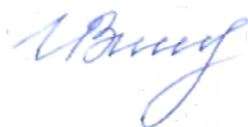


*На правах рукописи*



ИГНАТЕНКО ВИКТОРИЯ ЯКОВЛЕВНА

**Асфальтены и их использование для создания  
полимерных композиционных материалов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории полимерных композитов и адгезивов

Научный руководитель:

кандидат химических наук  
**Ильин Сергей Олегович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Кербер Михаил Леонидович**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, профессор кафедры технологии переработки пластмасс

кандидат химических наук, доцент  
**Емельянов Сергей Викторович**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Физико-технологический институт, заместитель заведующего кафедрой физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита состоится «17» декабря 2020 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в ИНХС РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте [www.ips.ac.ru](http://www.ips.ac.ru) и в научной библиотеке ИНХС РАН по адресу г. Москва, Ленинский проспект, д. 29.

Отзывы на диссертацию и автореферат направлять на e-mail [dissovet@ips.ac.ru](mailto:dissovet@ips.ac.ru) и по адресу 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН, Князевой М.И.

Автореферат разослан «16» октября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Князева М.И.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования и степень ее разработанности**

Истощение природных ресурсов и изменение характера энергетических систем являются большими вызовами, стоящими перед Россией. Вследствие постепенного истощения запасов легкой нефти частной задачей становится добыча тяжелой нефти, которая из-за высокого содержания асфальтенов имеет как высокую вязкость, делающую невозможным ее прямой транспорт существующими нефтепроводными линиями, так и относительно невысокую глубину переработки, снижающую ее ценность и ухудшающую экологическую обстановку в результате захоронения неперерабатываемых остатков.

Деасфальтизация тяжелой нефти является наиболее простым способом снижения ее вязкости, но приводит к образованию побочного продукта – асфальтенов. Соответственно, существуют две прикладных задачи: первая из них заключается в поиске наиболее эффективного способа проведения деасфальтизации, а вторая – в рациональной утилизации производимых асфальтенов. Деасфальтизацию проводят, добавляя к нефти алифатический растворитель, в котором асфальтены нерастворимы. Существует много моделей, описывающих осаждение асфальтенов, но, в общем случае, с понижением энергии межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя повышается доля осаждаемых асфальтенов. По этой причине кремнийорганические жидкости, с помощью которых можно извлечь большее количество асфальтенов при меньшем количестве используемого сырья по сравнению со стандартными углеводородными растворителями, являются наиболее перспективными к применению для деасфальтизации тяжелой нефти, но особенности строения и свойств, выделяемых при этом асфальтенов, остаются неизвестными. Кроме того, не достаточно ограничиться только выделением асфальтенов, их нужно как-то утилизировать для предотвращения экологической проблемы.

Асфальтены можно рассматривать как перспективный и недорогой наполнитель для полимерных матриц, схожий структурой с широко используемыми наполнителями для модификации полимеров: строение полиароматического ядра асфальтенов подобно строению графена, а слоистая структура наноагрегатов асфальтенов напоминает структуру монтмориллонита. Действительно, современные полимерные композиционные материалы получают все большее распространение и развитие вследствие уникального сочетания механических, теплофизических и других свойств, которые превосходят свойства традиционных материалов. Тем не менее, направление создания полимерных композитов с асфальтенами в качестве наполнителя является практически не разработанным: существует лишь несколько работ, в которых не было достигнуто ни заметного улучшения свойств у полученных материалов, ни высокой степени их наполнения. В то же время, успешное

использование асфальтенов в качестве наполнителей для создания полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами придаст им добавочную стоимость и приведет к полной перерабатываемости тяжелого углеводородного сырья. Разработка фундаментальных и практических основ применения асфальтенов при производстве современных композитов позволит сформировать знания, которые будут способствовать достижению лидирующих мировых позиций отечественными предприятиями в реализации нового типа недорогих наполнителей и создании новейших полимерных материалов с высокими эксплуатационными свойствами. В связи с этим, получение полимерных композитов с использованием асфальтенов является важной и актуальной задачей, соответствующей приоритетам, заданным Стратегией научно-технологического развития России, а именно переходу к новым материалам и повышению глубины переработки углеводородного сырья.

### **Цель и задачи работы**

**Основной целью работы** являлось создание нового типа полимерных композиционных материалов на основе как термопластичных, так и термореактивных полимеров и асфальтенов, а также исследование особенностей их структуры и физико-химических свойств.

Для достижения указанной цели предстояло решить следующие **задачи**:

- определить условия, обеспечивающие наиболее эффективную деасфальтизацию тяжелой нефти;
- установить структуру и свойства асфальтенового продукта, образующегося в результате деасфальтизации;
- выбрать полимерные матрицы для модификации асфальтенами с целью получения продуктов различного назначения – пластиков, клеев-расплавов, термореактивных связующих;
- совместить асфальтены с выбранными полимерными матрицами;
- определить фазовое состояние асфальтенов в полимерной среде;
- установить влияние асфальтенов на реологические, теплофизические, прочностные и адгезионные свойства композиционных материалов, а также кинетику отверждения в случае термореактивной природы связующего;
- выявить оптимальное содержание асфальтенов в полимерных материалах, обеспечивающее наилучший комплекс эксплуатационных свойств.

### **Научная новизна**

- Проведено систематическое исследование осаждения асфальтенов гексаметилдисилоксаном и установлены его оптимальная концентрация, а также состав, структура и свойства выделенных асфальтеновых продуктов.

- Выполнена функционализация асфальтенов для их использования как наполнителей полярных полимеров и продемонстрирована высокая эффективность концентрированных азотной и серной кислот в качестве реагента.

- Исследована и показана ограниченная совместимость асфальтенов с полимерными матрицами, улучшающаяся при повышении температуры.

- Рассмотрена модификация полимеров в условиях совместного введения асфальтенов и смол в составе асфальтенового продукта, что позволило добиться хорошей дезагломерации асфальтенов благодаря поверхностной активности смол, стабилизирующих асфальтены.

- Проведено наполнение асфальтенами полипропилена, полистирола, блок-сополимера стирола и изопрена, а также связующего на основе эпоксидианового олигомера и 4,4'-диаминодифенилсульфона. Исследованы реологические, теплофизические, прочностные и адгезионные свойства полученных материалов, содержащих от 5 до 40 % наполнителя.

- Показано непосредственное участие асфальтенов в реакции отверждения эпоксидного олигомера, приводящее к небольшому замедлению реакции и росту ее теплового эффекта.

#### **Практическая значимость работы**

- разработан метод деасфальтизации тяжелой нефти гексаметилдисилоксаном, который позволяет рекордно снизить как ее вязкость (в 94 раза), так и содержание серы (в 5 раз), тем самым повышая ценность нефти и снижая затраты на ее транспорт, а также приводит к высокому выходу продукта, пригодного для последующего использования в качестве модификатора полимерных матриц;

- предложены способы обработки асфальтенов концентрированной серной и азотной кислотами для получения нового продукта – функционализированных асфальтенов, которые могут служить для модификации свойств полярных полимеров;

- созданы клеи-расплавы с улучшенными адгезионными свойствами на основе блок-сополимера стирол-изопрен-стирол, содержащего асфальтены и смолы, играющие роли армирующих частиц и усилителя липкости, соответственно;

- произведены асфальтеносодержащие эпоксидные связующие с улучшенными теплофизическими, прочностными и адгезионными свойствами;

- продемонстрирован новый способ использования асфальтенов в качестве наполнителей полимеров и достигнута высокая степень наполнения (до 40 мас. %), что способствует решению экологической проблемы утилизации асфальтенов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- экстремальная зависимость выхода осаждающегося продукта, названного асфальтеновым, от отношения гексаметилдисилоксана и тяжелой нефти при проведении деасфальтизации;

- комплексный состав асфальтенового продукта, включающего асфальтены, смолы, тяжелые полиароматические соединения и парафин;
- вязкоупругость и неньютоновское поведение расплава асфальтенового продукта;
- ограниченная растворимость асфальтенового продукта в полимерных матрицах, улучшающаяся при нагревании и снижающаяся при сшивке;
- вязкопластичность эпоксидного олигомера, содержащего асфальтеновый продукт;
- участие асфальтенового продукта в реакции отверждения эпоксидного связующего;
- дуалистическое влияние асфальтенового продукта на свойства полимерных матриц, заключающееся в армирующем и, одновременно, пластифицирующем воздействии;
- упрочнение полимерных матриц асфальтеновым продуктом благодаря наличию твердых частиц асфальтенов в его составе;
- снижение жесткости и температуры стеклования модифицированных полимеров, а также улучшение смачивания ими поверхности из-за присутствия в асфальтеновом продукте смол.

### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач исследования, планирование экспериментальных работ, обсуждение полученных результатов и их интерпретация выполнены совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно выделял асфальтены из тяжелой нефти с использованием различных растворителей и их соотношений с нефтью, проводил их химическую модификацию разными способами, изготавливал композиционные материалы на основе термопластичных и термореактивных полимеров, исследовал реологические, прочностные и адгезионные свойства полученных композитов, обрабатывал и анализировал полученные экспериментальные данные, принимал непосредственное участие в подготовке научных статей и заявок на изобретения, а также представлял устные и стендовые доклады на научных конференциях.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов анализа, подтверждается сходимостью экспериментальных данных и отсутствием противоречий с данными литературных источников. В рамках диссертационной работы получен патент РФ на изобретение.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на российских и международных конференциях: 12-ой европейской адгезионной конференции “EURADH2018” и 4-ой лузо-бразильской конференции по адгезии и адгезивам “CLBA2018” (Лиссабон, Португалия, 2018), 5-ой международной конференции по термопластичным полимерам (Санкт-Петербург, Россия, 2018), 14-ой и 15-ой международных Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”

(Санкт-Петербург, Россия, 2018 и 2019), Юбилейной научной конференции ИНХС РАН (Москва, Россия, 2019) и 13-ой ежегодной европейской реологической конференции “AERC2019” (Порторож, Словения, 2019).

**Основные результаты диссертационной работы** опубликованы в 7 статьях в ведущих российских и зарубежных научных журналах, представлены в тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях и патенте РФ на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, списка цитируемых литературных источников, включающего 369 наименований. Материал диссертации изложен на 152 страницах, содержит 17 таблиц и 69 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения диссертационного исследования, выносимые на защиту.

**Глава 1** посвящена анализу литературных данных по теме диссертации и состоит из девяти разделов. Первый раздел относится к истории создания и развития полимерных композиционных материалов (ПКМ), а также их применению. Во втором разделе рассмотрены типы ПКМ, а в третьем – описаны их характеристики. Главное из преимуществ ПКМ по сравнению с традиционными материалами – это уникальное сочетание их свойств. Показано, как в зависимости от состава и количественного соотношения компонентов свойства ПКМ можно регулировать и в результате получать материалы с требуемыми параметрами. В четвертом разделе описаны экспериментальные методы исследования структуры ПКМ. Более подробно рассмотрена реология многокомпонентных полимерных материалов в пятом разделе, а именно реология смесей совместимых и несовместимых полимеров и реология наполненных полимеров. В шестом разделе обзора рассматривается применение ПКМ в качестве адгезивов, а в седьмом – использование асфальтенов в качестве наполнителей для ПКМ. Рассмотрены структура асфальтенов, возможные способы их выделения из нефти, подходы к химической модификации, а также получение полимерных композитов с асфальтенами. В последнем, девятом разделе сделаны выводы о перспективности применения кремнийорганических жидкостей для деасфальтизации нефтяного сырья, а также об использовании асфальтенов в качестве наполнителей для полимерных матриц.

**Глава 2** посвящена описанию экспериментальной части работы и содержит сведения об объектах исследования, использованном экспериментальном оборудовании, реактивах, методах и методиках испытаний.

**Объекты исследования.** Асфальтены выделяли из нефти Ашальчинского месторождения (Татарстан, Россия), групповой состав которой включает 23.1% насыщенных углеводородов, 45.6% ароматических углеводородов, 23.8% смол и 7.5% асфальтенов (при их осаждении гептаном). В качестве осадителя асфальтенов использовали х.ч. гептан и ос.ч. гексаметилдисилоксан (ГМДС) (ЭКОС-1, Россия). Объемное соотношение ( $v$ ) между осадителем и нефтью варьировали от 1/2 до 40/1 об/об. В качестве окислителей для химической модификации асфальтенов применяли 96%-ную серную кислоту и 65%-ную азотную кислоту.

Для создания ПКМ использовали аморфный полистирол (ПС) марки 158K (BASF, Германия), изотактический полипропилен (ПП) марки LyondellBasell 6100 (Нидерланды), триблок-сополимер стирол-изопрен-стирол (СИС) марки Vector 4411A (Dexco, США), а также диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА) марки DER-330 (Dow Chemical, Германия), являющийся аналогом эпоксидианового олигомера ЭД-22. ДГЭБА отверждали 4,4-диаминодифенилсульфоном (ДДС) производства Sigma-Aldrich (Германия); соотношение между олигомером и отвердителем соответствовало стехиометрии и было равно 74.4/25.6 мас./мас.

Композиции из термоплавких полимеров и асфальтенового продукта получали из расплава с помощью двухроторного лабораторного смесителя закрытого типа Polydrive (HAAKE, Германия). Изготовление пленок из полимерных смесей для дальнейшего тестирования осуществляли с использованием лабораторного ламинатора HLCL-1000 (ChemInstruments, США). Композиции на основе эпоксидного олигомера и асфальтенового продукта готовили в несколько этапов: сначала их перемешивали при 120°C с целью растворения асфальтенов в среде ДГЭБА, после чего смесь охлаждали до 25°C и гомогенизировали с помощью диспергатора T18 digital ULTRA-Turax<sup>®</sup> фирмы IKA (Германия) для уменьшения размера нерастворившихся частиц асфальтенов, затем добавляли отвердитель, связующее снова перемешивали и потом отверждали при 160-180°C.

**Методы исследования.**<sup>1</sup> Элементный состав определяли на приборе Flash 2000 (Thermo Scientific, Германия). Для построения фазовых диаграмм бинарных систем использовали интерференционные картины зоны взаимодиффузии полимера и асфальтенового продукта, полученные методом лазерной микроинтерферометрии с использованием в качестве источника света монохроматического излучателя KLM-A532-15-5 (ФТИ-Оптроник, Россия) с длиной волны 532 нм. Микрофотографии асфальтеносодержащих композитов получали на микроскопе МБИ-1 при использовании объектива с увеличением  $\times 3.5$  и цифровой камеры с матрицей Sony IMX226. Измерение краевых углов осуществляли на гониометре LK-1 (OpenScience, Россия).

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность сотрудникам ИНХС РАН: В.В. Макаровой, Е.Б. Крутько, Д.С. Бахтину, И.С. Левину, Р.С. Борисову и А.Е. Батову, за проведение лазерной интерферометрии, элементного анализа, измерения краевых углов смачивания, рентгеноструктурного анализа, регистрации масс-спектров и группового анализа.

Реологические свойства изучали на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США). Для получения кривых течения и частотных зависимостей модулей упругости и потерь использовали рабочий узел конус-плоскость (диаметр конуса 25 мм для высоковязких образцов и 40 мм для низковязких, угол между образующей конуса и плоскостью  $2^\circ$ ). Для образцов, отверждающихся во время испытания, использовали рабочий узел плоскость-плоскость (диаметр плоскости 8 мм, расстояние между плоскостями 500 мкм), тогда как для уже отвержденных образцов применяли метод двухточечного изгиба для проведения динамического механического анализа (ДМА).

Теплофизические свойства исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе MDSC 2920 (TA Instruments, США). Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония). Средневесовую молекулярную массу асфальтеновых продуктов рассчитывали на основании масс-спектров МАЛДИ, полученных на масс-спектрометре Bruker autoflex speed (Германия). Групповой состав асфальтеновых продуктов определяли методом двухстадийного градиентного элюирования на установке Градиент-М (АО "Институт нефтехимпереработки", Россия).

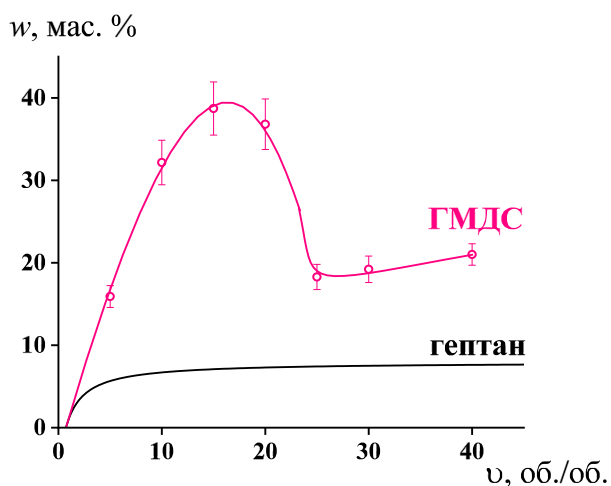
Прочностные и адгезионные показатели измеряли с помощью разрывной машины ТТ-1100 (ChemInstruments, США). Зондирование липкости выполняли на анализаторе ТА.XT plus (Stable Microsystems, США).

### **Глава 3. Получение, структура и модификация асфальтенов**

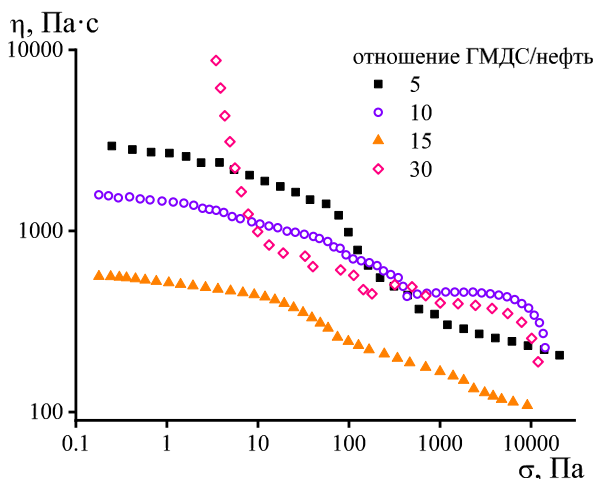
Структура и, соответственно, свойства асфальтенов могут зависеть существенным образом от происхождения нефти, метода деасфальтизации и выбранного способа химической модификации. В свою очередь, характеристики асфальтенов могут оказывать определяющее влияние на показатели конечных асфальтеносодержащих композиционных материалов, что делает важным знание взаимосвязи структуры, свойств и предыстории получения асфальтенов. Исследованы асфальтены, полученные традиционным методом с использованием гептана, а также образцы, выделенные разработанным новым улучшенным методом осаждения асфальтенов с помощью ГМДС, позволяющим более эффективно деасфальтизовать нефть. Кроме того, детально исследована структура и свойства асфальтенов и изучена возможность их химической модификации.

