



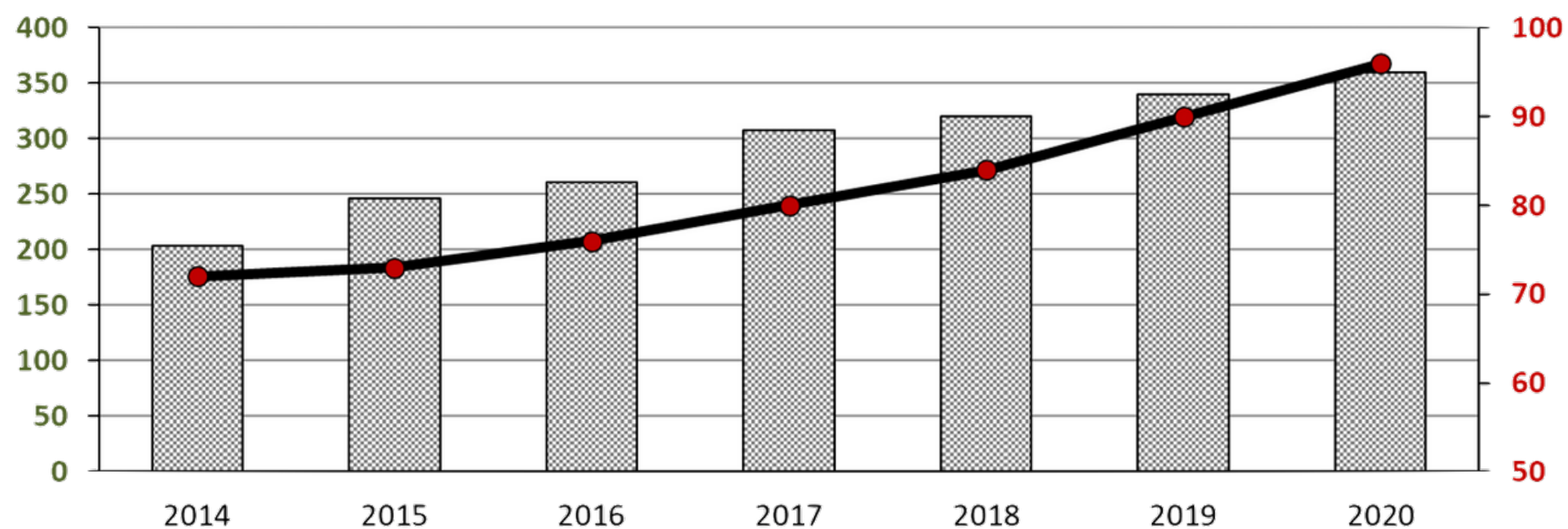
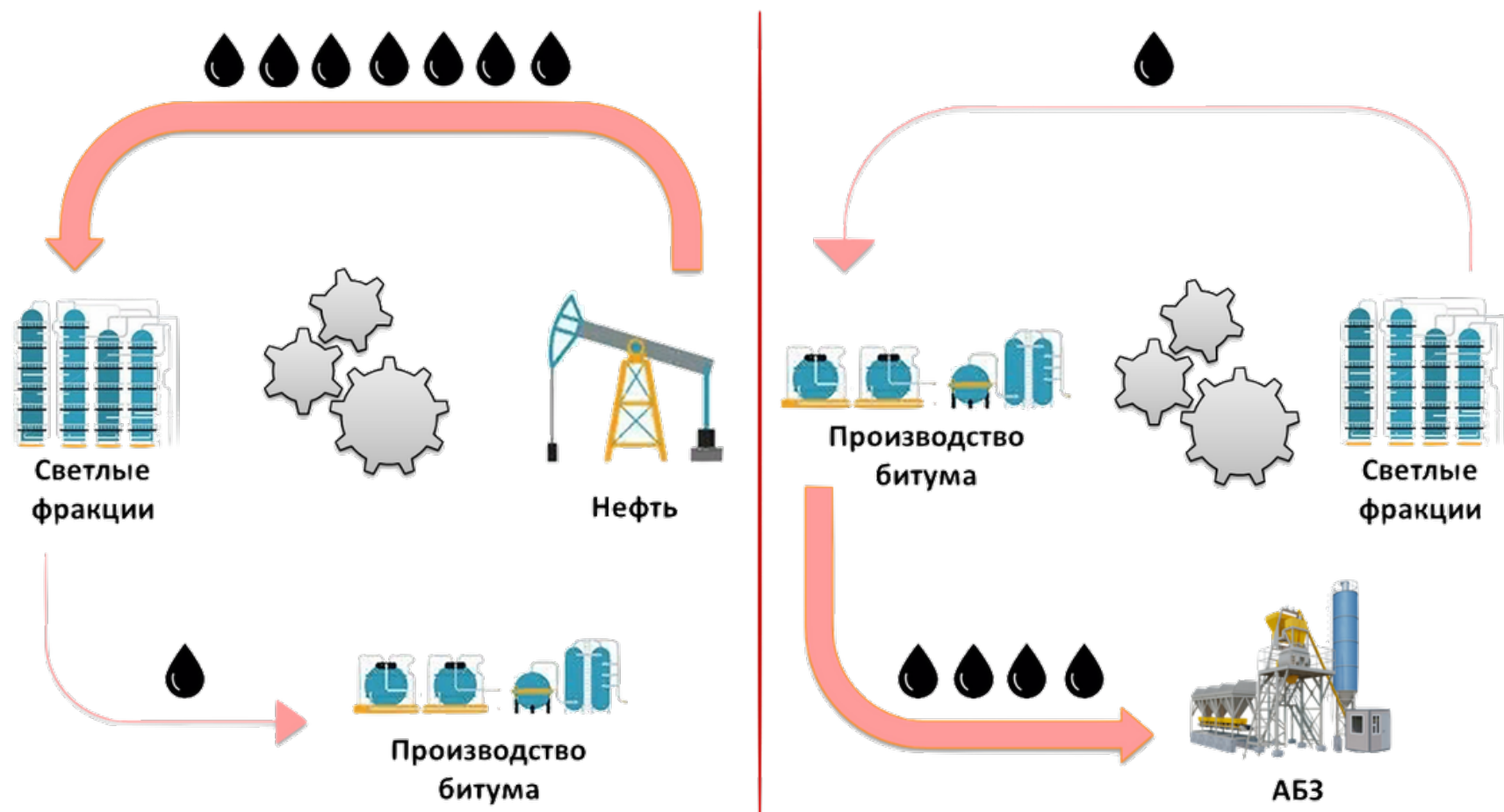
01

