

ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ/TECHNOLOGY AND PROCESSING OF SYNTHETIC AND NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14>

МОДИФИКАЦИЯ НЕФТЯНОГО БИТУМА ВТОРИЧНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

Научная статья

Кривошеин А.А.^{1,*}, Прокофьев А.И.², Шаглаева Н.С.³¹ ORCID : 0009-0009-5257-4093;² ORCID : 0009-0008-9395-4263;³ ORCID : 0000-0001-7889-0574;^{1, 2, 3} Иркутский национальный исследовательский технический университета, Иркутск, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (andrey.krivoshein.97[at]mail.ru)

Аннотация

В условиях постоянного увеличения автотранспортной нагрузки на дороги повышаются требования к технологиям строительства новых надежных и долговечных автодорог. Нефтяные дорожные битумы, используемые для строительства автомобильных, мостовых и аэродромных покрытий, не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям по трещиностойкости, теплостойкости, эластичности, адгезии к поверхности минеральных материалов. Повышение качества нефтяных дорожных битумов можно достигнуть путем введения термопластов, повышающих эксплуатационные свойства покрытия. Данная работа посвящена получению полимер-битумных композиций при добавлении в нефтяной дорожный битум, вторичного полиэтилентерефталата, пластификатора, а также изучению некоторых его свойств. В качестве пластификатора использовано индустриальное масло И-40 производства Ангарского НПЗ. Для проведения исследований были испытаны нефтяные дорожные битумы 100/130, вторичный полиэтилентерефталат. Установлено, что при увеличении процентного содержания вторичного ПЭТ в нефтяном дорожном битуме динамическая вязкость и показатели растяжимости композиции возрастают, а температура его хрупкости понижается. Предварительное смешение полиэтилентерефталата с пластификатором с последующим добавлением этой смеси в нефтяной дорожный битум повышает все изученные характеристики полимерно-битумных вяжущих, что указывает на равномерное распределение сополимеров в битуме и на образование более стабильной композиции.

Ключевые слова: полимерно-битумные, вяжущие, пластификатор, полиэтилентерефталат.

MODIFICATION OF PETROLEUM BITUMEN WITH SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Research article

Krivoshein A.A.^{1,*}, Prokofev A.I.², Shaglaeva N.S.³¹ ORCID : 0009-0009-5257-4093;² ORCID : 0009-0008-9395-4263;³ ORCID : 0000-0001-7889-0574;^{1, 2, 3} Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

* Corresponding author (andrey.krivoshein.97[at]mail.ru)

Abstract

In the conditions of constant increase of motor transport load on roads, the requirements to the technologies of construction of new reliable and durable motorways are increasing. Petroleum road bitumens used for construction of motorways, bridges and airfield pavements do not meet the requirements for crack resistance, heat resistance, elasticity, adhesion to the surface of mineral materials. Improving the quality of petroleum road bitumen can be achieved by introducing thermoplastics that increase the operational properties of the coating. This work is dedicated to obtaining polymer-bitumen compositions by adding to petroleum road bitumen, secondary polyethylene terephthalate, plasticiser, as well as studying some of its properties. Industrial oil I-40 produced by Angarsk oil refinery was used as a plasticiser. Petroleum road bitumen 100/130, secondary polyethylene terephthalate were tested for research. It was found that when the percentage of secondary PET in oil road bitumen increases, the dynamic viscosity and tensile properties of the composition increase, and its brittleness temperature decreases. Pre-mixing of polyethylene terephthalate with plasticiser and subsequent addition of this mixture to oil road bitumen increases all the studied characteristics of polymer-bitumen binders, which indicates an even distribution of copolymers in bitumen and the formation of a more stable composition.

Keywords: polymer-bitumen, binders, plasticiser, polyethylene terephthalate.