Деасфальтизация снижает вязкость тяжелой нефти и уменьшает содержание серосодержащих соединений. Разные углеводородные растворители осаждают разное количество асфальтенов. В общем случае, с понижением энергии межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя, выражающейся параметром растворимости ( $\delta$ ), повышается доля осаждаемых асфальтенов, поскольку возрастает разница между параметрами растворимости асфальтенов и растворителя. Гексаметилдисилоксан ( $\delta = 12.4 \text{ МПа}^{0.5}$ ) помогает

добиться большего выхода асфальтенов ( $\delta = 19\text{--}22 \text{ МПа}^{0.5}$ ), чем при использовании того же объема гептана ( $\delta = 15.3 \text{ МПа}^{0.5}$ ).<sup>[1]</sup> Однако следует понимать, что смена растворителя приводит к получению другого продукта, структура и физико-химические свойства которого отличаются от структуры и свойств асфальтенов, выделенных стандартной процедурой с использованием гептана. Более того, выход продукта, условно названный асфальтовым, оказывается зависимым от отношения растворитель/нефть (Рисунок 1), причем в случае использования ГМДС зависимость проходит через максимум, приходящийся на  $\nu=15/1$ , тогда как при использовании гептана выход практически не меняется при  $\nu > 10$ .



**Рисунок 1** – Зависимость выхода асфальтенового продукта ( $w$ ) от отношения растворитель/нефть ( $\nu$ )



**Рисунок 2** – Кривые течения асфальтеновых продуктов, полученных при различном отношении ГМДС/нефть;  $T = 120^\circ\text{C}$

Согласно групповому анализу асфальтеновых продуктов, ГМДС позволяет удалять из нефти асфальтены, а также другие полиароматические соединения, смолы и часть парафино-нафтен (Таблица 1). При  $\nu < 20$  средняя молекулярная масса продукта слабо зависит от используемого отношения ГМДС/нефть и приблизительно равна 400 г/моль (для асфальтенов, выделенных гептаном, обычно 580–780 г/моль).<sup>[2]</sup> Более высокое отношение ГМДС/нефть (например,  $\nu = 30$ ) приводит к нарастанию доли парафино-нафтен и уменьшению средней молекулярной массы до 360 г/моль. Дифрактограммы продуктов позволили рассчитать структурные особенности асфальтенов, входящих в их состав, а именно: среднее расстояние между молекулами асфальтенов в их наноагрегатах ( $l$ ), среднее число асфальтенов в наноагрегате ( $k$ ) и среднее число ароматических колец в полиароматическом ядре ( $m$ ). С повышением отношения ГМДС/нефть размер полиароматического ядра асфальтенов возрастает, а размер наноагрегатов проходит через максимум, причем максимальное межафальтеновое расстояние в наноагрегатах наблюдается в случае минимального размера полиароматического ядра. Таким

[1] Ilyin S., et al / J. Pet. Sci. Eng. 2016. V. 147. pp. 211–217.

[2] Wu Q., et al / Energy Fuels, 2014. V. 28, N 5, pp. 3010–3015; Wang, W., et al / Energy Fuels, 2017. V. 31, N 9, pp. 9140–9151.

образом, изменение отношения ГМДС/нефть приводит к осаждению соединений, различающихся полиароматическим ядром и относительным объемом периферийных углеводородных групп, препятствующих сближению асфальтеновых молекул в их наноагрегатах. При этом экстремальная зависимость выхода продукта объясняется существенным ростом доли осаждающихся парафино-нафтен в его составе при  $v \geq 25$ . Особенностью ГМДС оказалась кристаллизация в нем парафина при большом  $v$ . Это приводит к одновременному осаждению из тяжелой нефти как парафина, так и асфальтенов, которые, однако, между собой несовместимы. В результате при избыточном отношении ГМДС/нефть происходит снижение выхода асфальтенов вследствие нарастания выхода парафинов, вытесняющих асфальтены в фазу мальтенов.

**Таблица 1** – Выход, групповой состав, молекулярная масса и особенности структуры асфальтеновых продуктов, полученных при разных отношениях гексаметилдисилоксан/нефть

| $v$  | Выход, мас. % | Группа          |                   |                   |              |            | $M_w$ , г/моль | $l$ , Å | $k$ | $m$  |
|------|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|--------------|------------|----------------|---------|-----|------|
|      |               | Парафино-нафтен | Тяжелая ароматика | Нейтральные смолы | Кислые смолы | Асфальтены |                |         |     |      |
| 5/1  | 15.9          | 7.5             | 20.6              | 10.1              | 34.3         | 23.6       | 394            | 4.10    | 2.8 | 5.17 |
| 10/1 | 32.2          | 8.0             | 23.5              | 10.6              | 34.6         | 20.2       | 398            | 3.85    | 3.6 | 5.93 |
| 15/1 | 38.7          | 6.6             | 21.4              | 10.3              | 39.4         | 19.3       | 397            | 3.88    | 3.2 | 7.21 |
| 30/1 | 19.2          | 22.3            | 14.9              | 10.5              | 36.3         | 12.1       | 363            | 3.89    | 3.3 | 7.26 |

При  $T = 58-62^\circ\text{C}$  асфальтеновые продукты переходят из стеклообразного состояния в вязкотекучее, проявляя при этом вязкоупругость и неньютоновский характер течения. При  $v > 25$  продукт демонстрирует вязкопластичное поведение (Рисунок 2), выражающееся в наличии предела текучести, что, вероятно, связано со структурообразованием асфальтенов в обогащенной парафином среде, тогда как другие образцы псевдопластичны, причем наименьшую вязкость имеет асфальтеновый продукт, полученный при отношении ГМДС/нефть 15/1. При прочих равных условиях, меньшая вязкость продукта облегчит его смешение с полимерной матрицей. Кроме того, это же отношение 15/1 является оптимальным с точки зрения удаления наибольшего количества асфальтенов и смол. Оно позволяет провести как более полное обессеривание тяжелой нефти (содержание серы снижается с 3.6 до 0.67 %), так и более существенное снижение ее вязкости (с 4.25 до 0.045 Па·с) по сравнению с традиционной деасфальтизацией гептаном (концентрация серы и вязкость снижаются до 3.144% и 1.7 Па·с, соответственно). По этим причинам, асфальтеновый продукт, полученный при  $v = 15$ , был использован в дальнейшей работе. Далее в целях упрощения текста он будет называться асфальтенами, несмотря на фактическое содержание в нем других компонентов нефти.

Обработка асфальтенов концентрированной  $\text{HNO}_3$  приводит к существенному росту содержания азота и кислорода при сохранении общей массы практически неизменной (Таблица 2). Это указывает на окисление периферийных углеводородных групп асфальтенов, что также подтверждается уменьшением отношения Н/С, и их трансформацию в нитро- и карбокси-

группы. Использование концентрированной  $H_2SO_4$  приводит к более значительному окислению асфальтенов, что выражается в большем увеличении содержания кислорода и заметном приросте массы в результате модификации. При этом содержание серы также возрастает, что указывает на привитие сульфокислотных групп к полиароматическому ядру асфальтенов. Таким образом, химическая модификация позволяет получить более полярные асфальтены, схожие структурой с оксидом или нитратом графена. Они могут подойти для модификации свойств полярных полимеров, но продемонстрировали абсолютную несовместимость с неполярными и слабополярными полимерными матрицами, использованными в данной работе.

**Таблица 2** – Элементный состав и выход модифицированных асфальтенов

| Окислитель | Выход продукта, %<br>от исходной массы | Содержание элементов, мас. % |      |      |      |         | Н/С,<br>ат./ат. |
|------------|----------------------------------------|------------------------------|------|------|------|---------|-----------------|
|            |                                        | С                            | Н    | N    | S    | О и др. |                 |
| -          | -                                      | 81.39                        | 8.97 | 1.00 | 5.53 | 3.11    | 1.32            |
| $HNO_3$    | 101.4                                  | 65.8                         | 6.66 | 5.38 | 4.68 | 17.48   | 1.21            |
| $H_2SO_4$  | 133.4                                  | 47.45                        | 4.75 | 0.78 | 7.05 | 39.97   | 1.20            |

#### Глава 4. Полимерные композиты на основе асфальтенов и термопластов

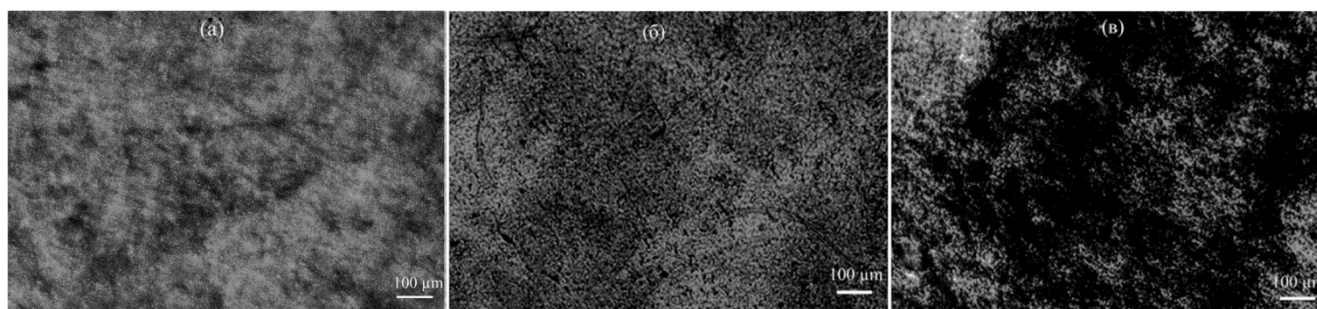
В данной главе рассмотрена возможность использования асфальтенов для создания новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе использования термопластичных полимеров таких, как полистирол, полипропилен и тройной блок-сополимер стирол-изопрен-стирол. Рассмотрены совместимость асфальтенов с полимерной матрицей, структурные особенности полученных материалов, а также их реологические, теплофизические и прочностные свойства; кроме того, для смесей на основе блок-сополимера оценены адгезионные характеристики и рассмотрена возможность их использования в качестве клеев-расплавов.

