С до комнатной температуры ПОФ не осаждается, а распределяется по всему объему образца, формируя непрерывную сетку.

Сравнительный анализ сорбционных свойств (табл. 2) показал, что в случае *г*-ПЭВП перемешивание не влияет на количество сорбированного масла (величина α_{μ} не изменяется), а в случае *г*-линейного ПЭНП и *г*-ПЭНП при перемешивании количество сорбированных масел увеличивается (величина α_н повышается до 2.3). В литературе отмечается, что наряду с кристалличностью сорбционные свойства полимера определяются его разветвленностью [6]. И действительно, при увеличении разветвленности равновесная степень набухания r-ПЭ увеличивается. Однако сорбционные свойства *г*-ПЭ, характеризующие суммарное содержание масляных компонентов в ПОФ, с разветвленностью не коррелируют. Максимальное количество масел содержится в ПОФ смеси масла с *r*-ПЭ с промежуточной разветвленностью (*г*-линейный ПЭНП).

Термическое поведение смесей масло-*r*-ПЭ, полученных в динамических условиях, отличается от термического поведения смесей, полученных в статических условиях. Во-первых, для всех типов *r*-ПЭ кристаллизация полимера в смесях, полученных в динамических условиях, начинается при более низких значениях температуры (табл. 2). Смещение температуры начала кристаллизации *r*-ПЭ в смеси по сравнению с чистым полимером составляет порядка 18°C, что на 4°C больше, чем в смесях, полученных в статических условиях. Таким образом, перемешивание способствует более интенсивному растворению масла в аморфных областях полимера. Во-вторых, в случае *r*-ПЭВП и *r*-линейного ПЭНП экзотермические эффекты кристаллизации более узкие (рис. 4б). Температура начала кристаллизации отличается от температуры максимума всего на 3°С, что свидетельствует о достаточно однородном размере образующихся кристаллитов. В-третьих, на кривой теплового потока для образцов с *г*-ПЭНП фиксируются два размытых экзотермических эффекта низкой интенсивности с максимумами при 97 и 78°С. По-видимому, ПЭНП и линейный ПЭНП, содержащийся в небольшом количестве в образце *r*-ПЭНП, в смеси, полученной в динамических условиях, образуют отдельные кристаллические фазы.

Установлено, что условия получения смесей масло-r-ПЭ не влияют на энтальпию плавления r-ПЭ в смеси. Энтальпия плавления r-ПЭ в смесях, полученных в динамических и статических

условиях, имеет практически равные значения и уменьшается в ряду *r*-ПЭВП-*r*-линейный ПЭНП-*r*-ПЭНП. Таким образом, при увеличении разветвленности *r*-ПЭ, его способность восстанавливать свою кристаллическую структуру при кристаллизации в среде масляных компонентов уменьшается. В случае *r*-линейного ПЭНП кристаллическая структура в процессе кристаллизации частично восстанавливается, несмотря на то что данный полимер сорбирует примерно такое же количество углеводородов, как и *r*-ПЭНП.

Реологическое поведение смесей масло-г-ПЭ

Термическое поведение смесей масло-r-ПЭ, полученных в динамических условиях, исследовано также методом вискозиметрии. В целом, вязкость смесей масло-r-ПЭ увеличивается при уменьшении ПТР, т.е. при увеличении вязкости введенного вторичного ПЭ (рис. 5). Определены температура структурных переходов и их энергетические характеристики (табл. 4).