Введение

Органические полимеры или пластмассы находят широкое применение в различных областях деятельности хозяйства. Их производство растёт беспрецедентными темпами, опережая производство любых других товаров, созданных человеком. Наиболее опасным применением пластика является его использование в качестве одноразовых товаров, что усугубляется глобальным переходом от переработанных товаров к товарам одноразового использования. Пластик обладает такими характеристиками, как низкая стоимость, высокая надёжность, долговечность при низкой плотности, высокое соотношение прочности и веса, а также простота в эксплуатации и формовании [1]. Ожидается,

что к 2050 году количество производимого пластика приблизится 451 миллиона тонн [2]. Основная доля выпускаемого пластика приходится на полиэтилентерефталат (ПЭТ), который используется для изготовления пластиковых бутылок, фотоплёнок, декоративных плёночных ламинатов, магнитной ленты и других товаров. Поскольку ПЭТ не разлагается, эти отходы представляют серьёзную угрозу для окружающей среды [3]. Сегодня ПЭТ-отходы и полимеры утилизируются на свалках, путём сжигания и переработки. Однако эти методы неэффективны с точки зрения сохранения окружающей среды. Полигон для захоронения отходов — самый простой и старый в мире способ утилизации отходов, но он привёл к множеству проблем, включая загрязнение грунтовых вод, утилизацию опасных отходов и нерациональное использование ресурсов. В результате переработка (рециклинг) этих пластиковых изделий представляется лучшим выбором. Одним из таких путей является применение ПЭТ-бутылок при модификации нефтяного битума для дорожного строительства. Было обнаружено, что смесь, модифицированная ПЭТ, более устойчива к деформации, чем обычный образец, а скорость деформации смеси, модифицированной ПЭТ, была меньше, чем у обычной смеси [4]. Анализ и систематизация огромнейшего числа патентной информации и литературных источников позволяет нам сделать вывод, что строительство автодорог по современным технологиям осуществляется модификацией нефтяного дорожного битума (БНД) полимерами и в присутствии пластификаторов различной структуры [4], [7], [10], [12]. Эффективными пластификаторами являются соединения с высоким содержанием ароматических соединений и смол, так как эти фракции способствуют растворению полимера и образованию однородной и устойчивой смеси [13]. Строительство дорожных и мостовых покрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, является приоритетной задачей дорожно-строительной отрасли России, так как развитие автомобильных дорог и дорожного хозяйства, отвечающих потребностям населения, экономики и государства позволит обеспечить высокие темпы социально-экономического развития страны, повышение конкурентоспособности отечественных производителей, а также интенсивные структурные сдвиги в пользу обрабатывающих и высокотехнологичных отраслей экономики.

Целью данной работы является исследование влияния вторичного ПЭТ в качестве модифицирующей добавки на свойства нефтяного битума и впервые в присутствии индустриального масла производства АО «АНХК» (г. Ангарск, Иркутской области).

Экспериментальная часть

Отслужившие свой срок ПЭТ-бутылки были собраны после соответствующей идентификации. С ПЭТ-бутылок были сняты крышки и этикетки, после чего их промыли и высушили, чтобы удалить возможные загрязнения. Затем бутылки были разрезаны на небольшие кусочки длиной до 5 см и высушены при температуре 80 °С в течение 4 часов с последующим измельчением специальными ножами для дробления ПЭТ до размеров 0,5 x 0,5 см.

В данной работе были использованы нефтяные дорожные битумы БНД 100/130. В качестве пластификатора использовали индустриальное масло И-40 (производство Ангарского НПЗ).

Предполагалось, что способ подготовки исходных компонентов для получения стабильного полимерно-битумное вяжущее (ПБВ), в котором будут равномерно распределены частицы ПЭТ, будет влиять на их свойства. Например, если вводить ПЭТ непосредственно в битум, то требуется длительное нагревание при высоких температурах 250-270 °С, что приводит к старению битума поэтому эксперименты по приготовлению, ПБВ проводили двумя способами.

- Первый способ

К нефтяному дорожному битуму предварительно нагретого до температуры 100 °С добавили при перемешивании рассчитанное количество диспергированного вторичного ПЭТ в виде мелкой крошки (1%, 2%, 3% от общей массы), масло индустриальное И-40 (соотношение И-40 к ПЭТ равно соотношению 8 частей к 1 части), с последующим повышением температуры до 175 °С. Перемешивание осуществляли при температуре 175 °С в течение 6 часов и затем охлаждали до комнатной температуры.

- Второй способ.

Вначале к предварительно измельченному пластику ПЭТ (1%, 2%, 3%) добавили при перемешивании масло индустриальное И-40 (соотношение И-40 к ПЭТ равно соотношению 8 частей к 1 части), полученную смесь выдерживали при температуре 130 °С в течение 1 часа после чего было достигнуто полное растворение. Далее к нефтяному дорожному битуму предварительно нагретого до температуры 100 °С добавили заранее подготовленную смесь с последующим повышением температуры до 175 °С. Перемешивание осуществляли при заданной температуре в течение 6 часов и охлаждали до комнатной температуры.