Влияние совместимости полимера и пластификаторов на качество ПБВ

ВЫСОЦКАЯ МАРИНА АЛЕКСЕЕВНА

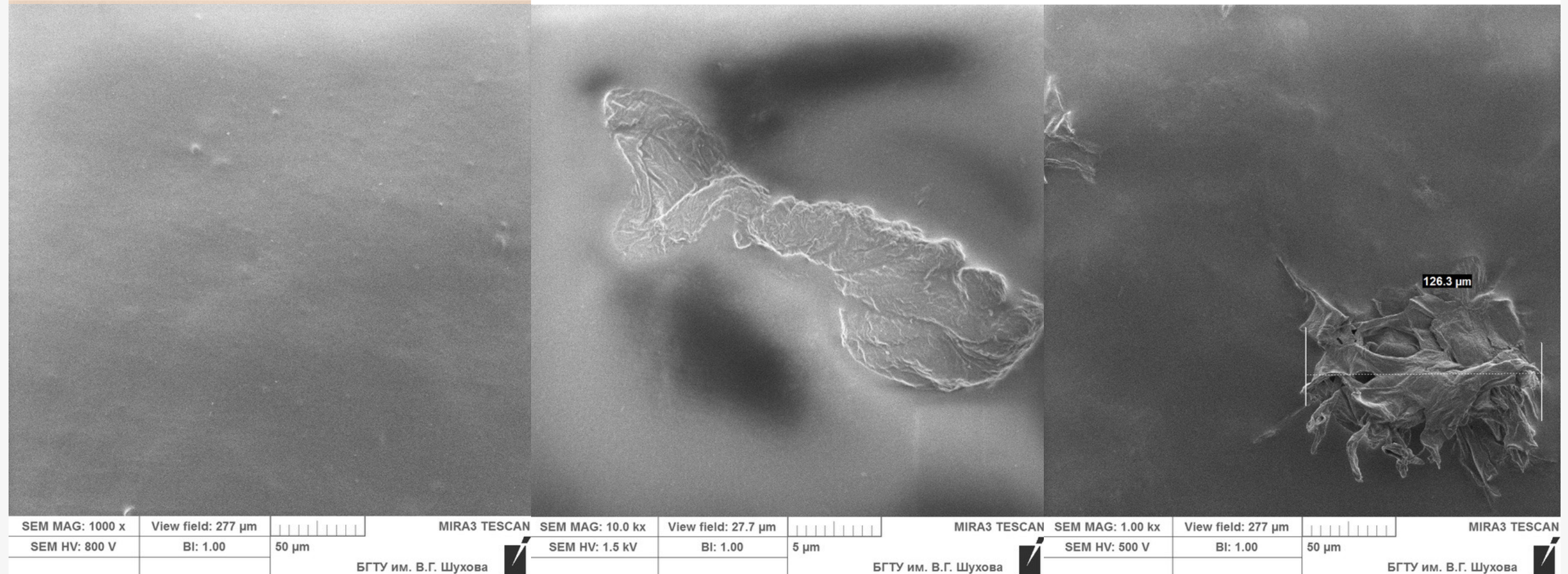
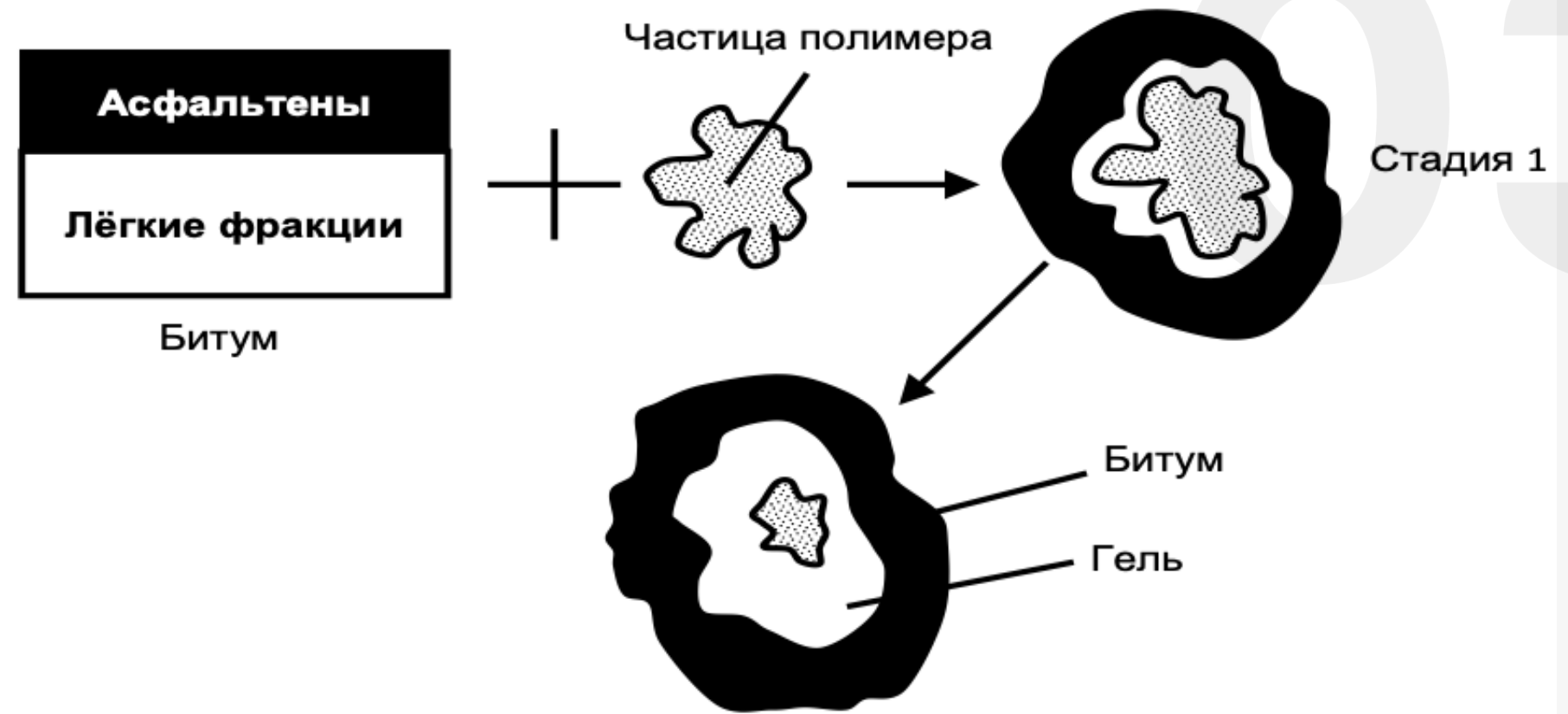


ПРОБЛЕМАТИКА НПЗ И РЫНОК ПБВ



МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНО БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

РАСТВОРЯЮЩАЯ
способность мальтеновой
части битума
(пластификатора), как и
технологическое оформление
процесса, является
управляющим фактором
формирования морфологии
модифицированного
вяжущего



ТРЕБОВАНИЯМ КАКОГО НОРМАТИВНОГО ДОКУМЕНТА СООТВЕТСТВУЮТ ПЛАСТИФИКАТОРЫ?

04

ООО «ТД Смазочные материалы»
Россия, г. Москва, ул. Электродная, дом 12, строение 1
т.(495) 926-86-74

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА

Наименование продукта: **Компонент пластифицирующий марки А**
НД: **TU 20.59.42-001-36560298-2018**
Код ОКПД2: **20.59.42.140**
Партия № 013 Масса партии 650 000 кг
Резервуар № P-1 Дата изготовления: «20» октября 2020 г.
Дата отбора пробы: «20» октября 2020 г. НД на отбор пробы: **ГОСТ 2517**
Дата проведения испытаний: «20» октября 2020 г.

