

**Композиционные полимерные материалы  
на основе полиолефинов и концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона**  
**Composite polymer materials  
based on polyolefins and concentrated residue from tar hydrocracking**

*М.Р. ЯКУБОВ<sup>1</sup>, Ю.Ю. БОРИСОВА<sup>1</sup>, Д.Н. БОРИСОВ<sup>1</sup>, С.Г. ЯКУБОВА<sup>1</sup>,  
Э.Г. ТАЗЕЕВА<sup>1</sup>, Д.И. ТАЗЕЕВ<sup>1</sup>, Л.К. КАРИМОВА<sup>2</sup>, А.И. ХАСАНОВ<sup>2</sup>, Р.Я. ДЕБЕРДЕЕВ<sup>2</sup>*  
*M.R. YAKUBOV<sup>1</sup>, YU.YU. BORISOVA<sup>1</sup>, D.N. BORISOV<sup>1</sup>, S.G. YAKUBOVA<sup>1</sup>,  
E.G. TAZEEVA<sup>1</sup>, D.I. TAZEEV<sup>1</sup>, L.K. KARIMOVA<sup>2</sup>, A.I. KHASANOV<sup>2</sup>, R.YA. DEBERDEEV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

<sup>1</sup> A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry – Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

yakubovmr@mail.ru

Выявлены основные особенности компонентного состава концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), получаемого на НПЗ АО «ТАИФ-НК». Основными компонентами КОГГ являются асфальтены и смолы с суммарным содержанием более 60 масс.%, что позволяет рассматривать этот остаточный нефтепродукт в качестве наполнителя для получения композиционных полимерных материалов, наряду с другими общеизвестными углеродными материалами. В результате сопоставительного анализа асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ТГА, ЭПР и ААС показаны их основные отличия от нефтяных асфальтенов и смол, выделенных из гудрона. Выявлено, что асфальтены и смолы КОГГ практически по всем показателям имеют существенное отличие в сравнении с аналогичными компонентами гудрона, при этом асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона. Введение КОГГ в полиэтилен и полипропилен приводит к повышению значений их ПТР, при этом изменяются не только реологические, но и прочностные (снижение прочности), деформационные (снижение остаточного удлинения) и температурные (повышение температуры деструкции) свойства получаемых полимерных композиций.

*Ключевые слова:* полимерные материалы, полиолефины, наполнители, концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона, асфальтены, смолы

The main features of the component composition of the concentrated residue from tar hydrocracking (CRTH) obtained at the TAIF-NK JSC oil refinery have been identified. The main components of CRTH are asphaltenes and resins with a total content of more than 60% by weight, which allows this residual petroleum product to be considered as a filler for the production of composite polymer materials, along with other well-known carbon materials. A comparative analysis of CRTH asphaltenes and resins using IR spectroscopy, MALDI mass spectrometry, elemental analysis, TGA, electron paramagnetic resonance, and atomic absorption spectroscopy showed their main differences from petroleum asphaltenes and resins extracted from tar. It was found that the asphaltenes and resins of CRTH differ significantly in almost all parameters compared to similar components of tar, while the asphaltenes of CRTH in this case have similar characteristics to the resins of tar. The introduction of CRTH into polyethylene and polypropylene leads to an increase in their MFI values, while changing not only rheological but also strength (decrease in strength), deformation (decrease in residual elongation) and temperature (increase in degradation temperature) properties of the resulting polymer compositions.

*Keywords:* polymer materials, polyolefins, fillers, concentrated tar hydrocracking vacuum residue, asphaltenes, resins

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-23-28

#### *Введение*

Композиционные полимерные материалы приобретают все большее распространение благодаря своим свойствам и важной роли, которую они играют в современных технологиях (строительная отрасль, автомобильная промышленность и пр.). В то же время в полимерной промышленности имеется постоянная и нарастающая потребность в многофункциональных недорогих наполнителях, которые бы позволяли обеспечить частичное замещение полимера без ухудшения его эксплуатационных характеристик, а в ряде случаев даже улучшить некоторые специфические свойства, не присущие ненаполненным полимерам. Такие углеродные материалы, как технический углерод, графит, шунгит, измельченный нефтяной кокс и др. используют для наполнения полимерной матрицы, в качестве пигмента, для улучшения атмосферостойкости и других характеристик полимерного материала [1–7].

Нефтяные асфальтены также рассматриваются как универсальные наполнители для полимерных композиций из-за их низкой стоимости, доступности и экологичности. Для таких полимеров, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликарбонат, полиметилметакрилат и эпоксидная смола, отмечалось улучшение механических, термических, реологических и электрических свойств при введении асфальтенов [8–10]. Установлено, что асфальтены проявляют антиоксидантные свойства и способны защищать полимеры от термо- и УФ-деструкции за счет способности поглощать и рассеивать электроны и фотоны [11–16].