Состав индустриального масла И-40 определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием пластинок «Silufol», целью которого являлось установление содержания ароматических и парафин-нафтеновых соединений. В качестве элюента использовали: толуол, бензол, октан, гептан, петролейный эфир. Пробы наносили микрошприцем по 1 мкл на пластинку ТСХ. После испарения растворителя пластинку опускали в разделительную камеру с элюентом [13].

Плотность индустриального масла И-40 определяли с помощью пикнометра и ареометра.

Определение температуры хрупкости и размягчения, значений растяжимости и пенетрации, полученных ПБВ, проводили согласно требованиям ГОСТ Р 52056-2003.

Измерение динамической вязкости ПБВ проводили на ротационном вискозиметре серии SMART (ГОСТ 33137–2014).

Обсуждение

Основные физико-механические свойства ПЭТ приведены в табл. 1.

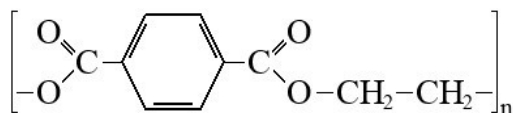


Рисунок 1 - Структурная формула полиэтилентерфталата
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.1>

Таблица 1 - Физико-механические свойства ПЭТ
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.2>

№	Свойства	Значения
1	Плотность, кг/м ³	1380
2	Разрушающее напряжения, МПа	120-185
3	Относительное удлинение при разрыве, %	50-70
4	Ударная вязкость, кДж/м ²	70-90
5	Водопоглощение, %	0,3
6	Морозостойкость, °С	-50
7	Температура плавления, °С	265
8	Молекулярная масса, а.е.	15-30*10 ³

Физико-механические свойства пластика характеризуются высокой стабильностью в интервале температур от — 50 °С до 200 °С. Вводя его в битум, можно понизить температуру хрупкости, повысить температуру размягчения, а, следовательно, повысить трещиностойкость и устойчивость к сдвигу ПБВ.

Ниже приведен состав пластификатора табл.2.

Таблица 2 - Групповой анализ масла индустриального И-40
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.3>

Исследуемое вещество	Содержание ароматических соединений, %	Содержание парафинов и нафенов, %	Содержание смол, %	Содержание фракций, нерастворимых в петролейном эфире, %	Плотность, г/см ³	Условная вязкость при 100°С
И-40	64	16	20	0	0,869	10

Из данных табл. 2 видно, что индустриальное масло И-40 производства АО «АНХК» (г. Ангарск, Иркутской области) содержит ароматические соединения 64%, что должно способствовать образованию устойчивой смеси [13].

В ходе работы были получены и проанализированы образцы ПБВ, приготовленные различными способами табл. 3.

Из данных представленных можно сделать вывод, что при увеличении процентного содержания ПЭТ в БНД динамическая вязкость и значение растяжимости ПБВ возрастают, а температура его хрупкости понижается.

Установлено, что предварительное смешение ПЭТ с пластификатором с последующим добавлением этой смеси в БНД повышает все изученные характеристики ПБВ. Это указывает на равномерное распределение сополимеров в битуме и на образование более стабильной композиции (рис. 2–4). Следовательно, можно сделать вывод, что способ подготовки исходной смеси влияет на физико-механические характеристики ПБВ.

Таблица 3 - Результаты лабораторных исследований при одновременном добавлении в битум, ПЭТ и пластификатора (И-40)

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.4>

Номер эксперимента	Содержание ПЭТ, %	Способ приготовления	Динамическая вязкость при 135 °С, Па*с	Температура размягчения КиШ, °С	Температура хрупкости, °С	Пенетрация 25 °С, 0.1 мм	Растяжимость 25°С, см
1	1 %	Механический	0,16	42	-32	138	30
2	2 %	Механический	0,18	45	-36	176	33
3	3 %	Механический	0,21	46	-38	184	37
4	1 %	Расплав	0,22	45,3	-32	170	48
5	2 %	Расплав	0,23	46,7	-35	198	68
6	3 %	Расплав	0,25	48	-36	212	72