**Таблица 3** – Прочность ( $\sigma_t$ ), удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ), модуль упругости ( $E$ ), температура стеклования ( $T_g$ ) и плавления ( $T_m$ ) композитов в зависимости от содержания асфальтенов

| $C_{асф},$<br>% | Полистирол       |                |           |            |       | Полипропилен     |                |           |            |
|-----------------|------------------|----------------|-----------|------------|-------|------------------|----------------|-----------|------------|
|                 | $\sigma_t$ , МПа | $\epsilon$ , % | $E$ , МПа | $T_g$ , °C |       | $\sigma_t$ , МПа | $\epsilon$ , % | $E$ , МПа | $T_m$ , °C |
|                 |                  |                |           | ДСК        | ДМА   |                  |                |           |            |
| 0               | 22.2±3.9         | 6.0±2.6        | 380±200   | 106.8      | 122.9 | 27.6±1.7         | 11.9±2.7       | 520±80    | 166.6      |
| 5               | 20.9±3.5         | 4.7±2.5        | 550±270   | 105.7      | 116.6 | 27.5±4.1         | 9.0±1.3        | 470±100   | 166.1      |
| 10              | 22.8±5.6         | 5.3±1.2        | 460±210   | 103.2      | 117.4 | 26.1±3.8         | 11.8±0.8       | 410±130   | 166.2      |
| 20              | 17.5±2.7         | 6.5±0.4        | 200±130   | 99.9       | 117.4 | 22.3±5.2         | 13.6±7.2       | 250±150   | 166.0      |
| 30              | 5.1±1.9          | 3.4±1.2        | 190±90    | 97.0       | 115.3 | 11.5±2.3         | 3.4±1.4        | 380±70    | 164.3      |

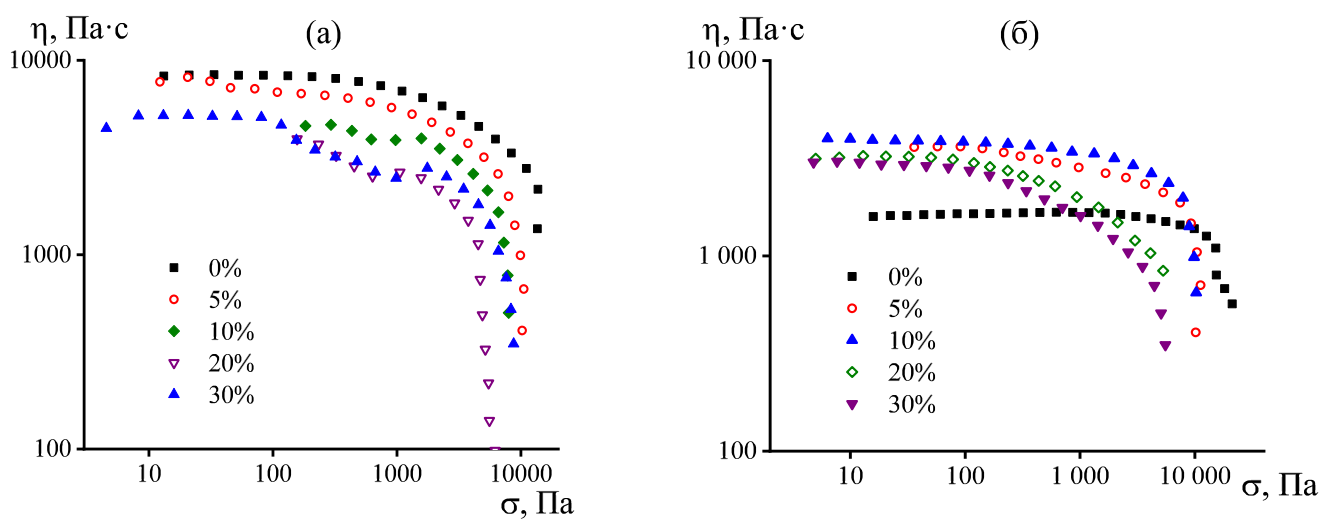
Асфальтены частично растворимы в среде термопластичных полимеров, причем совместимость улучшается с повышением температуры. В результате асфальтены оказывают на полимеры пластифицирующее воздействие, понижая как температуру стеклования полистирола, так и температуру кристаллизации полипропилена (Таблица 3). Из-за ограниченной совместимости, смешение в расплаве обеспечивает диспергирование только части асфальтенов до уровня молекул или наноагрегатов (которые из-за их размера 1.5-2 нм можно рассматривать в качестве наночастиц), тогда как большая часть асфальтенов представлена в матрице в виде частиц микронного размера. При этом природа полимера влияет

на размер частиц. В случае наполнения полипропилена наблюдается лучшая диспергируемость асфальтенов и отсутствие агломератов (Рисунок 3а). При смешении асфальтенов с полистиролом образуются как наноразмерные частицы асфальтенов (что подтверждается изменением окраски полимерной матрицы с бесцветной на желто-красную в тонком слое), так и их агломераты со средним размером 4 мкм (Рисунок 3б); более того, при высоком содержании асфальтенов происходит формирование пространственных агрегатов, заполняющих полимерную матрицу (Рисунок 3в).



**Рисунок 3** – Микрофотографии полипропилена (а) и полистирола (б, в), наполненных 10 (б), 20 (а) и 30 мас. % асфальтенов (в)

Добавление асфальтенов к полипропилену приводит к снижению вязкости, в то время как в случае с полистиролом происходит ее увеличение, но только в области низких скоростей сдвига (Рисунок 4). Снижение вязкости обусловлено ограниченным растворением асфальтенов в полимерной среде (растворимость асфальтенов в ПП и ПС при 250°C составляет 10 и 7 %, соответственно, согласно данным микроинтерферометрии), тогда как ее рост может быть связан с образованием пространственной структуры из агрегирующихся микрочастиц. При этом во всех случаях вязкость композитов оказывается ниже вязкости полимерных матриц при ее измерении в условиях высоких скоростей сдвига, что может быть связано с межфазным скольжением по границе полимер–асфальтены.



**Рисунок 4** – Кривые течения полипропилена (а) и полистирола (б), содержащих разную концентрацию асфальтенов.  $T = 180$  (а) и  $220^\circ\text{C}$  (б)

При наполнении полимеров до содержания асфальтенов 10 мас. % их прочностные показатели не претерпевают существенных изменений (Таблица 3), тогда как ухудшение механических свойств при большем содержании асфальтенов может быть связано с наличием неоднородностей в структуре материала, а также с пластифицирующим воздействием асфальтенов.