В процессе переработки нефти асфальтены концентрируются в тяжелых нефтяных остатках, которые до сих пор воспринимаются как побочный продукт. Эффективность применения промышленного остатка сольвентной деасфальтизации гудрона в качестве наполнителя полиэтилена показана в работах [11–13]. В большинстве

тяжелых нефтяных остатков основными компонентами являются асфальтены и смолы, а также небольшая часть высококипящих углеводородов. Нефтяные смолы, входящие в состав таких остатков, имеют хорошее сродство с неполярным полиэтиленом, способны к однородному распределению более крупных молекул асфальтенов и обеспечивают их улучшенное диспергирование в матрице полимера. В связи с этим для нефтяных остатков открываются широкие возможности для использования в качестве наполнителей для полимеров. Однако вариация состава и свойств различных остатков может значительно влиять на конечные свойства композиционных полимерных материалов, и требуется детальная проработка всех аспектов их получения.

На нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» с 2021 года реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать высокого выхода светлых нефтепродуктов (до 98,2%) и глубины переработки до 98,6% [17, 18]. В качестве побочного продукта процесса образуется концентрированный остаток гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который является новым и малоизученным объектом. В настоящее время объем вырабатываемого КОГГ составляет около 100 тыс. тонн в год. В составе КОГГ обеспечивается стабильное соотношение основных компонентов и высокое содержание асфальтенов (примерно 50 масс.%), что позволяет рассматривать этот остаточный нефтепродукт в качестве перспективного наполнителя для полимеров. Использование КОГГ в данном случае позволит не только повысить эффективность переработки нефти, но и снизить затраты на получение полимерных композиций. Также появляется возможность регулирования определенных физико-механических показателей композитов. Для объективной оценки перспектив использования КОГГ в качестве наполнителя для полимеров необходимо провести сравнительное исследование его компонентного состава и определить влияние на свойства полимерных материалов.

Таким образом, целью настоящей работы стало изучение состава и структуры концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона и оценка его влияния на физико-механические свойства полимеров.

#### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были взяты образцы КОГГ (температура размягчения по КИШ 125°C) и гудрона (температура размягчения по КИШ 55°C), предоставленные АО «ТАИФ-НК». Для определения компонентного состава КОГГ предварительно разделяли на толуол-нерастворимую (ТНР) и толуол-растворимую (ТР) части путем добавления 20-кратного избытка толуола. Полученную смесь подогревали до 100°C при перемешивании, затем охлаждали до комнатной температуры. Фильтрованием отделяли осадок ТНР, который затем промывали толуолом в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 80°C. Из фильтрата (ТР) отгоняли растворитель и после высушивания до постоянной массы получали твердый темно-коричневый порошок, который затем фракционировали на асфальтены, смолы и масла (углеводороды) по общепринятой методике [19]. Для выделения асфальтенов исследуемые объекты (гудрон и ТР КОГГ) сначала разбавляли небольшим количеством толуола и перемешивали до получения гомогенного вязкого раствора, после чего добавляли 40-кратный избыток гексана и выдерживали в течение 24 часов. Затем асфальтены отфильтровывали и промывали гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя с последующим высушиванием до постоянной массы. Деасфальтизат разделяли на масла и смолы колоночной хроматографией на силикагеле марки АСКГ. Для десорбции масел использовали гексан, для десорбции смол – смесь толуол:изопропанол (50:50) об.%.

Таблица 1. Компонентный состав гудрона и КОГГ.

Образцы	Содержание, масс. %			
	ТНР часть (карбены + карбоиды)	асфальтены	смолы	масла (углеводороды)
Гудрон	–	10,3	39,8	49,9
КОГГ	13,9	48,6	14,3	23,2

Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd:YAG лазера (355 нм; компания CryLink, Китай). Регистрировали положительные заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксипантрацен. Матрицу и анализируемый образец наносили на мишень MTP AnchorChip™ последовательно в виде 1% растворов в толуоле объемом 0,5 мкл.

Содержание водорода и углерода в образцах определяли на CHNS-O анализаторе Euro EA3028-HT (EuroVector, Италия). Содержание ванадия и никеля в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000» (Люмекс, Россия). Содержание ванадия и никеля рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure® V 5000 µg/g; Specpure® Ni 5000 µg/g) производства Alfa Aesar (Великобритания).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре Elexsys E500 (Bruker, Германия) с микроволновым мостом Bruker ER 049X в X-диапазоне (9,67 ГГц) при комнатной температуре. Условия эксперимента при регистрации спектров: микроволновая мощность 0,63 мВт, амплитуда модуляции 1(4) Гс, время развертки 60 (240) с, постоянная времени 328 мс.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (PerkinElmer, США) в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов. Алифатичность показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям C=C, (D720+1380/D1600). Ароматичность отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в алифатических структурах, (D1600/D1460). Разветвленность отражает долю C-H-связей в метильных фрагментах по отношению к C-H-связям в метиленовых группах, (D1380/D720). Конденсированность показывает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в ароматических структурах, (D1600/D740+860).