№ п/п	Наименование показателя	Норма по TU 20.59.42-001-36560298-2018	Фактическое значение	Метод испытания
1	Внешний вид	Однородная вязкая жидкость от коричневого до черного цвета	Однородная вязкая жидкость от коричневого до черного цвета	Визуально
2	Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с, в пределах	6,0-15,0	7,8	ГОСТ 33
3	Температура застывания, °C, не выше	10	2	ГОСТ 20287
4	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °C, не ниже	170	198	ГОСТ 4333
5	Массовая доля серы, %, не более	3,5	2,8	ГОСТ 3877
6	Массовая доля воды, %, не более	1,0	0,2	ГОСТ 2477
7	Плотность при 20°C, г/см ³ , в пределах	0,95-1,00	0,986	ГОСТ 3900

Заключение: **Компонент пластифицирующий марки А соответствует требованиям TU 20.59.42-001-36560298-2018.**

Дополнительная информация:
Гарантийный срок хранения продукта при соблюдении потребителем условий транспортирования и хранения, установленных TU 20.59.42-001-36560298-2018: 1 год с даты изготовления.

Дата выдачи паспорта: «20» октября 2020 г.

Генеральный директор
ООО «ТД Смазочные материалы» М.П. В.Е. Кузьмин

ООО "Газпромнефть - СМ"
Россия, 117218, г. Москва, ул. Крайновского, 14, корп. 3, каб. 40

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА №20003355-03СМ
Экстракт нефтяной (марка А)
СТО 8403524-025-2015 ном. 1-2 Код ОКПД2 19.20.42.000

Сертификат соответствия
N РОСС RU.АХ20.180439 от 15.06.2020г.
АИВО "Омсксертификация"

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям стандартов
ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, OHSAS 18001:2007

Резервуар: P-38 Вязк, см: 683 Количество, т: 540,00

Дата изготовления продукта: 16.04.2020 Дата отбора пробы: 16.04.2020

Наименование показателя	Метод испытаний	Норма НД	Факт. значение
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, в пределах	ГОСТ 33	5,00 - 10,00	8,84
Показатель преломления при 50°С, не ниже	ГОСТ 18995.2	1,4900	1,5189
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	ГОСТ 4333	160	214
Массовая доля неметаллических примесей, %, не более	ГОСТ 6370	Отсутствует	Отсутствует
Массовая доля селективных растворителей, %, не более:			
фенола	ГОСТ 1057	0,015	0,005
N-метилпиридина	ГОСТ 33093	0,010	0,004
Массовая доля воды, %, не более	ГОСТ 2477	Смаз	Смаз
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С, не более	ГОСТ Р 51069	Не нормируется, определяемо	943,3
	ASTM D 4052	Смаз	929,0

Заключение: Экстракт нефтяной (марка А) соответствует СТО 8403524-025-2015 ном. 1-2 Срок годности (срок хранения) - 3 года с даты изготовления Условия отбора пробы - по ГОСТ 2517-2012 Условия хранения продукта - в крытых складах защищенных или на сезонированной площадке, защищенной от действия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков (по ГОСТ 1510-84)

Исполнитель: ООО "Газпромнефть - СМ", Россия, 644080, с. Омск, пр. Губкина, 1
Начальник смены: Гарцова С.В.
Паспорт выдан: 17.04.2020 1:24:21

Общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть-СМ»
ИНН 50/0012015
444237, Российская Федерация, Самарская область,
г. Новокуйбышевск, ул. Октябрьская, дом 11
тел. (84633) 3-41-23, e-mail: oao.gpn@gnp.gazprom.ru

Сертификат соответствия
N РОСС RU.АХ20.180439 от 15.06.2020г.
АИВО "Омсксертификация"

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям стандартов
ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, OHSAS 18001:2007

Резервуар: P-38 Вязк, см: 683 Количество, т: 540,00

Дата изготовления продукта: 16.04.2020 Дата отбора пробы: 16.04.2020

Наименование показателя	Метод испытаний	Норма НД	Факт. значение
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, в пределах	ГОСТ 33	5,00 - 10,00	8,84
Показатель преломления при 50°С, не ниже	ГОСТ 18995.2	1,4900	1,5189
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	ГОСТ 4333	160	214
Массовая доля неметаллических примесей, %, не более	ГОСТ 6370	Отсутствует	Отсутствует
Массовая доля селективных растворителей, %, не более:			
фенола	ГОСТ 1057	0,015	0,005
N-метилпиридина	ГОСТ 33093	0,010	0,004
Массовая доля воды, %, не более	ГОСТ 2477	Смаз	Смаз
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С, не более	ГОСТ Р 51069	Не нормируется, определяемо	943,3
	ASTM D 4052	Смаз	929,0

Заключение: Экстракт нефтяной (марка А) соответствует СТО 8403524-025-2015 ном. 1-2 Срок годности (срок хранения) - 3 года с даты изготовления Условия отбора пробы - по ГОСТ 2517-2012 Условия хранения продукта - в крытых складах защищенных или на сезонированной площадке, защищенной от действия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков (по ГОСТ 1510-84)

Исполнитель: ООО "Газпромнефть - СМ", Россия, 644080, с. Омск, пр. Губкина, 1
Начальник смены: Гарцова С.В.
Паспорт выдан: 17.04.2020 1:24:21

Общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть-СМ»
ИНН 50/0012015
444237, Российская Федерация, Самарская область,
г. Новокуйбышевск, ул. Октябрьская, дом 11
тел. (84633) 3-41-23, e-mail: oao.gpn@gnp.gazprom.ru

Сертификат соответствия
N РОСС RU.АХ20.180439 от 15.06.2020г.
АИВО "Омсксертификация"

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям стандартов
ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, OHSAS 18001:2007

Резервуар: P-38 Вязк, см: 683 Количество, т: 540,00

Дата изготовления продукта: 16.04.2020 Дата отбора пробы: 16.04.2020

Наименование показателя	Метод испытаний	Норма НД	Факт. значение
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, в пределах	ГОСТ 33	5,00 - 10,00	8,84
Показатель преломления при 50°С, не ниже	ГОСТ 18995.2	1,4900	1,5189
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С, не ниже	ГОСТ 4333	160	214
Массовая доля неметаллических примесей, %, не более	ГОСТ 6370	Отсутствует	Отсутствует
Массовая доля селективных растворителей, %, не более:			
фенола	ГОСТ 1057	0,015	0,005
N-метилпиридина	ГОСТ 33093	0,010	0,004
Массовая доля воды, %, не более	ГОСТ 2477	Смаз	Смаз
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С, не более	ГОСТ Р 51069	Не нормируется, определяемо	943,3
	ASTM D 4052	Смаз	929,0

Заключение: Экстракт нефтяной (марка А) соответствует СТО 8403524-025-2015 ном. 1-2 Срок годности (срок хранения) - 3 года с даты изготовления Условия отбора пробы - по ГОСТ 2517-2012 Условия хранения продукта - в крытых складах защищенных или на сезонированной площадке, защищенной от действия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков (по ГОСТ 1510-84)

Исполнитель: ООО "Газпромнефть - СМ", Россия, 644080, с. Омск, пр. Губкина, 1
Начальник смены: Гарцова С.В.
Паспорт выдан: 17.04.2020 1:24:21