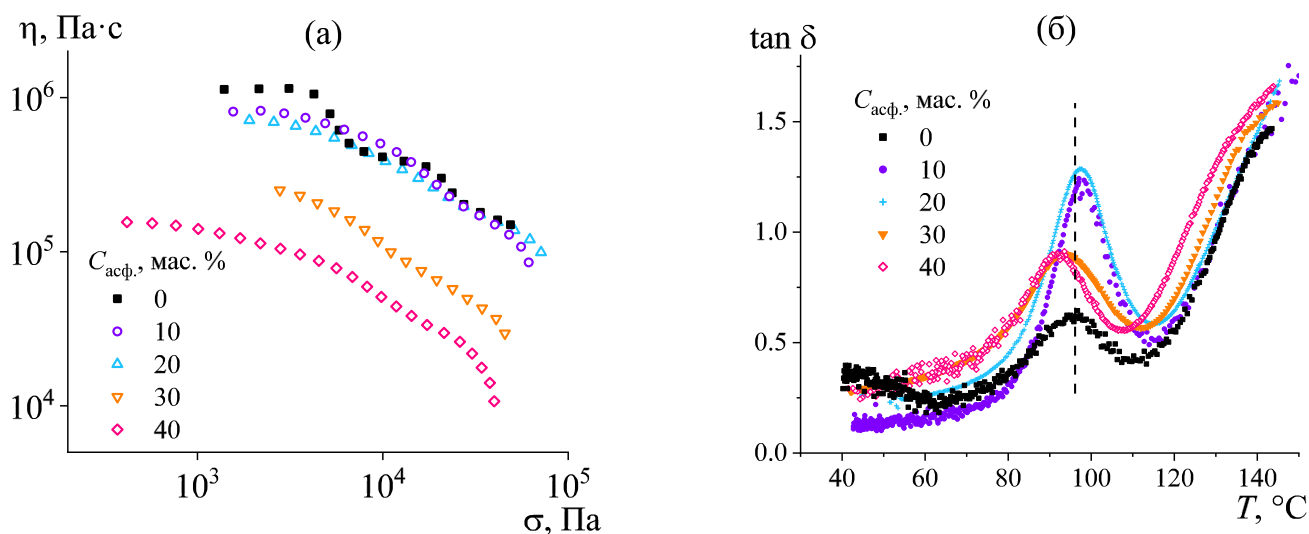
Благодаря пластифицирующему воздействию, асфальтены могут выступать в качестве добавки к триблок-сополимеру стирола и изопрена для получения полимерных клеев-расплавов на его основе. При этом асфальтены могут играть одновременно две роли. При высокой температуре, соответствующей температуре применения клея, асфальтены находятся в вязко-текущем состоянии и выступают в качестве пластификатора адгезива, изменяя его вязкостные свойства (Рисунок 5а). Поскольку СИС характеризуется микрофазовым расслоением с образованием ламелярных микродоменов до температуры, по крайней мере, 220°C,<sup>[3]</sup> асфальтены могут быть неравномерно распределены в полимерной матрице, концентрируясь в одной из микрофаз. Наибольшая ньютоновская вязкость связана с общей вязкоупругостью системы, тогда как вязкость в неньютоновской области обусловлена вынужденным переходом макромолекул в высокоэластическое или стеклообразное состояния.<sup>[4]</sup> В случае СИС неньютоновское течение определяется поведением микрофазы блоков стирола из-за большей близости температуры стеклования данной микрофазы к температуре испытания. Поскольку 10–20% асфальтенов уменьшают только наибольшую ньютоновскую вязкость, то они концентрируются и пластифицируют микрофазу блоков изопрена, но не меняют поведение микрофазы блоков стирола. Большее содержание асфальтенов приводит к тому, что они проникают и пластифицируют, в том числе, микрофазу блоков стирола. Это приводит к тому, что при содержании асфальтенов 30% и выше вязкость смесей снижается более интенсивно и во всей области напряжений.

Введение 10–20 мас. % асфальтенов слегка повышает температуру стеклования (на 1.5°C) и приводит к тому, что тангенс угла механических потерь ( $\tan\delta = G''/G'$ ) становится больше 1.0 (Рисунок 5б). Такие системы способны формировать хорошую адгезионную связь благодаря лучшей текучести и способности заполнять шероховатости склеиваемых поверхностей, т.е. проявляют свойства клеев-расплавов и чувствительных к давлению адгезивов. Возможно, рост  $\tan\delta$  обусловлен тем, что асфальтены, концентрируясь в микрофазе блоков изопрена, повышают ее объемное содержание и тем самым снижают общую жесткость блок-сополимера. Увеличение содержания асфальтенов до 30–40 мас. % снижает температуру стеклования смеси на 4°C,

---

[3] Han, C.D. Rheology and processing of polymeric materials: Polymer Rheology / Oxford University Press, 2007. – V. 1. – 736 p.  
[4] Malkin A.Y., et al / Eur. Polym. J. 1974. V. 10. N 5. P. 445; Vinogradov G.V. / Polymer. 1977. V. 18. N 12. P. 1275.

вероятно, вследствие того, что при таком высоком содержании асфальтены подавляют микрофазовое расслоение и пластифицируют всю массу блок-сополимера.

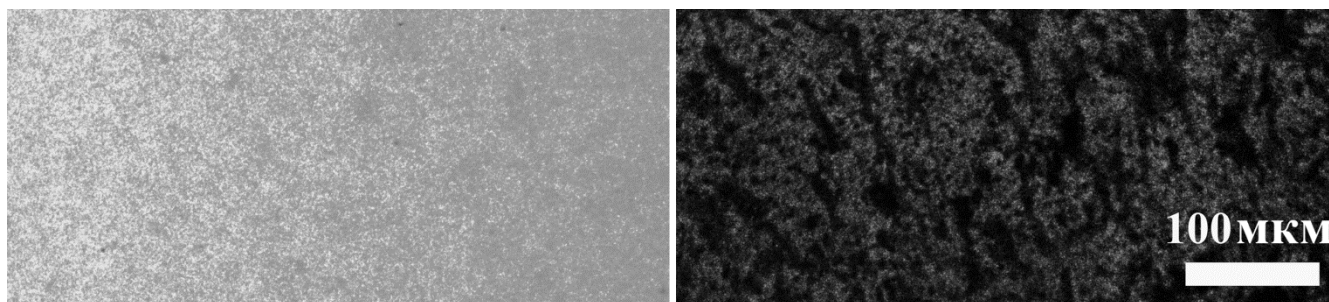


**Рисунок 5** – Кривые течения при 120°C (а) и температурные зависимости тангенса угла механических потерь (б) СИС, содержащего разную концентрацию асфальтенов. Вертикальной штриховой линией обозначена температура стеклования блоков стирола ненаполненного СИС

**Таблица 4** – Прочностные и адгезионные характеристики СИС и его смесей с асфальтенами

| $C_{\text{асф.}}$ , мас. % | Прочностные испытания |                   |           | Адгезионные испытания       |                             |                                         |
|----------------------------|-----------------------|-------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
|                            | $\sigma_t$ , МПа      | $\varepsilon$ , % | $E$ , МПа | $\tau_{\text{сдвиг}}$ , кПа | $\tau_{\text{отрыв}}$ , кПа | $A_{\text{отрыв}}$ , Дж м <sup>-2</sup> |
| 0                          | 4.2±0.8               | 1390±140          | 0.30±0.03 | 1300±80                     | 890±350                     | 290±70                                  |
| 10                         | 10.7±1.7              | 1100±160          | 0.97±0.19 | 940±270                     | 950±110                     | 330±10                                  |
| 20                         | 6.2±1.2               | 750±70            | 0.85±0.22 | 1410±120                    | 990±190                     | 350±60                                  |
| 30                         | 4.9±0.7               | 490±100           | 1.1±0.2   | 1170±250                    | 800±160                     | 220±15                                  |
| 40                         | 4.2±0.4               | 210±140           | 2.5±1.1   | 1350±230                    | 720±340                     | 180±120                                 |

Асфальтены изменяют прочностные и адгезионные характеристики композиций (Таблица 4). Прочность проходит через максимум, приходящийся на 10%-ную концентрацию асфальтенов, тогда как дальнейшее введение асфальтенов снижает ее до первоначального уровня, вероятно, из-за их агломерации (Рисунок 6). Кроме того, добавление асфальтенов приводит к снижению относительного удлинения при разрыве и к повышению модуля упругости. Из этого можно заключить, что при комнатной температуре асфальтены переходят в стеклообразное состояние и действуют как армирующие частицы, повышающие прочность и жесткость смесей.



**Рисунок 6** – Микрофотографии СИС, содержащего 10 (слева) и 40 мас. % асфальтенов (справа)

Добавление 20 мас. % асфальтенов приводит к повышению на 10% адгезионной прочности  $\tau$ , измеренной в условиях сдвига или отрыва склеенных поверхностей, и к вдвое большему приросту работы разрушения адгезионного соединения  $A$  (Таблица 4). При этом, однако,

происходит переход от адгезионного к смешанному характеру разрушения клеевых соединений. Исходя из этого, возможно, что повышение адгезионных показателей связано с армирующим действием асфальтенов и ростом когезионной прочности смеси. Тем не менее, оказалось, что асфальтены проявляют поверхностную активность и улучшают смачиваемость, например, добавление 20% асфальтенов снижает угол смачивания расплавом блок-сополимера стальной поверхности с  $43.8^\circ$  до  $26.8^\circ$ .

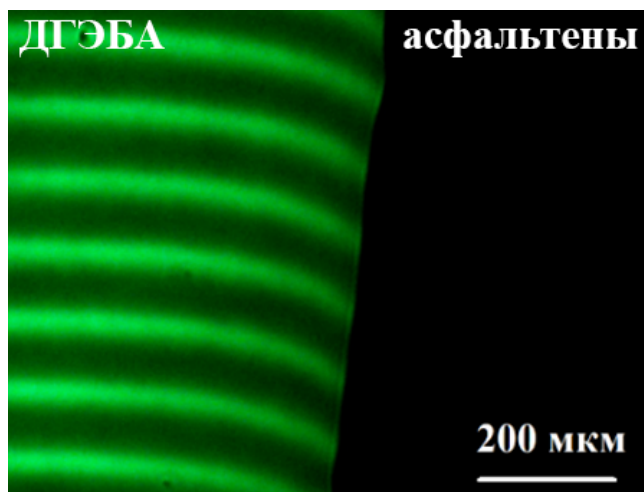
Улучшение смачиваемости, вероятно, обусловлено наличием смол в составе асфальтенов, которые также придают асфальтенам ограниченную совместимость с полимерными матрицами и играют роль пластификатора. Непосредственно асфальтены при этом выступают как твердые частицы, способные упрочнять матрицу полимера. В результате, двойное и противоположное воздействие асфальтенов, заключающееся в одновременной пластификации и упрочнении термопластичных полимеров, приводит к невысоким прочностным показателям композиционных материалов на их основе. В то же время, используя асфальтены и блок-сополимер стирола и изопрена, можно создавать клеи-расплавы с улучшенными свойствами, вероятно, благодаря тому, что в случае низкого содержания асфальтенов (порядка 10-20 мас. %), они концентрируются в микрофазе блоков изопрена, а при большем (до 40 мас. %) – проникают, в том числе, в микрофазу блоков стирола. Первое оказывает положительное влияние на свойства клея, а второе – нейтральное, по крайней мере, по отношению к прочности и адгезии исходного блок-сополимера.