Полиэтилен (ПЭ) высокого давления марки 10803-020 произведен ПАО «Казаньоргсинтез» (СИБУР). Полипропилен (ПП) марки PP4215m (статистический сополимер пропилена и этилена) произведен ПАО «Нижнекамскнефтехим» (СИБУР).

Приготовление композиции осуществляли в расплаве на лабораторной установке Plastograph ЕС фирмы Vrabender с регулируемым электрообогревом при температуре 180°C (для ПЭ) и 190°C (для ПП) и скорости вращения роторов 50 об/мин. Сначала расплавляли полимер, а затем добавляли КОГГ и смешивали в течение 300 сек.

Образцы в виде пластин толщиной 0,95 мм изготавливали методом прессования на гидравлическом прессе Gotech GT-7014-H10C (Китай) в соответствии с ГОСТ 12019-66. Технологические параметры прессования: температура прессования 190°C (и для ПЭ, и для ПП), давление прессования – 15 МПа, время предварительного нагрева – 10 мин, время выдержки под давлением – 5 мин, время охлаждения под давлением – 2 мин.

Прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11262–2017 (ISO 527–2:2012) на разрывной машине TEST, для чего из полученных прессованием пластин вырубали лопатки с шириной рабочей части 6 мм. Измерение показателя текучести расплава (ПТР) полимера и композиций проводили согласно ГОСТ 11645-2021 на вискозиметре ИИРТ-5 (ЗАО «Химприбор-1», Россия). Термическую стабильность образцов исследовали с использованием прибора STA 449F3 (NETZSCH, Германия), позволяющего измерять изменения массы (ТГГ/ДТГ) и тепловые эффекты (ДСК). Примерно от 5 до 13 мг образца помещали в алюминиевый тигель с отверстием в крышке и нагревали от 30 до 500°C. Такой же тигель, но пустой, использовался в качестве эталонного. Аргон высокой чистоты применяли при скорости потока газа 50 мл/мин. Измерения выполнялись при скоростях нагрева 10 К/мин.

Морфологию поверхности образцов изучали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi Tabletop Microscope ТМ-1000 (Япония) с твердотельным детектором обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

### Результаты и их обсуждение

#### Характеристика асфальтенов и смол наполнителя (КОГГ)

С учетом ранее полученных результатов по свойствам полимерных композиций с использованием асфальтеновых концентратов из традиционных тяжелых нефтяных остатков (остаток соль-вентной деасфальтизации гудрона, крекинг-остаток висбрекинга и др. [11–14, 20]), на первом этапе представлялось важным провести сопоставительное исследование асфальтенов и смол гудрона и КОГГ. В гудроне (вакуумный остаток  $T_{\text{кип}} > 550^\circ\text{C}$ ) содержание асфальтенов составляет 10,3 масс.%, а смол и углеводородов – 39,8 масс.% и 49,9 масс.%, соответственно (табл. 1). Содержание асфальтенов в КОГГ достигает 48,6 масс.%, а количество смол и углеводородов составляет 14,3 масс.% и 23,2 масс.% соответственно. В составе КОГГ также присутствует ТНР часть (13,9 масс.%), которая включает образовавшиеся в процессе гидрокрекинга карбены и карбоиды (линейные и сшитые полимерные молекулы асфальтенов). По внешнему виду КОГГ представляет собой твердый и непластичный при комнатной температуре материал, который может быть измельчен до порошкообразного состояния.

Структурные характеристики асфальтенов и смол гудрона и КОГГ значительно отличаются. С использованием метода масс-спектрометрии МАЛДИ показано, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются меньшими значениями молекулярной массы в сравнении с аналогичными компонентами гудрона. Максимальное значение молекулярных масс  $M_{\text{max}}$  снижается с 1047 до 609 а.е. для асфальтенов и с 735 до 453 а.е. – для смол (рис. 1). Асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона.