Показатели свойств битума

Наименование показателей	Требования ГОСТ 33133	Фактические результаты
Глубина проникания иглы 0,1 мм, при 25 ⁰ С	71-100	77
при 0 ⁰ С	>21	24
Растяжимость, см, при 25 ⁰ С	>62	100
при 0 ⁰ С	>3,7	3,7
Максимальное усилие при растяжении, Н, при температуре, при 25 ⁰ С	–	1,2
при 0 ⁰ С	–	118
Температура размягчения ⁰ С,	> 47	49,5
Температура хрупкости, ⁰ С	< -18	-22
Динамическая вязкость, Па•с, при 60 ⁰ С, Условие 1	–	245,5
Изменение динамической вязкости после сдвигового воздействия, Па•с, при 60 ⁰ С, Условие 2	–	12,97
Испытания после старения по методу RTFOT		
Изменение массы образца после старения, %	<0,6	0,2
Изменение температура размягчения, ⁰ С, после старения	<7	6,2
Динамическая вязкость после старения, Па•с, при 60 ⁰ С, Условие 1	–	667,11
Изменение динамической вязкости после сдвигового воздействия, после старения Па•с, при 60 ⁰ С, Условие 2	–	24,72
Температура хрупкости после старения, ⁰ С	<-15	-19



Требования, сформулированные для пластификаторов

ПОЗИЦИЯ 1

высокая температура кипения и температура вспышки

ПОЗИЦИЯ 2

малые потери при прогреве (должен быть нелетучь)

ПОЗИЦИЯ 3

должен отсутствовать резкий запах

ПОЗИЦИЯ 4

совместим с компонентами системы, склонен к эффективной пластификации

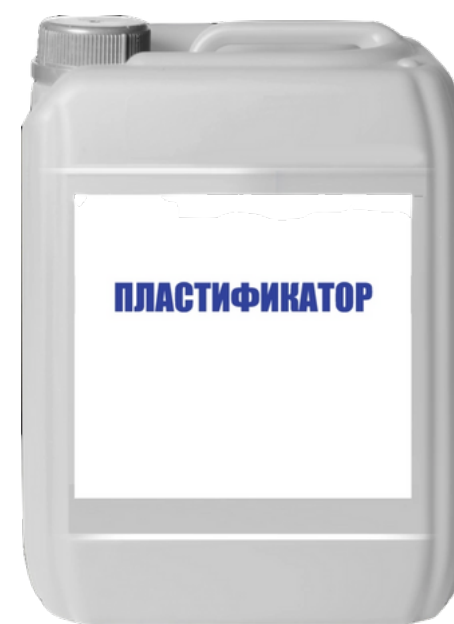
ПОЗИЦИЯ 5

класс опасности III или IV





Битум
IV класс
малоопасный



Пластификаторы
класс
опасности



Пластификаторы,

используемые в исследовании

№	НАИМЕНОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА
1	МАЗУТ
2	МАСЛО И-50
3	ПЛАСТИФИКАТОР
4	ЭКСТРАКТ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ (ЭСО)
5	КЭТГОЛ



Методики оценки

совместимости пластификатора и полимера

08

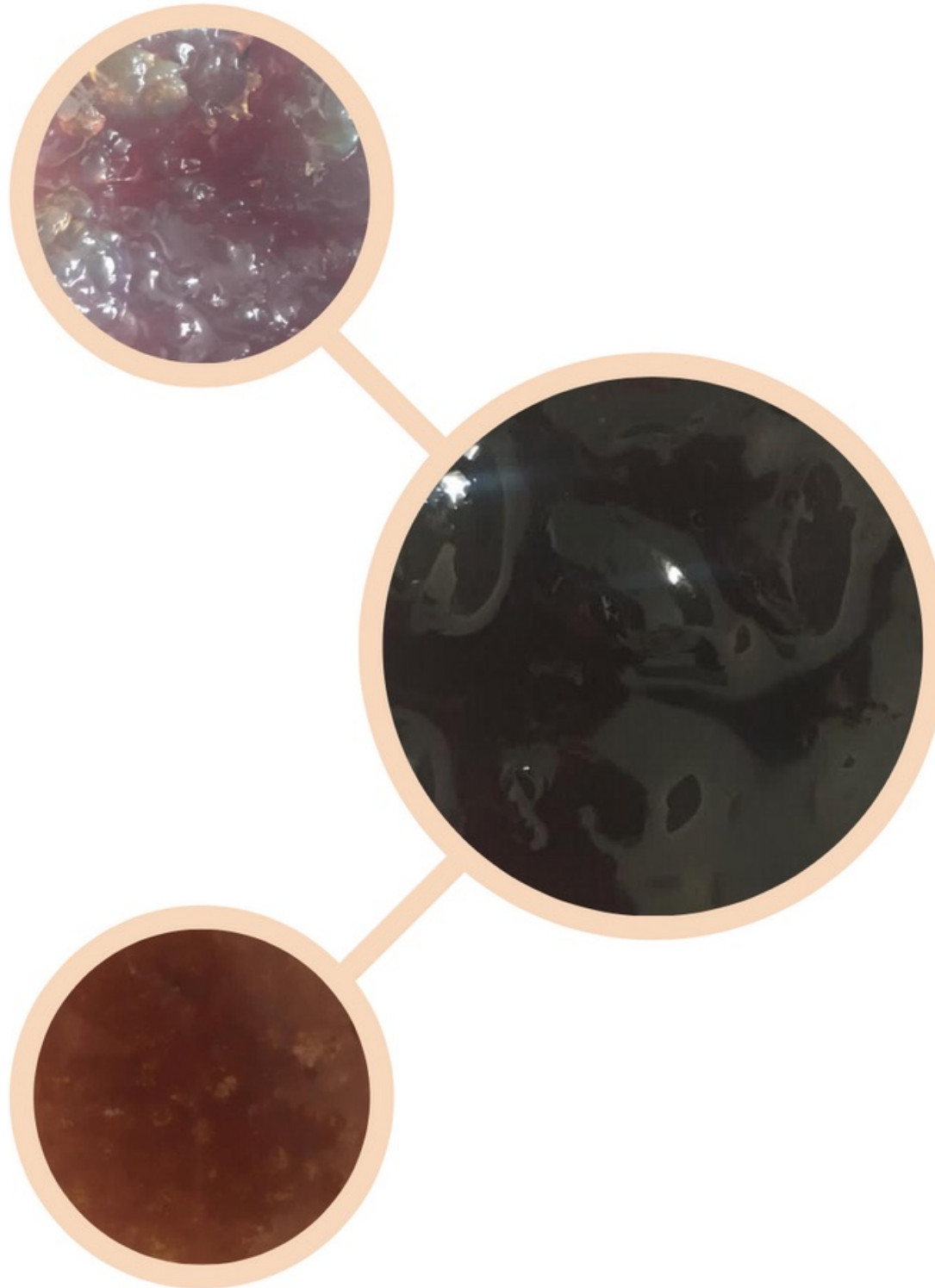
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ

основываются на вычислении изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где:

- ΔG изменение изобарно-изотермического потенциала (степень совместимости),
- ΔH изменение энтальпии,
- ΔS изменение энтропии,
- T температура.



ФИЗИЧЕСКИЕ:

- Деформационный метод;
- Метод диэлектрической спектроскопии;
- Акустический метод;
- Метод калориметрии.



ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ В ОТРАСЛИ МЕТОД ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВЯЖУЩЕГО



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ | АПРЕЛЬ 2021



ГОСТ EN 13399-2013
Битумы и битуминозные
вяжущие. Определение
стабильности
модифицированных
битумов при хранении

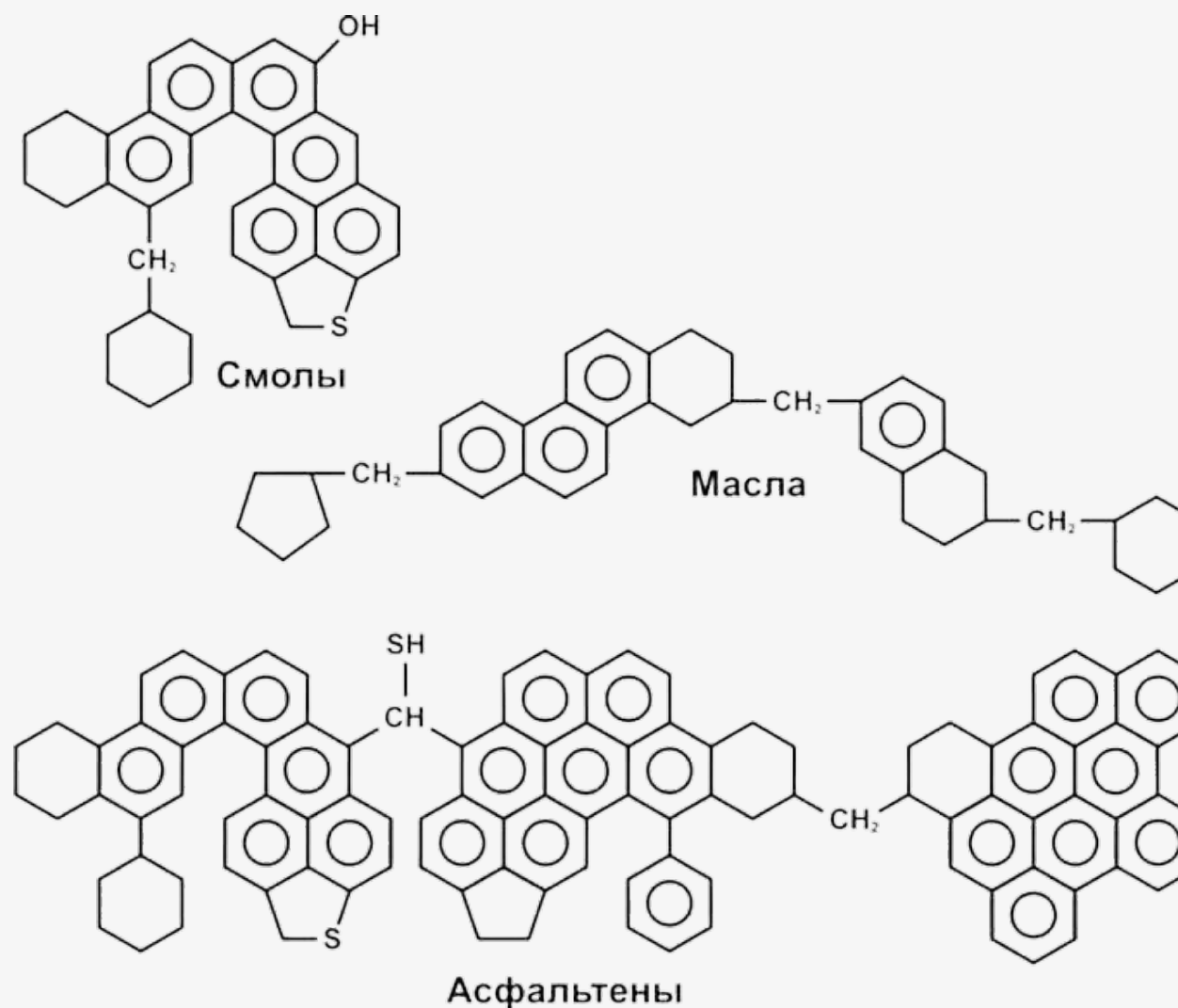
09



Групповой состав

пластификаторов

10



НАИМЕНОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА	НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, %	АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, %	СМОЛЫ, %	АСФАЛЬТЕНЫ, %
МАЗУТ	12,1	38,2	24,3	25,4
МАСЛО И-50	72,74	19,31	7,95	0
ПЛАСТИФИКАТОР	0	0	100	0
ЭСО	17,97	64,47	17,57	0
КЭТГОЛ	0	0	100	0





Время растворения полимера в пластификаторе

при температуре 165 °С
с принудительным перемешиванием

№	НАИМЕНОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА	ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ, МИН.
1	МАЗУТ	85
2	МАСЛО И-50	130
3	ПЛАСТИФИКАТОР	115
4	ЭСО	70
5	КЭТГОЛ	155