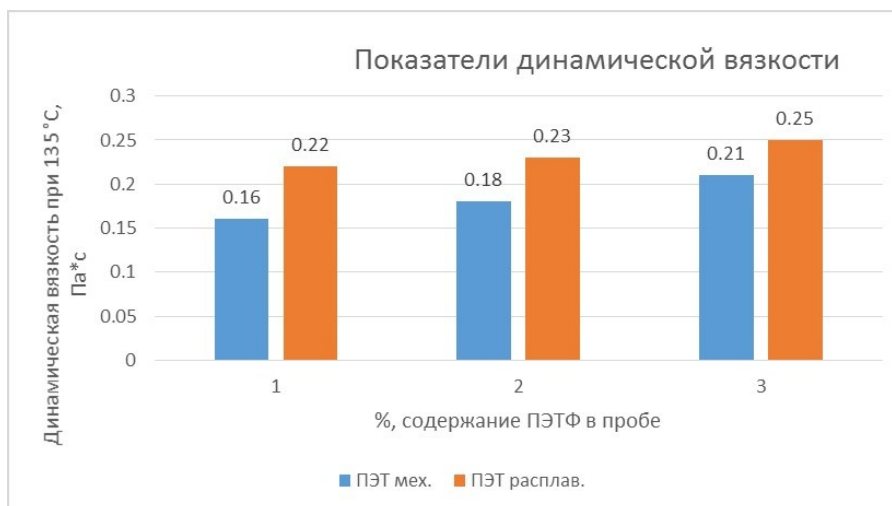


Рисунок 2 - Сравнение динамической вязкости модифицированных битумов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.5>

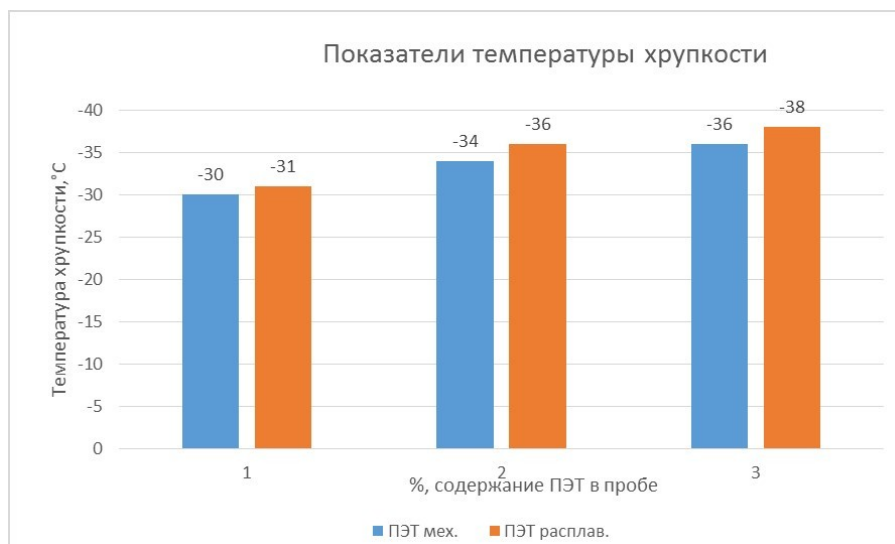


Рисунок 3 - Сравнение показателей температуры хрупкости модифицированных битумов
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.6>

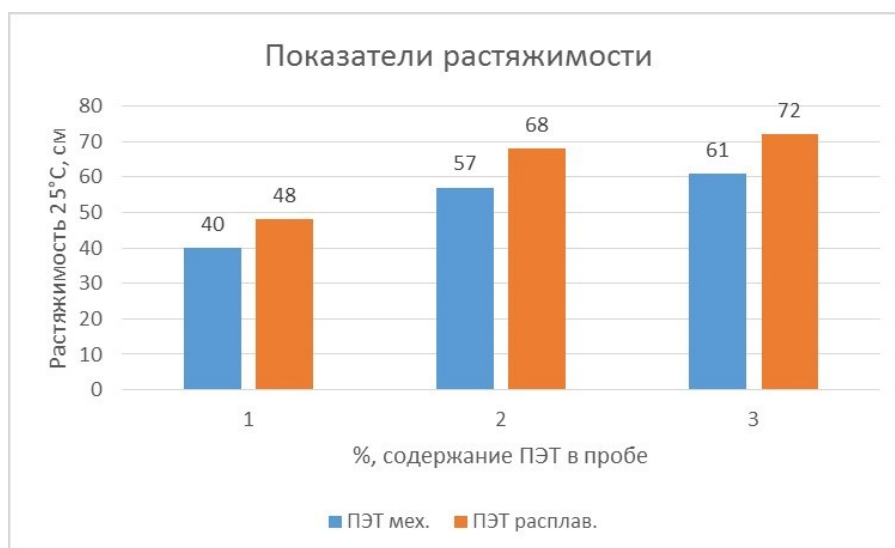


Рисунок 4 - Сравнение показателей растяжимости модифицированных битумов
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.14.7>