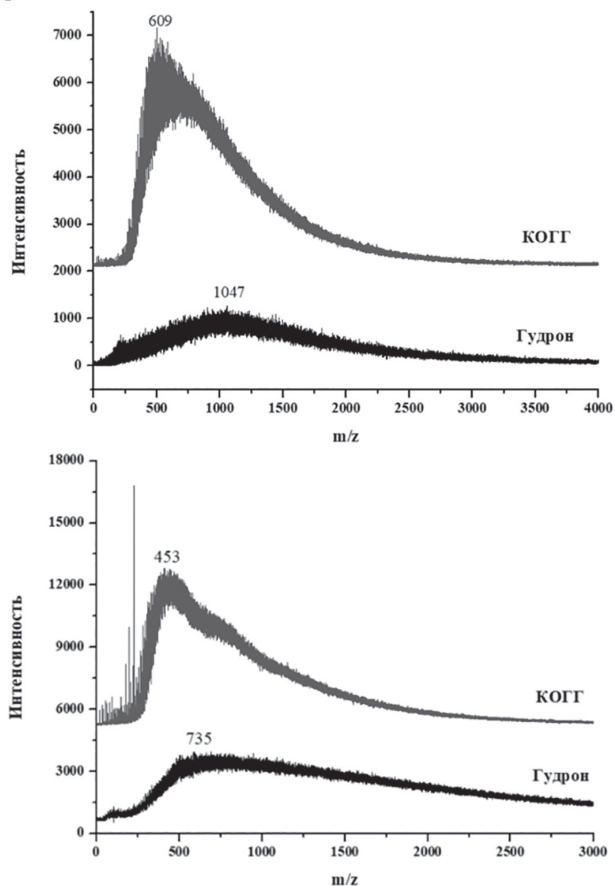


Рис. 1. МАЛДИ спектры асфальтенов (а) и смол, выделенных из гудрона и КОГГ (б).

При сравнении результатов определения содержания водорода и углерода фиксируется пониженное отношение Н/С для асфальтенов и смол КОГГ по сравнению с гудроном (табл. 2). Также можно отметить, что соотношение Н/С для смол из КОГГ и для асфальтенов гудрона имеет одинаковое значение. Асфальтены и смолы

КОГГ характеризуются очень низким содержанием ванадия и никеля по сравнению с соответствующими компонентами гудрона (табл. 2), что связано с особенностями технологического процесса гидрокрекинга.

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ.

Образец	Содержание, масс. %		Н/С	Содержание, масс. %	
	С	Н		V	Ni
асфальтены					
Гудрон	84,42	7,72	1,10	0,1590	0,0291
КОГГ	84,78	6,02	0,85	0,0050	0,0049
смолы					
Гудрон	78,46	10,11	1,41	0,0250	0,0040
КОГГ	86,31	7,91	1,10	<0,0010	0,0006

Методом ЭПР-спектроскопии проведен сопоставительный анализ содержания основных парамагнитных компонентов в асфальтенах КОГГ и гудрона (табл. 3).

Таблица 3. Содержание ванадиевых комплексов (ВК) и свободных стабильных радикалов (ССР) в асфальтенах по данным ЭПР-спектроскопии.

Образец	Содержание, $\times 10^{18}$ отн. сп. г.	
	ВК	ССР
Гудрон	6,2	54,3
КОГГ	0,4	35,4

Содержание ВК в асфальтенах КОГГ существенно ниже по сравнению с асфальтенами гудрона, что подтверждает выявленные закономерности на основании результатов определения содержания ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание ССР в асфальтенах КОГГ составляет 65% от величины данного показателя в асфальтенах гудрона и, как видно, меняется не столь существенно в сравнении с ВК.

Сравнение ИК-спектров асфальтенов и смол, а также рассчитанных спектральных коэффициентов (рис. 2, табл. 4) позволило выявить определенные сходства и различия в их структурно-групповом составе.

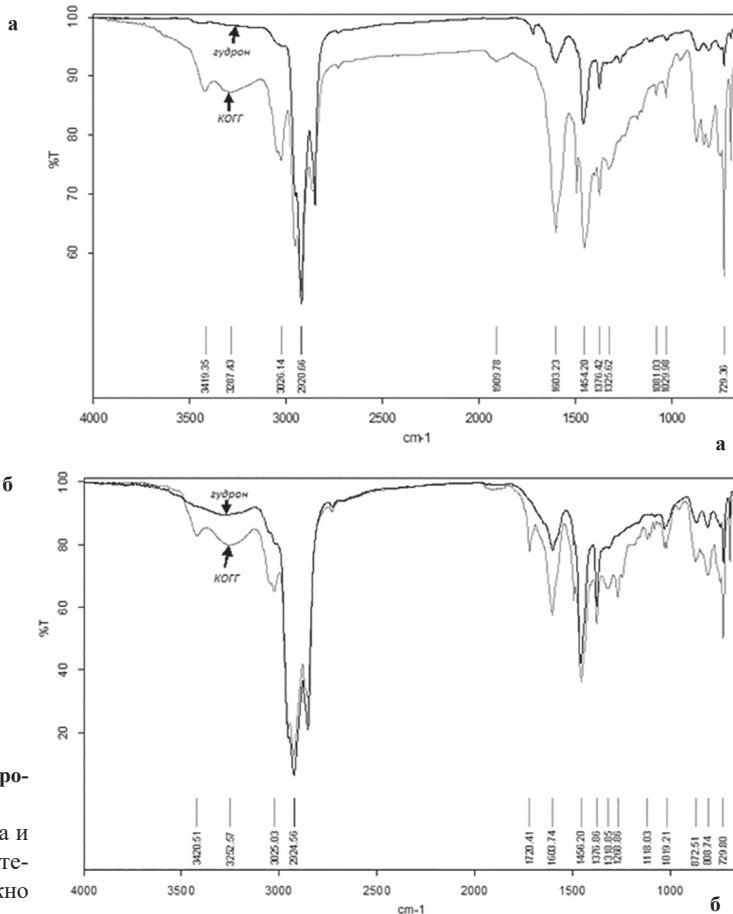


Рис. 2. ИК спектры асфальтенов (а) и смол (б).