## **Глава 5. Полимерные композиты на основе асфальтенов и термореактивного эпоксидного связующего**

Асфальтены проявляют ограниченную совместимость с термопластичными полимерами, что, вероятно, обусловлено, прежде всего, высокой молекулярной массой последних. Реактопласты имеют низкую молекулярную массу, что должно, при прочих равных условиях, обеспечить лучшую растворимость асфальтенов в их среде. Кроме того, в состав асфальтенов входят гетероатомы, что делает их слабо полярными соединениями; поэтому в целях обеспечения лучшей совместимости разумно использовать относительно полярное термореактивное связующее, например такое, как эпоксидиановый олигомер. В главе рассмотрено получение эпоксидного связующего с использованием в качестве модификатора асфальтенов. Исследованы влияние асфальтенов на реологические свойства связующего, кинетику его отверждения, теплофизические и прочностные свойства, а также адгезию к стальному волокну.

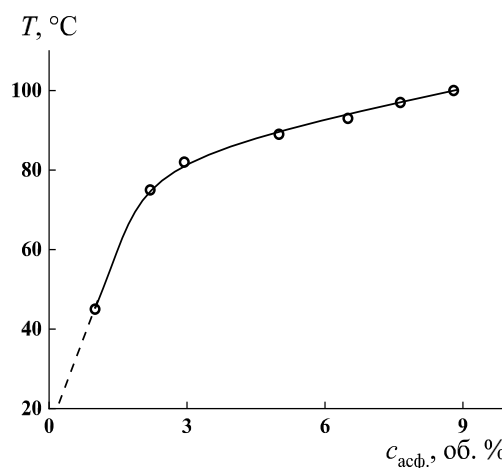
Асфальтены частично растворимы в эпоксидном олигомере, что проявляется в виде загиба интерференционных полос со стороны олигомера (Рисунок 7). Загиб полосы в конкретной точке диффузионной зоны зависит от показателя преломления смеси в этой точке, т.е. от соотношения компонентов. Оценка изогнутости полосы на межфазной границе позволяет

определить предельную концентрацию асфальтенов в их эпоксидном растворе, фиксировать ее изменение с повышением температуры и, таким образом, построить фазовую диаграмму (Рисунок 8). Растворимость асфальтенов в олигомере составляет около 9% при 100°C и близка к нулю при комнатной температуре.

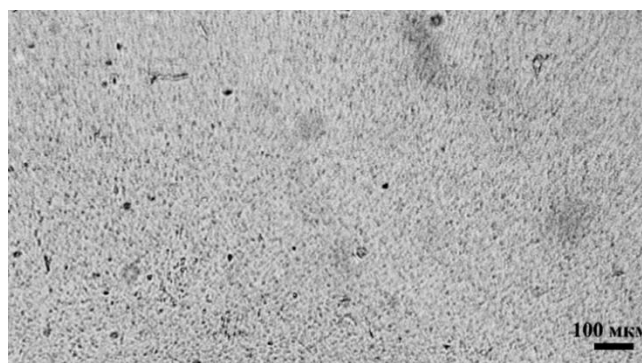
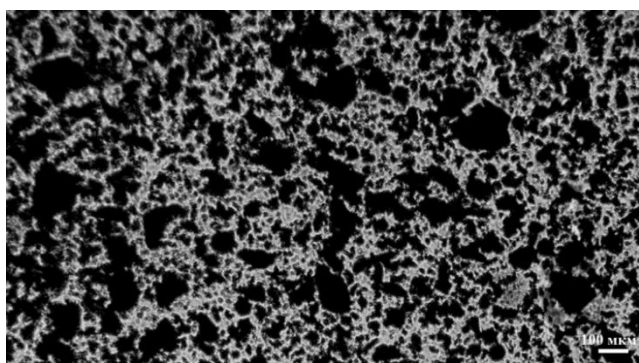


**Рисунок 7** – Интерференграмма диффузионной зоны между эпоксидным олигомером и асфальтенами при 93°C

В результате при 25°C смесь эпоксидного олигомера и асфальтенов является грубодисперсной суспензией асфальтеновых частиц в насыщенном растворе асфальтенов в эпоксидном олигомере (Рисунок 9а). С повышением температуры происходит частичное или даже полное растворение асфальтенов в эпоксидной среде, в результате чего капли асфальтенов уменьшаются или даже пропадают. Однако молекулярная масса эпоксидного полимера увеличивается по мере отверждения и, соответственно, растворимость асфальтенов уменьшается. В результате асфальтены постепенно теряют растворимость с образованием мелкодисперсных частиц (Рисунок 9б).



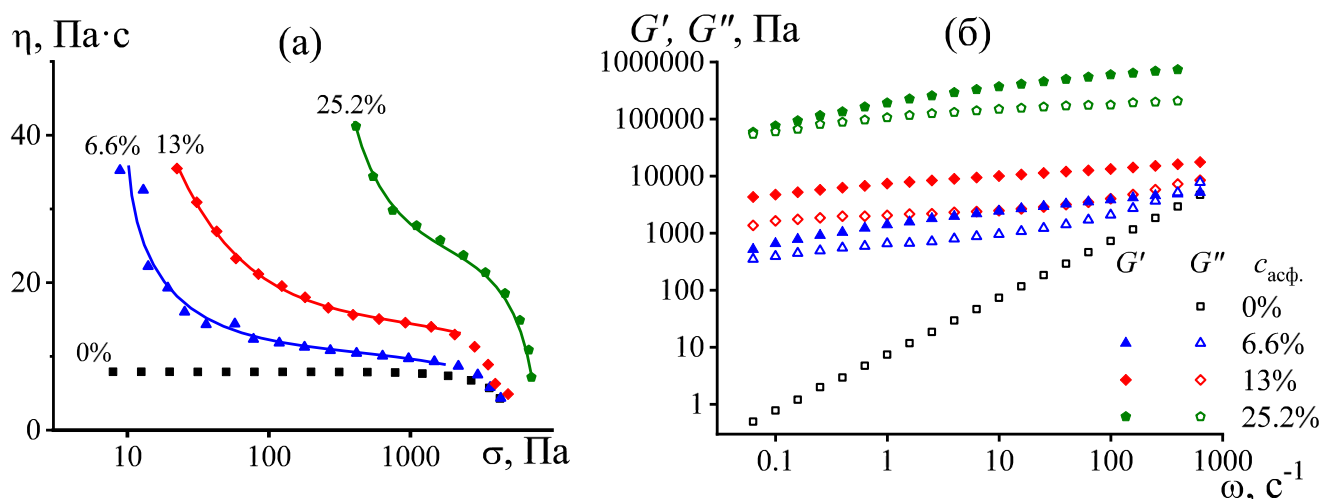
**Рисунок 8** – Фрагмент фазовой диаграммы для системы эпоксидный олигомер – асфальтены



**Рисунок 9** – Микрофотографии эпоксидного олигомера, смешанного с 10 мас. % асфальтенов, до (слева) и после отверждения при 180°C (справа).  $T = 25^\circ\text{C}$

Добавление асфальтенов к эпоксидному олигомеру приводит к вязкопластичности: наполненный олигомер имеет предел текучести и не течет при низких напряжениях (Рисунок 10а). Наличие предела текучести указывает на структурообразование в смесях. С повышением