Заключение

При увеличении процентного содержания ПЭТ от 1 до 3 % в БНД динамическая вязкость повышается с 0,16 Па·с до 0,25 Па·с, также значение растяжимости ПБВ возрастает с 30 см до 72 см, при этом температура хрупкости ПБВ понижается с -32 °C до -36 °C соответственно.

Необходимо отметить, что предварительное смешение ПЭТ с пластификатором с последующим добавлением смеси в битум способствует равномерному распределению полимера (ПЭТ), и тем самым обеспечивает улучшение физико-механических свойств ПБВ. Это достигается благодаря тому, что пластификатор помогает снизить вязкость расплава ПЭТ, облегчая его проникновение в структуру битума и улучшая адгезию между компонентами. В результате образуется более однородная смесь, способная выдерживать повышенные нагрузки и температурные колебания, что делает дорожное покрытие более долговечным и устойчивым к деформациям.

Кроме того, использование ПЭТ в составе БНД позволяет уменьшить количество необходимых минеральных наполнителей, что снижает себестоимость производства дорожных покрытий без потери качества.

Таким образом, применение ПЭТ в полимерно-битумном вяжущем является перспективным направлением в области дорожного строительства, обеспечивающим повышение эксплуатационных характеристик дорог и снижение затрат на их обслуживание.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Ragaert K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem // Waste Manage. — 2017. — № 69. — P. 24–58. — DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
2. Geyer R. Production, use, and fate of all plastics ever made — supplementary information / R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law // Science Advances. — 2017. — № 3 (7). — P. 19–24. — DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
3. Mohammed A.A. Flexural behavior and analysis of reinforced concrete beams made of recycled PET waste concrete / A.A. Mohammed // Construction and Building Materials. — 2017. — № 155. — P. 593–604. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.09.
4. Ahmad M.S. The impact of polyethylene terephthalate waste on different bituminous designs / M.S. Ahmad, S.A. Ahmad // J. Eng. Appl. Sci. — 2022. — № 69. — P. 53. — DOI: 10.1186/s44147-022-00104-5.
5. Polacco G. Review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. — 2015. — Vol. 224. — P. 72–112. — DOI: 10.1016/j.cis.2015.07.010.
6. Брызгалов Н.И. Влияние бутадиен-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. — DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_9_76.
7. Chen S. Factors Influencing the Low-Temperature Properties of Styrene-Butadiene-Styrene Modified Asphalt Based on Orthogonal Tests / S. Chen, E. Jin, G. Xu [et al.] // Polymers. — 2022. — № 15 (1). — P. 52. — DOI: 10.3390/polym15010052.
8. Jexembayeva A. Modifying Bitumen with Recycled PET Plastics to Enhance Its Water Resistance and Strength Characteristics / A. Jexembayeva, M. Konkanov, L. Aruova [et al.] // Polymers. — 2024. — № 23 (16). — Article 3300. — DOI: 10.3390/polym16233300.
9. Airey G.D. Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens / G.D. Airey // Journal of Materials Science. — 2004. — № 39 (3). — P. 951–959. — DOI: 10.1023/B:JMSC.0000012927.00747.83.
10. Zhitov R.G. Copolymerization of Styrene with Methacrylates in Petroleum Bitumen and Properties of Resulting Composites / R.G. Zhitov, V.N. Kizhnyayev, V.V. Shirokov // Theor Found Chem Eng. — 2019. — Vol. 53. — P. 860–863. — DOI: 10.1134/S0040579518050305.
11. Yu H. Preparation of Waste-LDPE/SBS Composite High-Viscosity Modifier and Its Effect on the Rheological Properties and Microstructure of Asphalt / H. Yu, Y. Jin, X. Liang [et al.] // Polymer. — 2022. — № 14 (8). — Article 3848. — DOI: 10.3390/polym14183848.
12. Liu K. Experimental and molecular dynamics study on the properties of amorphous poly alpha olefin (PAO)reinforcing styrene butadiene rubber (SBR) modified asphalt / K. Liu, Y. Xu, H. Wang [et al.] // Construction and Building Materials. — 2024. — № 443 (4). — Article 137844. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137844.
13. Лукин А.С. Исследование влияния природы пластификатора на свойства полимер-битумных композиций методом флуоресцентной микроскопии / А.С. Лукин, Р.Г. Житов, В.В. Баяндин [и др.] // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2022. — Т. 12. — № 3. — С. 471–478. — DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-3-471-478.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Ragaert K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem // Waste Manage. — 2017. — № 69. — P. 24–58. — DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
2. Geyer R. Production, use, and fate of all plastics ever made — supplementary information / R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law // Science Advances. — 2017. — № 3 (7). — P. 19–24. — DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
3. Mohammed A.A. Flexural behavior and analysis of reinforced concrete beams made of recycled PET waste concrete / A.A. Mohammed // Construction and Building Materials. — 2017. — № 155. — P. 593–604. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.09.
4. Ahmad M.S. The impact of polyethylene terephthalate waste on different bituminous designs / M.S. Ahmad, S.A. Ahmad // J. Eng. Appl. Sci. — 2022. — № 69. — P. 53. — DOI: 10.1186/s44147-022-00104-5.
5. Polacco G. Review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility / G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. — 2015. — Vol. 224. — P. 72–112. — DOI: 10.1016/j.cis.2015.07.010.
6. Bryzgalov N.I. Vliyanie butadien-stirol'nogo termojelastoplasta na fiziko-himicheskie pokazateli polimer-bitumnyh vjzhushhih [Influence of butadiene-styrene thermoplastic elastomer on physical and chemical parameters of polymer-bitumen binders] / N.I. Bryzgalov, A.F. Kemalov, R.A. Kemalov // Vestnik tehnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. — 2022. — Vol. 25. — № 9. — P. 76–84. — DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_9_76. [in Russian]