Таблица 4. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии.

Образец	Алифатичность $\text{CH}_3 + \text{CH}_2/\text{C}=\text{C}$	Ароматичность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2$	Разветвленность $\text{CH}_3/\text{CH}_2$	Конденсированность $\text{C}=\text{C}/\text{CH}$
Асфальтены				
Гудрон	2,7	0,4	1,5	0,7
КОГГ	2,1	0,9	0,7	1,0
Смолы				
Гудрон	3,2	0,3	1,7	0,9
КОГГ	2,3	0,6	0,9	0,9

Асфальтены КОГГ, по сравнению с асфальтенами гудрона, имеют более высокие значения коэффициентов ароматичности и конденсированности, но меньшие значения коэффициентов разветвленности и алифатичности. Для смол КОГГ можно наблюдать аналогичные изменения в спектральных коэффициентах, за исключением конденсированности, которая не меняется.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) оценена термическая стабильность асфальтенов и смол в интервале температур от 30°C до 600°C (табл. 5).

Таблица 5. Данные ТГА для асфальтенов и смол, выделенных из гудрона и КОГГ.

Образцы	Температуры потери массы, °C			Коксоподобный остаток при 600°C, масс. %
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{\text{макс}}$	
асфальтены				
Гудрон	405,5	433,5	463,2	49,75
КОГГ	370,8	414,7	452,7	67,87
СМОЛЫ				
Гудрон	161,2	232,0	464,0	17,57
КОГГ	335,8	377,7	460,1	40,44

Температуры потери 5% и 10% массы для асфальтенов значительно выше, чем для смол. При этом смолы КОГГ демонстрируют более высокие значения, в то время как асфальтены, наоборот, показывают немного меньшие значения. Максимальная потеря массы для всех образцов происходит в достаточно узком диапазоне температур от 452,7°C до 464,0°C ( $T_{\text{макс}}$ ), при которых за счет процессов термической деструкции и конденсации в конечном итоге образуется остаток в виде коксоподобного продукта. Для смол и асфальтенов из КОГГ выход остатка выше, чем для соответствующих компонентов из гудрона. Полученный результат подтверждает общую особенность структуры асфальтенов и смол КОГГ, где меньше периферических алкильных заместителей, связанных с полиароматическими блоками термически менее устойчивыми вторичными C–C-связями.

#### Свойства полиолефиновых композиций с КОГГ

Ранее нами было показано [11–13], что совместимость остатка процесса сольвентной деасфальтизации гудрона с полиэтиленовой матрицей лучше, чем для асфальтенов, выделенных из него. Добавление данного нефтяного остатка в ПЭ позволяет сохранять хорошие механические свойства даже после термоокислительного старения композиционных материалов. Для получения и исследования полиолефиновых композиций КОГГ был измельчен в фарфоровой ступке с последующим просеиванием полученного порошка через сита с отбором фракции 64–71 мкм. В итоге КОГГ в порошкообразном состоянии был добавлен в расплав ПЭ или ПП в количестве 1; 5; 10 и 15 масс.%, что соответствует 0,84; 4,2; 8,4 и 12,6 об. %.

Добавление твердых дисперсных наполнителей в полимер, как правило, ведет к снижению ПТР, вследствие различных причин. Во-первых, твердые частицы препятствуют течению жидкости и не деформируются вместе со слоями окружающего полимера. Во-вторых, адсорбированные на частицах наполнителя макромолекулы полимера повышают его вязкость. В-третьих, происходит столкновение частиц, их взаимное трение при течении, что также затрудняет течение расплава композиции. Введение КОГГ в полиолефины, напротив, приводит к повышению ПТР с увеличением степени наполнения с 1 до 15 масс.%, особенно при максимальном наполнении 15% масс. (рис. 3).

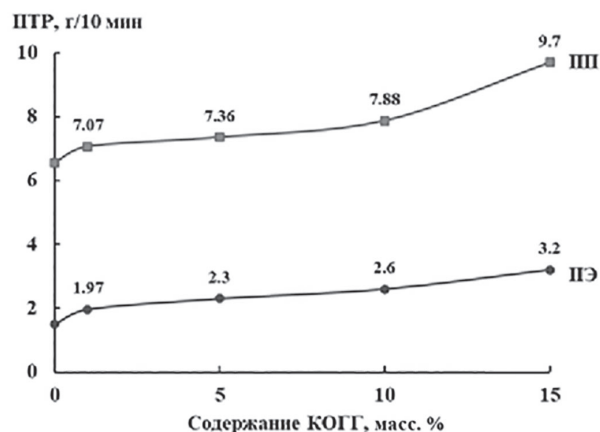


Рис. 3. Показатель текучести расплава полиолефиновых композиций с содержанием КОГГ от 0 до 15 масс. %.