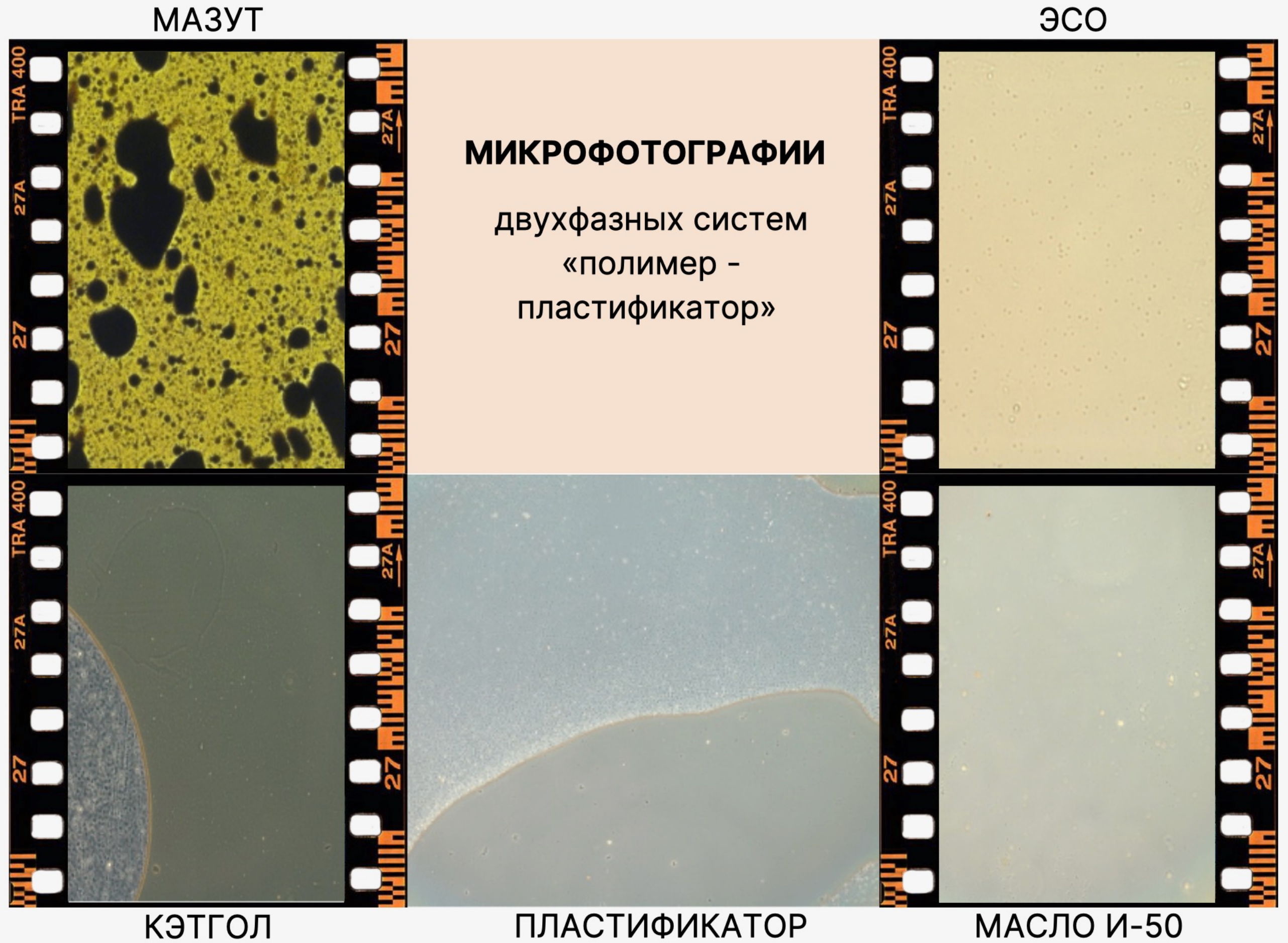
Исследование

процессов старения

№	НАИМЕНОВАНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА	ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ОБРАЗЦОВ ПБВ 90 ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ МЕТОДОМ RTFOT, %	ИЗМЕНЕНИЕ МАССЫ ПЛАСТИФИКАТОРА ПОСЛЕ 5 ЧАСОВ ПРОГРЕВА ПРИ 165°C, %
1	МАЗУТ	0,54	3,4
2	МАСЛО И-50	1,98	7,8
3	ПЛАСТИФИКАТОР	0,67	5,1
4	ЭСО	0,45	2,3
5	КЭТГОЛ	4,66	94,3



ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ И ГОМОГЕННОСТИ СИСТЕМ



Совместимость «полимер - пластификатор», используемая в полимерной промышленности

Полученные экспериментальные данные также коррелируют с численной оценкой совместимости двухфазных систем «полимер – пластификатор», базирующейся на термодинамическом подходе определения совместимости, используемом в полимерной промышленности.

Немаловажным фактором, определяющим совместимость полимера и пластификатора, является параметр взаимодействия χ , который определяется из формулы :

$$\frac{1}{T_m} = 0.002226 + 0.1351 \frac{1 - \chi}{V_1},$$

где T_m – температура взаимодействия, (т.е. растворение полимера);
 V_1 – молярный объем пластификатора



Влияние двухфазной системы «полимер – пластификатор» на физико-механические показатели ПБВ 90

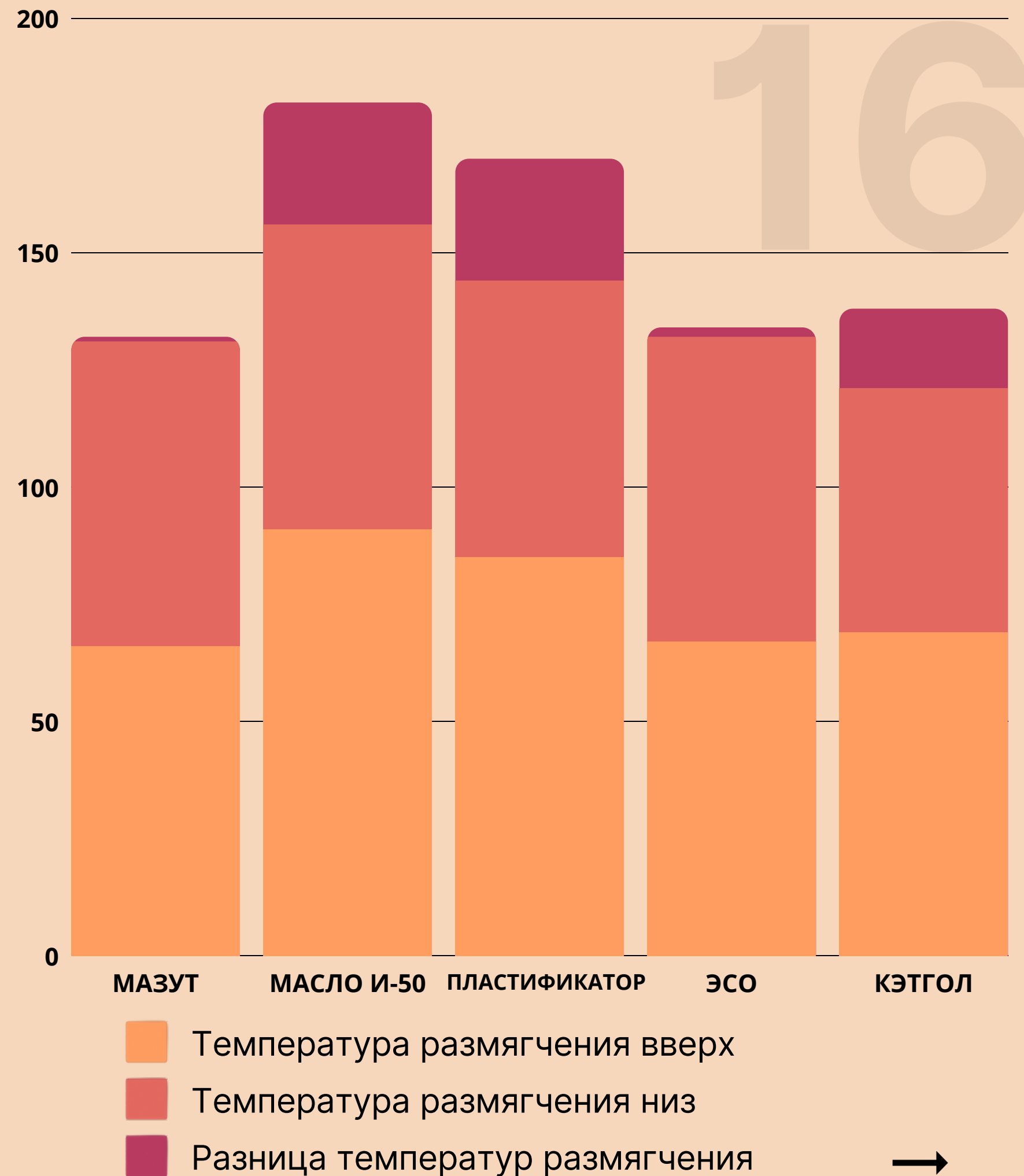
Наименование показателя	Требование ГОСТ	Наименование пластификатора						
		-	Мазут		Масло И-50	Пластификатор	ЭСО	Кэтгол
			10%	15%	10%	10%	10%	10%
Глубина проникания иглы 0,1 мм: 25 °С 0 °С	91-130	67	70	93	99	107	104	110
	не менее 40	23	31	44	49	41	43	52
Растяжимость, см: 25°С, 0°С,	не менее 30	≥150	63,7	65,7	60,3	68,8	73,4	61,8
	не менее 15	-	23,4	45,1	17,8	43,7	44,3	40,1
Температура, °С: размягчения хрупкости по Фраасу	не менее 51	54	65,3	66,5	69,4	61,1	65,0	60,4
	не выше -25	-18	-21	-25	-27	-21	-26	-25
Эластичность, %: 25°С 0°С	не менее 85	–	92	98	92	95	96	95
	не менее 75	–	68	77	70	79	78	78
Изменение массы после прогрева, %	не более 1	0,34	0,54	0,61	1,98	0,67	0,45	4,66
Температура вспышки, °С	220 не ниже	268	288	290	274	276	279	258