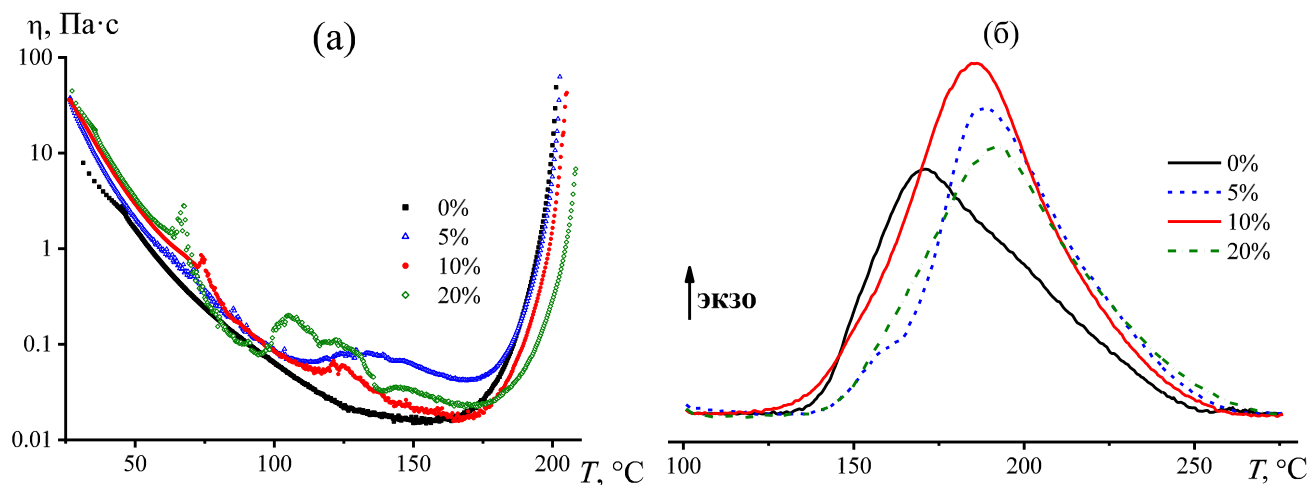
содержания асфальтенов предел текучести возрастает, в результате чего нельзя получить композиции, содержащие свыше 25-30 мас. % асфальтенов, из-за невозможности провести перемешивание. Кроме того, образцы характеризуются твердообразным поведением ( $G' > G''$  в широкой области частот, Рисунок 10б), что подтверждает структурообразование асфальтенов в среде олигомера. Тем не менее, смеси текучи при высоких напряжениях и, одновременно, устойчивы к седиментации благодаря наличию предела текучести, что позволяет их смешивать, хранить и использовать.



**Рисунок 10** – Кривые течения (а) и частотные зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  (б) эпоксидного олигомера, содержащего асфальтены (без отвердителя).  $T = 25^\circ\text{C}$

Добавление асфальтенов существенно влияет на отверждение эпоксидного олигомера, что видно из изменения как кинетики нарастания вязкости (Рисунок 11а), так и тепловыделения в процессе отверждения связующего в режиме плавного повышения температуры (Рисунок 11б). Сначала, по мере роста температуры, вязкость смесей монотонно снижается из-за уменьшения вязкости эпоксидного олигомера. При достижении температуры стеклования асфальтенов ( $58-62^\circ\text{C}$ ) вязкость становится подверженной случайным изменениям из-за непрерывного процесса коалесценции/разрушения капель асфальтенов, но общая тенденция на ее снижение с повышением температуры сохраняется. При температуре порядка  $125^\circ\text{C}$  уменьшение вязкости становится менее интенсивным из-за начала процесса отверждения эпоксидного олигомера, сопровождающегося повышением его молекулярной массы. По мере дальнейшего повышения температуры снижение вязкости продолжает замедляться до тех пор, пока ее величина не проходит через минимум и начинает возрастать. При этом флуктуация значений вязкости из-за коалесценции/разрушения капель асфальтенов пропадает, вероятно, из-за растворения большинства асфальтенов в эпоксидной среде. При дальнейшем росте температуры вязкость смесей начинает быстро увеличиваться и происходит гелеобразование эпоксидного полимера. Температура гелеобразования смесей повышается с ростом содержания асфальтенов в эпоксидном полимере с  $202$  до  $209^\circ\text{C}$ , что может происходить как из-за общего увеличения

вязкости смесей по мере повышения содержания асфальтенов, так и из-за вовлеченности асфальтенов в процесс сшивки.



**Рисунок 11** – Изменения эффективной вязкости при скорости сдвига  $100 \text{ с}^{-1}$  (а) и тепловыделения (б) во время отверждения эпоксидных композиций, содержащих разные концентрации асфальтенов, со скоростью повышения температуры  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$

Согласно данным ДСК начало тепловыделения при отверждении эпоксидного олигомера наблюдается при достижении температуры порядка  $125\text{--}135^\circ\text{C}$ , при этом введение асфальтенов сдвигает точку начала отверждения в сторону более высоких температур. Чем больше асфальтенов было добавлено, тем значительнее увеличение температуры начала отверждения; прирост может достигать  $12^\circ\text{C}$  при максимальной степени наполнения. Ингибирующее действие асфальтенов может быть связано с ростом вязкости смеси и соответствующим снижением скорости диффузии реагирующих веществ. Большая вязкость наполненных композиций может быть обусловлена взаимодействием капель асфальтенов между собой и межфазной релаксацией на границе асфальтены/эпоксидный олигомер, а также растворением асфальтенов в эпоксидной среде с повышением температуры (растворение асфальтенов приводит к росту вязкости непрерывной среды<sup>[1]</sup>).

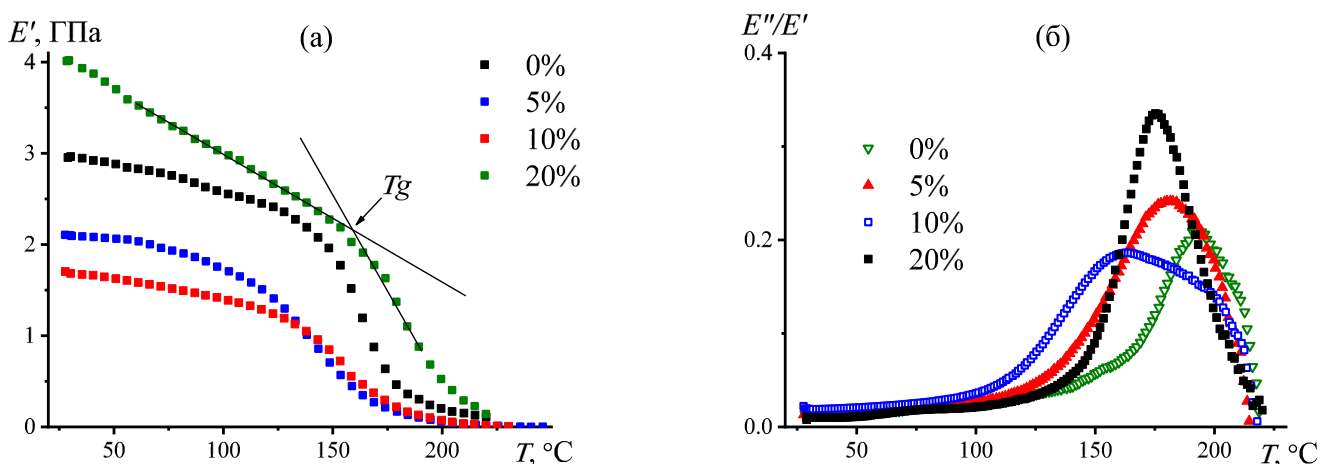
**Таблица 6** – Тепловой эффект сшивки, температура стеклования, прочностные и адгезионные показатели эпоксидных композиций, содержащих асфальтены

| $c_{\text{асф}}$ , мас. % | $\Delta H$ , Дж/г | $T_{g(E)}$ , $^\circ\text{C}$ | $T_{g(E''/E')}$ , $^\circ\text{C}$ | $\sigma_t$ , МПа | $E$ , ГПа | $\varepsilon$ , % | $\tau$ , МПа |
|---------------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------|-------------------|--------------|
| 0                         | 218.7             | 143                           | 175                                | 43               | 2.7       | 1.6               | 15           |
| 5                         | 241.3             | 109                           | 164                                | 36               | 2.2       | 1.6               | 14           |
| 10                        | 299.3             | 130                           | 182                                | 61               | 4.7       | 1.3               | 13           |
| 20                        | 237.5             | 159                           | 193                                | 178              | 9.4       | 1.9               | 19           |

Хотя асфальтены подавляют отверждение, общий тепловой эффект реакции сшивки  $\Delta H$  увеличивается с их добавлением (Таблица 6). Таким образом, вероятно, асфальтены непосредственно вовлечены в химическую реакцию, возможно, посредством взаимодействия карбоксильных и сульфокислотных групп асфальтенов с аминогруппами отвердителя и/или тиольных групп асфальтенов с эпоксидными группами олигомера. Тем не менее, асфальтены

практически не меняют инфракрасные спектры эпоксидного полимера, что свидетельствует о неизменности механизма отверждения и схожести продуктов реакции.

Добавление асфальтенов приводит к изменению температуры стеклования отвержденного эпоксидного полимера, которую можно оценить по началу падения модуля упругости  $E'$  (Рисунок 12а) или по максимуму тангенса угла механических потерь  $E''/E'$  (Рисунок 12б). Влияние асфальтенов на температуру стеклования неочевидно: небольшие количества асфальтенов снижают температуру стеклования (Таблица 6), а большие, наоборот, ее увеличивают. С одной стороны, растворяющиеся в эпоксидном полимере асфальтены могут действовать как пластификаторы и снижать температуру стеклования. С другой стороны, молекулы асфальтенов, непосредственно участвующие в реакции отверждения, сшиваются с эпоксидным полимером и могут увеличивать плотность сшивки. Вследствие частичной растворимости асфальтенов, их низкое содержание (до 10 мас. %) приводит к пластификации отвержденного полимера, выражающейся в снижении его температуры стеклования и модуля упругости. Однако при высокой концентрации асфальтены начинают играть роль армирующей фазы, что приводит к росту жесткости композиций; при этом, благодаря участию асфальтенов в реакции сшивки, температура стеклования высоконаполненных пластиков возрастает и превышает характерную для ненаполненного полимера.