На температурных зависимостях вязкости для смесей масло-*r*-ПЭ (рис. 5) можно выделить три участка, различающихся по значениям энергии активации вязкого течения. Энергия активации зависит от надмолекулярной структуры полимера в растворе, а изменение энергии активации позволяет фиксировать перестройку структуры полимера, например при образовании в смеси прочной упорядоченной полимерной структуры (сетки). При значениях температуры выше T_1 (132°C) энергия активации вязкого течения для образцов с *г*-линейный ПЭНП, *г*-ПЭНП и *г*-ПЭВП практически одинаковы и совпадают с энергией активации чистого масла (12 кДж/моль). Следовательно, при данных условиях полимер находится в масле в виде расплава. При значениях температуры, укладывающихся в интервале $T_1 - T_2$, начинается формирование надмолекулярной структуры полимера, обусловленное образованием зародышей кристаллов. При этом энергия активации увеличивается в 3-4 раза. При значениях температуры ниже T₂ (102-116°C) происходит резкое увеличение энергии активации вязкого течения до 117-393 кДж/моль, что свидетельствует об образовании в масле пространственной полимер-



Рис. 5. Температурная зависимость вязкости для смесей масло-*r*-ПЭ, полученных в динамических условиях: *1* – *r*-ПЭВП, *2* – *r*-линейный ПЭНП, *3* – *r*-ПЭНП.

ной структуры (сетки). Прочность сформированной структуры тем выше, чем выше энергия активации. Наиболее прочная полимерная сетка образуется в смесях масло—*r*-линейный ПЭНП. Способность *r*-линейного ПЭНП образовывать прочную полимерную сетку в маслах объясняется тем, что *r*-линейный ПЭНП среди всех типов *r*-ПЭ имеет наибольшую способность сорбировать масляные компоненты как в статических, так и в динамических условиях, но при сорбции масла, по данным калориметрии, полностью не аморфизируется.

Полученные при изучении термического поведения смесей масло—r-ПЭ результаты хорошо согласуются с результатами исследования битумных вяжущих, модифицированных r-ПЭ различных типов, которые описаны в работе [3]. При модификации битумных вяжущих только при использовании r-линейного ПЭНП формируется полимерная сетка, проявляющая вязкоупругое поведение в широком температурном интервале (от 20 до 110°C).

Таблица 4. Температура структурных переходов и энергия активации вязкого течения смесей масло-*r*-ПЭ, полученных в динамических условиях

Οδηαχειι	T_1 , °C	<i>T</i> ₂ , °C	$E_{ m akt}$, кДж/моль		
образец			$T > T_1$	$T_2 < T < T_1$	$T \le T_2$
<i>г</i> -ПЭВП	133	116	17.0	33.8	116.9
<i>г</i> -линейный ПЭНП	132	109	11.3	43.0	392.5
<i>г</i> -ПЭНП	127	102	12.2	26.7	144.2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены сорбционные свойства *r*-ПЭ различных типов (*r*-ПЭВП, *r*-линейный ПЭНП и *г*-ПЭНП) и их термическое поведение в масле "И-40А", которое используется в качестве упрощенной модели битума. Согласованность данных с результатами, представленными при исследовании полимерно-битумных вяжущих, доказывает, что изменение свойств модифицированного продукта обусловлено взаимодействием ПЭ с масляной фракцией битума. Показано влияние структуры *r*-ПЭ и условий получения смесей масло*г*-ПЭ на фазовый состав полимер-обогашенной фазы. Установлено, что способность r-ПЭ сорбировать углеводороды определяется содержанием в нем аморфной фазы, а способность кристаллической фазы восстанавливать в смеси свою структуру – разветвленностью полимера. При охлаждении от гомогенного состояния смеси масло*г*-ПЭ кристаллиты *г*-ПЭВП, имеющего низкую разветвленность, полностью восстанавливаются, кристаллиты *г*-линейного ПЭНП, имеющего среднюю разветвленность, восстанавливаются частично, а *г*-ПЭНП, имеющий высокую разветвленность, полностью аморфизируется. Условия получения смесей масло-*r*-ПЭ не влияют на степень кристалличности *г*-ПЭ в смеси, однако перемешивание способствует более интенсивному растворению масла в аморфных областях полимера, что выражается большим смещением температуры начала кристаллизации r-ПЭ в смеси, по сравнению с таковой у исходного полимера. Показано, что наиболее прочная полимерная структура (сетка) формируется в смесях с *г*-линейным ПЭНП, который имеет высокую способность сорбировать углеводороды как в статических, так и в динамических условиях, но не аморфизируется полностью при сорбции масла.