7. Chen S. Factors Influencing the Low-Temperature Properties of Styrene-Butadiene-Styrene Modified Asphalt Based on Orthogonal Tests / S. Chen, E. Jin, G. Xu [et al.] // *Polymers*. — 2022. — № 15 (1). — P. 52. — DOI: 10.3390/polym15010052.
8. Jexembayeva A. Modifying Bitumen with Recycled PET Plastics to Enhance Its Water Resistance and Strength Characteristics / A. Jexembayeva, M. Konkanov, L. Aruova [et al.] // *Polymers*. — 2024. — № 23 (16). — Article 3300. — DOI: 10.3390/polym16233300.
9. Airey G.D. Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens / G.D. Airey // *Journal of Materials Science*. — 2004. — № 39 (3). — P. 951–959. — DOI: 10.1023/B:JMSC.0000012927.00747.83.
10. Zhitov R.G. Copolymerization of Styrene with Methacrylates in Petroleum Bitumen and Properties of Resulting Composites / R.G. Zhitov, V.N. Kizhnyaev, V.V. Shirokov // *Theor Found Chem Eng*. — 2019. — Vol. 53. — P. 860–863. — DOI: 10.1134/S0040579518050305.
11. Yu H. Preparation of Waste-LDPE/SBS Composite High-Viscosity Modifier and Its Effect on the Rheological Properties and Microstructure of Asphalt / H. Yu, Y. Jin, X. Liang [et al.] // *Polymer*. — 2022. — № 14 (8). — Article 3848. — DOI: 10.3390/polym14183848.
12. Liu K. Experimental and molecular dynamics study on the properties of amorphous poly alpha olefin (APAO)reinforcing styrene butadiene rubber (SBR) modified asphalt / K. Liu, Y. Xu, H. Wang [et al.] // *Construction and Building Materials*. — 2024. — № 443 (4). — Article 137844. — DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137844.
13. Lukin A.S. Issledovanie vlijanija prirody plastifikatora na svojstva polimer-bitumnyh kompozicij metodom fluorescentnoj mikroskopii [Study of the influence of plasticiser nature on the properties of polymer-bitumen compositions by fluorescence microscopy] / A.S. Lukin, R.G. Zhitov, V.V. Bajandin [et al.] // *Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotekhnologija* [Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology]. — 2022. — Vol. 12. — № 3. — P. 471–478. — DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-3-471-478. [in Russian]