Оценка эффективности пластификаторов

Стабильность битумного вяжущего при
хранении в течение 72 часов
при температуре 185 °С

Наименование	Температура размягчения вверх	Температура размягчения низ	Разница температур размягчения
МАЗУТ	66	65	1
МАСЛО И-50	91	65	26
ПЛАСТИФИКАТОР	85	59	26
ЭСО	67	65	2
КЭТГОЛ	69	52	17

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ | АПРЕЛЬ 2021



Математический расчет

эффективности пластификаторов в составе ПБВ

17

Расчет критериев эффективности и обобщенного коэффициента эффективности ПБВ:

$$K_{\text{эф}}^i = \frac{Z_{\text{пок.}}^i}{Z_{\text{ГОСТ}}^i},$$

где:

$K_{\text{эф.}}^i$ — частный критерий эффективности i -го показателя;
 $Z_{\text{пок.}}^i$ — фактическое значение i -го показателя;
 $Z_{\text{ГОСТ}}^i$ — требуемое значение i -го показателя.

Формула справедлива в случае анализа показателей с обратной зависимостью: $K_{\text{изм. мас}}$ и $K_{\text{ст}}$, — в которых наименьшее значение параметра свидетельствует о качестве продукта:

$$K_{\text{стаб}}^i = \frac{Z_{\text{ГОСТ}}^i}{Z_{\text{пок.}}^i}$$

где:

$K_{\text{эф.}}^i$ — частный критерий эффективности i -го показателя;
 $Z_{\text{пок.}}^i$ — фактическое значение i -го показателя;
 $Z_{\text{ГОСТ}}^i$ — требуемое значение i -го показателя.

В основу расчета обобщенного критерия эффективности для каждого состава ПБВ была положена база частных критериев эффективности:

$$K_{\text{эф.}}^{\text{об.}} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n K_{\text{эф.}}^i},$$

где:

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



Частные критерии эффективности для ПБВ-90 в зависимости от вида пластификатора

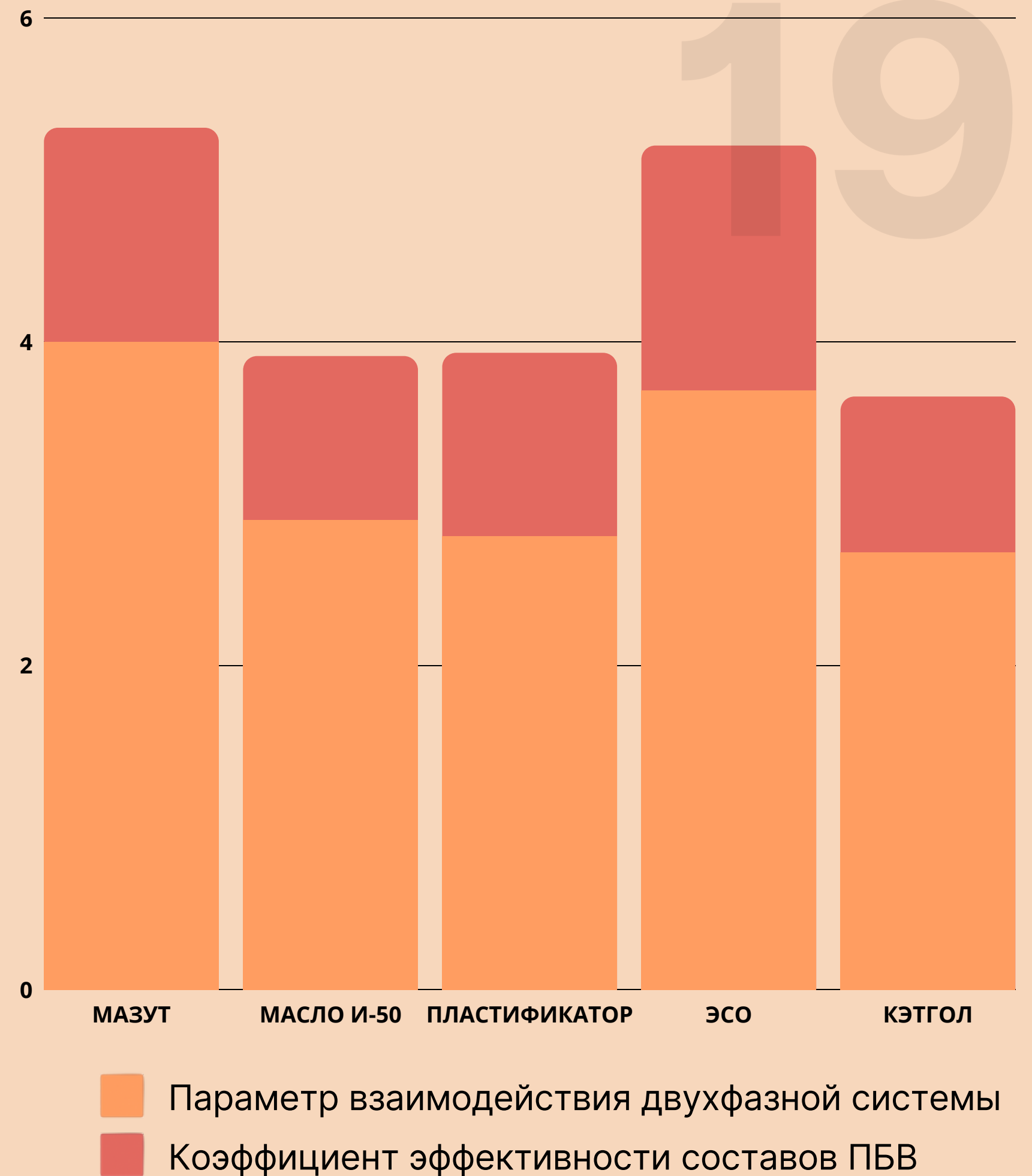
18

Наименование показателя	Наименование пластификатора				
	ЭСО	Кэтгол	Пластификатор	Масло И-50	Мазут
Глубина проникания иглы	1,16	1,22	1,19	1,10	0,78
Глубина проникания иглы	1,08	1,30	0,98	1,23	0,78
Растяжимость	2,45	2,06	2,29	2,01	2,12
Растяжимость	2,95	2,67	2,91	1,19	1,56
Температура размягчения по кольцу и шару	1,27	1,18	1,20	1,36	1,28
Температура хрупкости по Фраасу	1,04	1,00	0,84	1,08	0,84
Эластичность при 25°C	1,13	1,12	1,12	1,08	1,08
Эластичность при 0°C	1,04	1,04	1,05	0,93	0,91
Вспышка	1,27	1,17	1,25	1,25	1,31
Изменение массы после прогрева, %	2,22	0,21	1,49	0,50	1,81
Стабильность в тубах	2,5	0,29	0,19	0,19	5,00
Коэффициент эффективности ПБВ	1,51	0,96	1,13	1,01	1,32



Критерии эффективности для составов ПБВ 90 и совместимости двухфазной системы «полимер – пластификатор»