Авторы выражают благодарность Коллективному спектро-аналитическому центру изучения строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ "КазНЦ РАН" за исследования, проведенные методом ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wu S., Montalvo L. // J. Clean. Product. 2021. V. 280. P. 1.
- 2. Schaur A., Hubert S., Unterberger R. // Construct. Build. Mater. 2021. V. 287. P. 352.
- Okhotnikova E.S., Ganeeva Y.M., Frolov I.N., Yusupova T.N., Fazylzyanova G.R. // Construct. Build. Mater. 2022. V. 316. P. 2034.
- Fuentes-Audén C., Sandoval J.A., Jerez A., Navarro F.J., Martínez-Boza F., Partal P., Gallegos C. // Polym. Test. 2008. V. 27. № 8. P. 1005.
- Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Statna J., Zanzotto L. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 2831.

- Liang M., Xin X., Fan W., Wang H., Jiang H., Zhang J., Yao Z. // Construct. Build. Mater. 2019. V. 203. P. 608.
- Dalhat M.A., Akeem Y.A. // Construct. Build Mater. 2020. V. 240. P. 851
- Yan L., Li M., Li Q., Li H. // Construct. Build. Mater. 2020. V. 260. 1039.
- 9. Okhotnikova E.S., Frolov I.N., Ganeeva Yu.M., Firsin A.A., Yusupova T.N. // Petroleum Sci. Technol. 2019. V. 37. № 10. P. 1.
- Okhotnikova E.S., Yusupova T.N., Ganeeva Yu.M., Frolov I.N., Romanov G.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 825.
- 11. Nizamuddin S., Yeong J.B., Giustozzi F. // Polymers. 2021. V. 13. № 19. P. 1.
- 12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
- 13. Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., Rossie C.O. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 4. P. 340.
- Okhotnikova E.S., Ganeeva Y.M., Frolov I.N., Firsin A.A., Yusupova T.N. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2019. V. 138. № 2. P. 1243.
- Okhotnikova E.S., Ganeeva Yu.M., Frolov I.N., Yusupova T.N., Firsin A.A. // Petroleum Sci. Technol. 2018. V. 36. № 5. P. 935.
- Pochivalov K.V., Basko A.V., Lebedeva T.N., Antina L.A., Golovanov R.Y., Artemov V.V., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V. // Thermochim. Acta. 2018. V. 659. P. 113.
- Ильясова А.Н., Кудрявцев Я.В., Лебедева Т.Н., Левашова И.В., Флягина Ю.А., Почивалов К.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 404.
- Pochivalov K.V., Lebedeva T.N., Ilyasova A.N., Basko A.V., Kudryavtsev Y.V. // Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 471. P. 1.
- Fuentes-Audén C., Martínez-Boza F.J., Navarro F.J., Partal P., Gallegos C. // Polym. Testing. 2007. V. 26. № 3. P. 323.
- Pochivalov K.V., Basko A.V., Shilov A.N., Lebedeva T.N., Ilyasova A.V., Shandryuk G.A., Kudryavtsev Y.V. // Thermochim. Acta. 2018. V. 669. P. 45.
- Охотникова Е.С., Ганеева Ю.М., Фролов И.Н., Фирсин А.А., Юсупова Т.Н., Фазылзянова Г.Р. // Сб. тез. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". 2021. С. 34.
- Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А. Современные методы исследования нефти. Справочнометодическое пособие. Л.: Недра, 1984.
- 23. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
- Antipov E.M., Guseva M.A., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Rebrov A.V., Fischer H.R., Razumovskaya I.V. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 11. P. 1130.