**Рисунок 12** – Температурные зависимости модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) отвержденных эпоксидных композитов, содержащих асфальтены

Асфальтены оказывают влияние на прочность эпоксидного полимера и его способность выступать в качестве термоотверждаемого клея или связующего для армированных пластиков. Введение небольших количеств асфальтенов приводит к пластификации эпоксидного полимера и, соответственно, к снижению прочности  $\sigma_t$  и модуля упругости  $E$ . Это связано с частичным растворением асфальтенов в полимере. С ростом содержания асфальтенов, все большее их количество остается нерастворенным и образует дисперсную фазу, которая начинает действовать как усиливающая. В результате наблюдается увеличение прочностных

характеристик. Те же факторы могут оказывать влияние на адгезию эпоксидного полимера к поверхности стального волокна: уменьшение прочности связи эпоксидный полимер/сталь  $\tau$  может быть из-за пластификации полимерной матрицы, а увеличение этой же характеристики – вследствие упрочнения матрицы и предотвращения распространения микротрещин частицами асфальтенов. Кроме того, асфальтены улучшают смачиваемость эпоксидным олигомером поверхности стали: угол смачивания уменьшается с  $46.8^\circ$  до  $44.7^\circ$  при введении в эпоксидный олигомер 5 мас. % асфальтенов. Более того, смачиваемость существенно улучшается в результате растворения асфальтенов в среде эпоксидного полимера при его отверждении: с добавлением асфальтенов угол смачивания отвержденным эпоксидным полимером стали уменьшается с  $23^\circ$  до  $10.3^\circ$  (каплю связующего наносили на поверхность стали, отверждали и затем измеряли угол).

Таким образом, влияние асфальтенов на свойства эпоксидного полимера является сложным, что обусловлено разнообразным строением соединений, входящих в состав асфальтенов и характеризующихся разной молекулярной массой и наличием различных функциональных групп. Предельное содержание асфальтенов в среде эпоксидного олигомера может достигать порядка 20 мас. %, а их смешение с олигомером следует производить при температуре ниже  $60^\circ\text{C}$ , чтобы избежать потери асфальтенами стеклообразного состояния и слияния их капель. Вследствие вязкопластичности смесей, их отверждение в состоянии покоя не вызывает коалесценции асфальтеновых капель, а благодаря обратимой растворимости асфальтенов при сшивке они переходят из грубо- в мелкодисперсное состояние. При этом в отличие от термопластичных матриц, более выгодным с точки зрения достижения лучших эксплуатационных свойств является использование высоконаполненных композиций, содержащих 20% асфальтенов. В случае термопластов, такая концентрация асфальтенов приводит к снижению их характеристик из-за пластифицирующего воздействия асфальтенов, тогда как для эпоксидного реактопласта эффект пластификации, наоборот, становится минимальным. Вероятно, различие обусловлено разной растворимостью асфальтенов, приводящей к тому, что в эпоксидной среде даже в случае высокой степени наполнения происходит формирование мелкодисперсных частиц асфальтенов в результате фазового распада, протекающего при сшивке, тогда как в термопластах частицы асфальтенов образуются вследствие механического диспергирования в смесителе, имеют более крупные размеры и не оказывают такого же армирующего эффекта.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Проведено комплексное изучение структуры и свойств асфальтенов, выделяющихся из тяжелой нефти при ее деасфальтизации гексаметилдисилоксаном, а также получены и затем

исследованы полимерные композиционные материалы с использованием данных асфальтенов в качестве модификаторов свойств.

2. Деасфальтизация гексаметилдисилоксаном приводит к осаждению из тяжелой нефти асфальтенов, смол, тяжелых полиароматических соединений, а также парафина, причем из-за роста выхода парафина с повышением отношения осадитель/нефть и его несовместимости с асфальтенами общий выход продукта проходит через максимум, приходящийся на 15-ти кратный избыток гексаметилдисилоксана.

3. Произведенный в результате деасфальтизации асфальтовый продукт является вязкоупругой стеклующейся жидкостью, которую можно непосредственно смешивать в расплаве с полимерами для модификации их свойств и утилизации асфальтенов в составе полученного композиционного материала.

4. Асфальтовый продукт ограниченно совместим с полимерной средой, причем его растворимость улучшается с повышением температуры, что приводит к получению насыщенного раствора асфальтенов в условиях высокотемпературного смешения и последующему их выделению при охлаждении или сшивании полимера с формированием мелкодисперсных армирующих частиц.

5. Из-за наличия смол в составе асфальтового продукта он пластифицирует полимер, снижая его жесткость и температуру стеклования, а также улучшая смачиваемость им поверхности, что делает асфальтовый продукт применимым в качестве модификатора липкости полимерных клеев-расплавов и чувствительных к давлению адгезивов.

6. Оптимальное содержание асфальтенов в полимерном материале определяется его природой и назначением: оно составляет 10% при наполнении полистирола и полипропилена без ухудшения свойств конечного материала, тогда как в случае модификации эпоксидного связующего и блок-сополимера стирола и изопрена оно равно 20% и приводит к улучшению теплофизических, прочностных и адгезионных свойств.

7. Асфальтены, выделенные из тяжелой нефти при помощи гексаметилдисилоксана, применимы для получения полимерных композиционных материалов, в том числе с улучшенными эксплуатационными свойствами, что, в свою очередь, является способом их рациональной утилизации.

#### **Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах**

1. Ignatenko, V.Y., Kostina, Y.V., Antonov, S.V., Ilyin, S.O. Oxidative Functionalization of Asphaltenes from Heavy Crude Oil // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – N 11. – pp. 1835-1840.
2. Ignatenko, V.Y., Antonov, S.V., Kostyuk, A.V., Smirnova, N.M., Makarova, V.V., Ilyin, S.O. Composites Based on Polystyrene and Asphaltenes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 92. – N 12. – pp. 1712-1717.

3. Ignatenko, V.Y., Kostyuk, A.V., Smirnova, N.M., Antonov, S.V., Ilyin, S.O. Asphaltenes as a tackifier for hot-melt adhesives based on the styrene-isoprene-styrene block copolymer // *Polymer Engineering and Science*. – 2020. – Vol. 60. – N 9. – pp. 2224-2234.
4. Ignatenko, V.Y., Kostyuk, A.V., Kostina, J.V., Bakhtin, D.S., Makarova, V.V., Antonov, S.V., Ilyin, S.O. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin // *Polymer Engineering & Science*. – 2020. – Vol. 60. – N 7. – pp. 1530-1545.
5. Ignatenko, V.Y., Ilyin, S.O., Kostyuk, A.V., Bondarenko, G.N., Antonov, S.V. Acceleration of epoxy resin curing by using a combination of aliphatic and aromatic amines // *Polymer Bulletin*. – 2020. – Vol. 77. – N 3. – pp. 1519-1540.
6. Ignatenko, V.Y., Anokhina, T.S., Ilyin, S.O., Kostyuk, A.V., Bakhtin, D.S., Antonov, S.V., Volkov, A.V. Fabrication of microfiltration membranes from polyisobutylene/polymethylpentene blends // *Polymer International*. – 2020. – Vol. 69. – N 2. – pp. 165-172.
7. Ignatenko, V.Y., Anokhina, T.S., Ilyin, S.O., Kostyuk, A.V., Bakhtin, D.S., Makarova, V.V., Antonov, S.V., Volkov, A.V. Phase Separation of Polymethylpentene Solutions for Producing Microfiltration Membranes // *Polymer Science, Series A*. – 2020. – Vol. 62. – N 3. – pp. 292-299.
8. Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Костюк А.В., Смирнова Н.М., Антонов С.В. Способ получения полимерного нанокомпозиата с наполнителем из асфальтенов // Патент РФ №2726356 – 2020.
9. Ignatenko V.Ya., Kostyuk A.V., Ilyin S.O., Antonov S.V. Asphaltenes as fillers for epoxy resins / 12th European Adhesion Conference (EURADH2018) and 4th Luso-Brazilian conference on Adhesion and Adhesives (CLBA2018), Lisbon, Portugal, 2018, p. 274.
10. Ignatenko V. Obtaining asphaltenes from crude oil: effect of the crude oil composition and precipitating agent / 5th International Conference on Thermoplastic Polymers, Санкт-Петербург, Россия, 2018.
11. Ignatenko V.Ya., Kostyuk A.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Asphaltenes as fillers for thermoplastic polymers / 14-ая международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 2018, с. 93.
12. Ignatenko V.Ya., Kostyuk A.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Effect of asphaltene addition on rheology and structure of polymers / 13th Annual European Rheology Conference (AERC 2019), Portoroz, Slovenia, 2019, p. 62.
13. Ignatenko V.Ya., Kostyuk A.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Rheology and structure of epoxy composites with asphaltenes / 15-ая международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, Россия, 2019, с. 167.
14. Ильин С.О., Игнатенко В.Я., Смирнова Н.М., Костюк А.В., Макарова В.В., Антонов С.В. Асфальтены и их использование для получения полимерных нанокомпозиционных материалов / Юбилейная научная конференция ИНХС РАН, Москва, Россия, 2019, с. 38.
15. Ilyin S.O., Ignatenko V.Ya., Kostyuk A.V., Antonov S.V. Rheology and structure of heavy crude oil asphaltenes. / 13th Annual European Rheology Conference (AERC 2019), Portoroz, Slovenia, 2019, p. 106.