Подобное поведение наблюдалось ранее и для полиэтиленовых композиций [11–13]. Нефтяные смолы, присутствующие в остатке, благодаря меньшей полярности и наличию длинных алкильных заместителей способствовали распределению асфальтенового компонента в неполярной матрице полиолефина и оказывали пластифицирующее действие. В результате пластифицирующего действия снижался также уровень межмолекулярного взаимодействия в системе и происходило изменение всего комплекса свойств полимера: изменялись не только текучесть расплава, но и его прочность, деформационные, теплофизические свойства.

Исследования механических свойств композитов показали, что прочность на разрыв  $\sigma_p$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  с увеличением степени наполнения полиолефинов асфальтенами имеют общую тенденцию к снижению для ПП и ПЭ (табл. 6). Для асфальтенов как наполнителей полиэтилена и полипропилена исследователи рекомендуют [13, 15] не превышать степень наполнения 5 масс.%, (4,2 об. %), чтобы избежать образования больших агломератов и значительного снижения механических свойств полимерного материала.

Таблица 6. Механические свойства композиций ПЭ с КОГГ.

Образец	$\sigma_p$ , МПа	%	Образцы	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПЭ без наполн.	17,2	680	ПП без наполн.	37,5	670
ПЭ + 1 масс. %	17,0	675	ПП + 1 масс. %	37,5	655
ПЭ + 5 масс. %	14,8	615	ПП + 5 масс. %	29,6	580
ПЭ + 10 масс. %	15,3	630	ПП + 10 масс. %	26,1	515
ПЭ + 15 масс. %	9,9	500	ПП + 15 масс. %	23,3	470

Анализ уровня механических характеристик полиолефиновых композиций позволяет предложить использование КОГГ в качестве удешевляющего наполнителя (не более 10 масс. %) для производства полимерных изделий неотвеченного назначения.

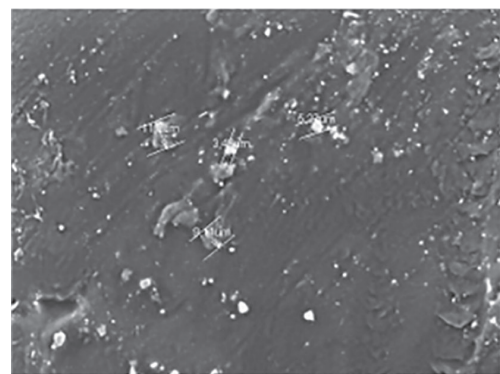
На СЭМ изображениях композиций ПЭ и ПП видны агломераты различного размера от 3 мкм до 37 мкм. Снижение механических свойств может быть связано с образованием агломератов частиц КОГГ, которые являются центрами концентрации напряжений.

Таблица 7. Данные ДСК и ТГА для ПЭ и его композиций.

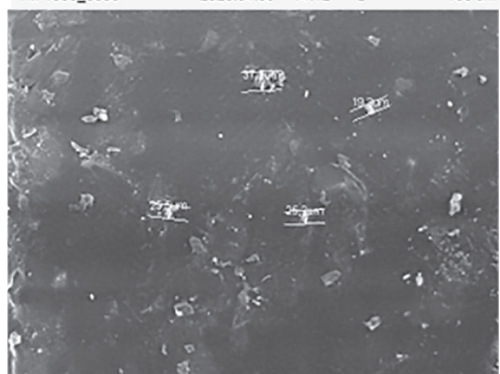
Образец	ДСК			ТГА
	$T_{\text{пл}}$ , °C	$\Delta H_m$ , Дж/г	$T_{\text{дестр.}}$ , °C	$T_{\text{дестр.}}$ , °C
ПЭ	112,9	75,98	474,0	476,8
ПЭ + 1 масс. % КОГГ	110,7	78,57	472,3	474,9
ПЭ + 5 масс. % КОГГ	114,7	80,39	483,8	486,4
ПЭ + 10 масс. % КОГГ	113,7	67,20	482,7	486,9
ПЭ + 15 масс. % КОГГ	111,2	64,13	486,0	497,9

Исследование термических свойств полимерных композиций осуществляли методами ДСК и ТГА (табл. 7, 8). Методом ДСК для ПЭ зафиксирован эндотермический пик с вершиной в интервале от 111°C до 114°C, который можно объяснить плавлением полимера. Степень кристалличности ПЭ, рассчитанная по ДСК, сначала возрастает до степени наполнения 5 масс.%, а затем – при наполнении 10 масс. % и 15 масс. % – снижается. С увеличением содер-