Наименование	Параметр взаимодействия двухфазной системы	Коэффициент эффективности составов ПБВ
МАЗУТ	4	1,32
МАСЛО И-50	2,9	1,01
ПЛАСТИФИКАТОР	2,8	1,13
ЭСО	3,7	1,51
КЭТГОЛ	2,7	0,96



Обоснование необходимости пластификаторов для приготовления битумных вяжущих марок РG

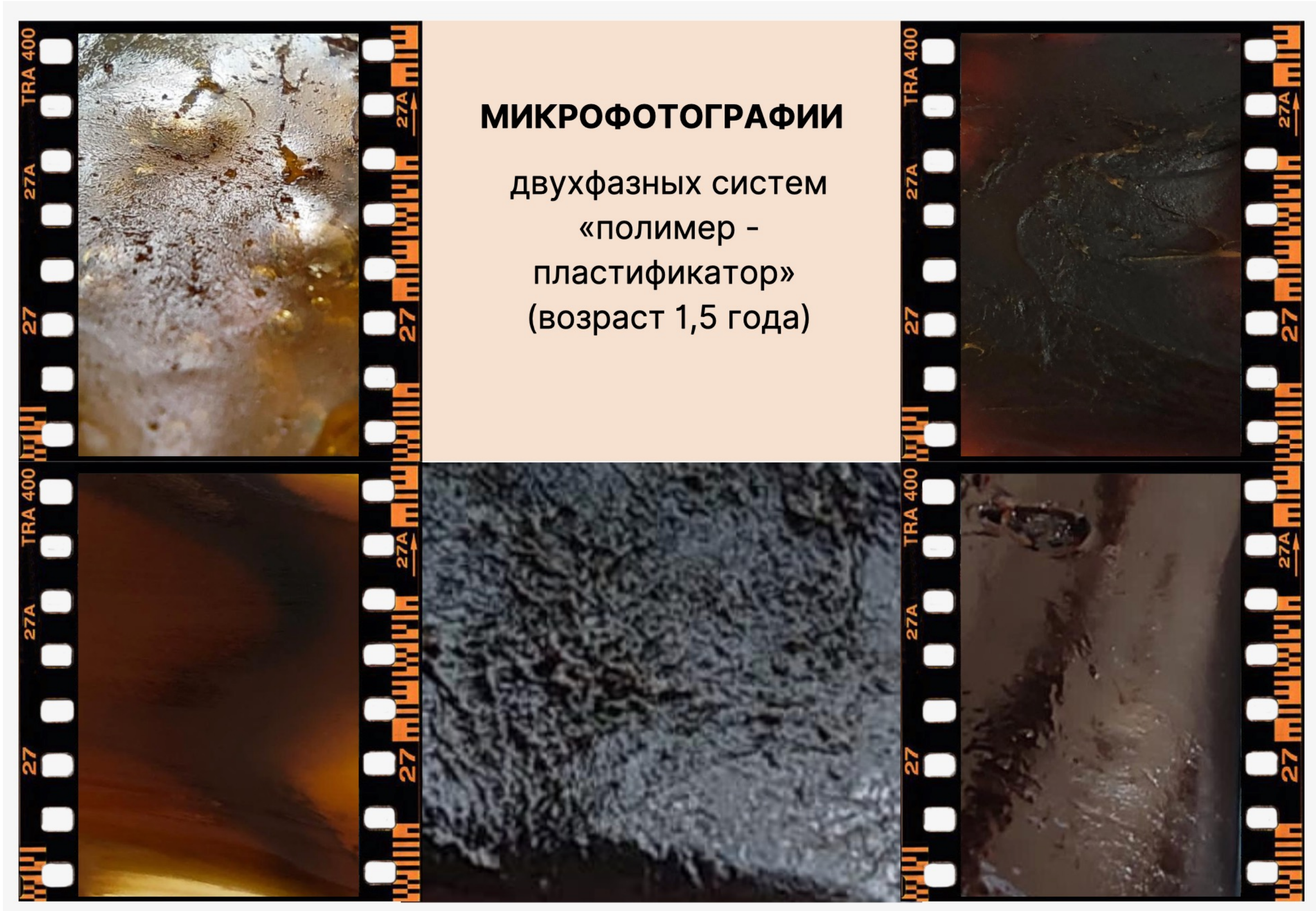
20

Наименование пластификатора при приготовлении ПБВ (номер состава)	Динамическая вязкость, Па•с		Сдвиговая устойчивость исходного вяжущего, °С	Изм. массы, %	Сдвиговая устойчивость вяжущего после старения RTFOT, °С	Низкотемпературная устойчивость на реометре (BBR)						Марка вяжущего
	135°С	165°С				-12°С		-18°С		-24°С		
						жесткость МПа	параметр m	жесткость МПа	параметр m	жесткость МПа	параметр m	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ЭСО	1,817	0,474	80,5	0,26	78,6	–	–	124,6	0,323	248,4	0,299	76/28
Экстракт марки А	1,866	0,423	81,2	0,30	80,4	–	–	125,5	0,327	242,6	0,298	76/28
Суперпластификатор	1,508	0,362	78,1	0,83	70,1	–	–	118,6	0,305	263,7	0,257	70/28
Масло промышленное	1,653	0,391	77,1	0,81	73,1	–	–	116,9	0,302	246,6	0,267	70/28
Мазут	1,954	0,545	83,6	0,36	80,9	–	–	136,5	0,315	258,9	0,285	76/28
Мет фракция	2,152	0,653	84,8	0,21	81,8	–	–	131,1	0,314	261,5	0,285	76/28
БНД 70/100	0,389	0,106	65,1	0,38	62,5	–	–	166,5	0,304	325,8	0,265	58/28
Без пластификатора	2,798	0,878	86,8	0,24	71,4	148,2	0,339	133,5	0,289	-	-	70/22

Примечание* Марка вяжущего определяется согласно столбцам 4-6 (верхний предел) и столбцам 7-12 (нижний предел) по ГОСТ 58400.3-2019 «Материалы вяжущие нефтяные битумные. Порядок определения марки»



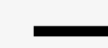
ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ И ГОМОГЕННОСТИ СИСТЕМ








Выводы

1. Совместимость компонентов является ключевым управляющим фактором в формировании устойчивой к деструктивным процессам полимерно-битумной матрицы, определяющей эффективность показателей ПБВ.
2. Этап оценки исходных сырьевых компонентов (полимера, пластификаторов) и их совместимости может дать прогноз эффективности работы модифицированного полимером битумного вяжущего.
3. Необходимо сформулировать общие требования к пластификаторам, используемым, как для приготовления ПБВ, так и для модифицированных вяжущих в целом.
4. Требуется разработка и внедрение методики оценки эффективности пластификаторов и модифицированных вяжущих с их использованием.

22



Спасибо за внимание !

<p>160-180 °C</p> <p>Битум Полимер</p> 	<p>140-160 °C</p> <p>Полимербитумное вяжущее</p> 	<p>Полимербитумное вяжущее</p> <p><i>Могу помочь!</i></p> <p>Пластификатор</p> 
<p>Полимербитумное вяжущее</p> 	<p>Полимербитумное вяжущее</p> <p>Пластификатор</p> 	<p>MOBILE PHONE 8-920-561-95-16</p> <p>EMAIL ADDRESS vysotskaya.ma@mail.ru</p>