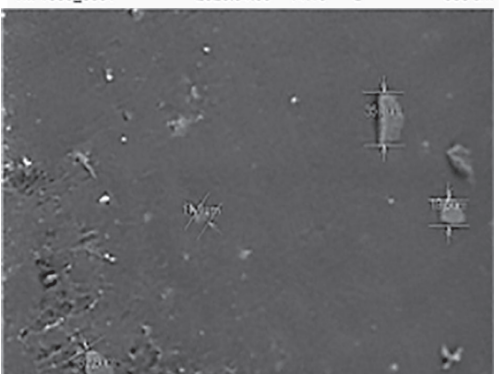
жания КОГГ термическая стабильность композиции ПЭ в целом возрастает, за исключением степени наполнения 1 масс.%. Разница в определении температуры деструкции полимера по данным ДСК и ТГА связана с фиксацией различных параметров (изменение теплового потока  $\Delta H$  и изменение массы образца  $\Delta m$  как функции температуры).



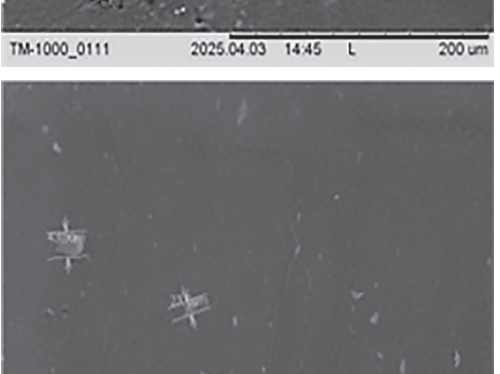
TM-1000\_0085 2025.04.03 14:12 L 100 μm



TM-1000\_0081 2025.04.03 14:10 L 500 μm



TM-1000\_0111 2025.04.03 14:45 L 200 μm



TM-1000\_0116 2025.04.03 14:48 L 500 μm

ПЭ +  
15 масс.% КОГГ

ПП +  
15 масс.% КОГГ

Рис. 4. СЭМ изображения композиций ПЭ и ПП с КОГГ.

Методом ДСК для ПП (табл. 8) зафиксирован эндотермический пик с вершиной около 160°C, связанный с плавлением. Полная деструкция ПП происходит при температуре 444°C. Также наблюдается небольшая разница температур деструкции ПП по данным

ДСК и ТГА (табл. 8). Температура плавления ПП композитов при добавлении КОГГ не изменяется, температура деструкции возрастает с увеличением концентрации наполнителя до 10 масс.%.

Таблица 8. Данные ДСК и ТГА для ПП и его композиций.

Образец	ДСК			ТГА
	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_m$ , Дж/г	$T_{дестр}$ , °C	$T_{дестр}$ , °C
ПП без наполн.	159,4	51,48	444,7	447,6
ПП + 1% КОГГ	158,1	59,17	400,4	440,7
ПП + 5% КОГГ	158,6	39,84	442,8	461,9
ПП + 10% КОГГ	159,6	35,83	467,6	470,1
ПП + 15% КОГГ	156,0	38,07	453,9	470,1

#### Заключение

В результате проведенных исследований выявлены основные особенности компонентного состава КОГГ. Содержание асфальтенов в КОГГ составляет 48,6 масс.%, смол – 14,3 масс.% и углеводородов – 23,2 масс.%. Кроме того, в составе КОГГ присутствует небольшое количество карбенов (7,9 масс.%) и карбонидов (6,0 масс.%), которые представляют собой полимерные молекулы асфальтенов линейного и сетчатого строения.

Результаты сопоставительного анализа асфальтенов и смол КОГГ методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии МАЛДИ, элементного анализа, ТГА, ЭПР и ААС позволяют предположить, что в их составе в основном присутствуют новообразованные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты в условиях гидрокрекинга. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что асфальтены и смолы КОГГ отличаются меньшими значениями молекулярной массы в сравнении с аналогичными компонентами гудрона, при этом асфальтены КОГГ в данном случае имеют близкие характеристики со смолами гудрона.

Введение КОГГ в полиэтилен и полипропилен приводит к повышению значений их ПТР, что связывается с пластифицирующим действием асфальтенов и смол, являющихся основными компонентами данного остатка. С учетом выявленных особенностей состава и структуры асфальтенов и смол КОГГ можно предположить их более эффективное распределение в неполярной матрице полиолефинов и снижение межмолекулярных взаимодействий в системе. При этом изменяются не только текучесть расплава, но и прочностные (снижение прочности), деформационные (снижение остаточного удлинения) и теплофизические (повышение температуры деструкции) свойства. Таким образом, КОГГ можно рассматривать в качестве удешевляющего наполнителя при получении композиционных полимерных материалов на основе полиолефинов для производства изделий неотчетливого назначения.

#### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

#### Финансирование работы

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

#### Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2024. 280 с.
2. Салахов И.И., Калугина Е.В., Моисеевская Г.В., Масленников И.И., Камаев Д.В., Закиров И.Ф., Фатыхов М.Г. Влияние характеристик технического углерода на свойства концентратов полиэтиленового компаунда и труб на его основе // Пластические массы. 2017. №11–12. С. 30–35. EDN: YQRKIN.
3. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом // Пластические массы. 2002. №10. С. 26–28.
4. Zhansakova K.S., Mitryaeva N.S. & Strizhak E.A. Study of the effect of carbon black pigment grades on properties of polypropylene-based composites // Oil and Gas Engineering. 2018. V. 2007(1). 040016. DOI:10.1063/1.5051943.

5. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Ковалева А.Н., Цветкова К.С. Характеристики дисперсных частиц шунгита и проектирование составов наполненных полимерных композиционных материалов с разными типами структур и свойствами // Пластические массы. 2024. №4. С. 31–37. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-31-37.
6. Eterigho-Ikelegbe O., Yoro K.O., Bada S. Coal as a filler in polymer composites: a review // Resources, Conservation and Recycling. 2021. V. 174. 105756. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105756.
7. Стручкова Т.С., Васильев А.П., Охлопкова А.А., Павлова Е.И., Алексеев А.Г. Исследование влияния талька и технического углерода на структуру и свойства политетрафторэтилена // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7(4). С. 39–49. DOI: 10.32864/polymmattech-2021-7-4-39-49.
8. Ok S., Samuel J., Bahzad D., Safa M. A., Hejazi M. A., Trabzon L. The Asphaltenes: State-of-the-Art Applications and Future Perspectives in Materials Science // Energy & Fuels. 2024. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c00060.
9. Kamkar M., Natale G. A review on novel applications of asphaltenes: A valuable waste // Fuel. 2021. V. 285. 119272. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119272.
10. Eshraghian A., Kamkar M., & Sundararaj U. Asphaltene/polymer composites: Morphology, compatibility, and rheological properties // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2023. V. 101(3). P. 1421–1439. DOI:10.1002/cjce.24564.
11. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Galikhanov M.F., Zaripov R.B., Spiridonova R.R., Yakubov M.R., Borisov D.N. Potential of industrial symbiosis of petroleum residues and recycled polyethylene // Petroleum Science and Technology. 2024. V. 43(1). P. 1–18. DOI:10.1080/10916466.2024.2353279.
12. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R. Heavy oil residues: application as a low-cost filler in polymeric materials // Civil Engineering Journal. 2019. V. 5(12). P. 2554–2568. DOI:10.28991/cej-2019-03091432.
13. Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Borisova Y.Y., Borisov D.N., Galikhanov M.F., Ziganshin M.A., Yakubov M.R. Polyolefin composition materials filled with oil asphaltenes and their functionalized derivatives // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2020. Т. 13(3). С. 408–417. DOI:10.17516/1998-2836-0193.
14. Melekhina V.Y., Vlasova A.V., Ilyin S.O. Asphaltenes from Heavy Crude Oil as Ultraviolet Stabilizers against Polypropylene Aging // Polymers. 2023. V. 15(21). 4313. DOI:10.3390/polym15214313.
15. Siddiqui M.N., Redhwi H.H., Younas M., Al-Arfaj A.A., Hussain S., Naim M. Durability study of asphaltene-reinforced HDPE and LDPE composites under UV irradiation and local weathering exposure // Polymer Bulletin. 2021. V. 78, P. 4487–4503. DOI:10.1007/s00289-020-03326-w.
16. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. Asphaltenes: Absorbers and scatterers at near-ultraviolet–visible–near-infrared wavelengths // Energy & Fuels. 2017. V. 31(4). P. 3878–3884. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00114.
17. Konovnin A.A., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Idrisov M.R., Novikov M.A., Khramov A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K. Deep processing of heavy resids based on TAIF-NK JSC heavy residue conversion complex // Chem. Technol. Fuels Oils. 2023. V. 59, N1. P. 1–6. DOI: 10.1007/s10553-023-01493-w.
18. Khramov A.A., Idrisov M.R., Presnyakov V.V., Shigabutdinov R.A., Akhunov R.N., Novikov M.A., Konovnin A.A., Urazaikin A.S., Shigabutdinov A.K. Methods of Conversion of Residual Product of Combined Thermo-and Hydrocracking of Heavy Resid // Chem. Technol. Fuels Oils. 2023. V. 59, N1. P. 17–21. DOI: 10.1007/s10553-023-01496-7.
19. Богомолов А.И., Темянюк М.Б., Хотынцева Н.И. Современные методы исследования нефтей: справ. -метод. пособие. Л.: Недра. 1984. 431с.
20. Borisova Y.Y., Mironov N.A., Yakubova S.G., Borisov D.N., Kosachev I.P., Yakubov M.R. Application of ethylene tar as an additive in visbreaking of petroleum vacuum residue // Energy & Fuels. 2021. V. 35(19). P. 15684–15694. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02399.