

## АНОТАЦІЯ

**Демчук Ю. Я. Бітуми, модифіковані смолами, одержаними з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія. Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання – одержання високоякісних дорожніх бітумів, що модифіковані смолами, які отримуються з фенольної фракції кам'яновугільної смоли (КВС).

Проаналізовано досвід України і світу в застосуванні у промислових масштабах та розробленні нових різноманітних модифікаторів дорожніх бітумів. На основі огляду наукової та патентної літератури запропоновано напрямок проведення досліджень.

Опрацьовано стандартні та сучасні методики досліджень бітумів, їх модифікаторів, продуктів застосування бітумів, модифікованих полімерами (БМП), – бітумних емульсій (БЕ), литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС), асфальтобетонних сумішей. Визначено основні характеристики та склад сировини: залишкового (дистиляційного) нафтового бітуму БД 60/90; окисненого нафтового бітуму БНД 60/90; широкої фенольної фракції (ШФФ); вузьких фракцій, виділених з ШФФ (п.к.–185 °С та 185–к.к. °С). Опрацьовано та вдосконалено методики одержання фенол-крезол-формальдегідних смол з ШФФ, вузьких фракцій і виділених з них концентратів фенолу та/чи його похідних («сирі» феноли), БМП, БЕ, ЛЕМС.

Методом поліконденсації формальдегіду з ШФФ, фр. п.к.–185 °С і 185–к.к. °С і «сирих» фенолів були одержані новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли (ФіКС-Ф). Встановлено, що використання в процесі синтезу концентрованих фенолів («сирих» фенолів) дозволяє збільшити вихід смоли як на завантаження реактора, так і на вихідну фракцію, тому доцільно проводити синтез ФіКС-Ф з «сирих» фенолів, а не з використання ШФФ чи

вужьких фракцій. Недоцільно ділити ШФФ на дві вужчі фракції (п.к.–185 і 185–к.к. °С) та/чи використовувати у якості сировини виділені з них «сирі» феноли.

Встановлено, що для одержання ФіКС-Ф, яка надалі буде застосовуватися у якості модифікатора бітуму, доцільніше використовувати як каталізатор НСІ, оскільки бітум модифікований новолачною ФіКС-Ф, у порівнянні із резольною ФіКС-Ф, володіє більшою температурою розм'якшеності, адгезією з поверхнею скла та відповідає вимогам по однорідності.

Вивчено вплив чинників (масове співвідношення «сирі» феноли/формалін; вміст каталізатора (концентрованої хлоридної кислоти); температура; тривалість) на процес одержання ФіКС-Ф. Методом математичного моделювання визначено оптимальні умови одержання ФіКС-Ф, які дають змогу досягти максимального виходу смоли та необхідної її температури розм'якшеності. Також досліджено кінетичні закономірності процесу одержання ФіКС-Ф і показано, що при 60–100 °С та тривалості процесу 20–60 хв. середнє значення енергії активації становить 21 кДж/моль.

Було проведено порівняння ефективності ФіКС-Ф і промислових модифікаторів дорожніх бітумів. Визначено, що введення в склад бітуму як промислового полімеру типу СБС (Calprene 501М), так і ФіКС-Ф приводить до збільшення температури розм'якшеності та адгезії бітум-полімерної композиції до поверхні скла; ведення в склад бітуму як промислової адгезійної добавки (Wetfix VE), так і одержаної ФіКС-Ф дозволяє значно покращити зчеплення бітуму з поверхнями скла та щебеню.

Встановлено, що одержана смола ФіКС-Ф проявляє хороші зчеплювальні властивості з мінеральними матеріалами (щебенем/склом), суттєво покращує адгезійні властивості дорожніх бітумів, а БМП, у складі якого є 1 % мас. ФіКС-Ф, відповідає вимогам до товарного бітуму марки БНДА 60/90.

Також доведено, що введення в склад бітуму комплексу добавок (ФіКС-Ф, СБС та гудрон) дозволяє досягти значення температури розм'якшеності, пенетрації та еластичності одержаної бітум-полімерної композиції, які відповідають вимогам нормативних документів до марки БМКА 60/90-55.

З використанням вихідного та модифікованого ФіКС-Ф бітумів були виготовлені монофазні бітумні емульсії, відповідно, БЕ 1 та БЕ 2, БЕ 2а. Отримані БЕ як на основі вихідного, так і на основі модифікованого бітумів відповідають чинним нормативним документам, зокрема, БЕ 1 відноситься до марки ЕКП-60 (катіонна повільнорозпадна емульсія), а БЕ 2 та БЕ 2а до ЕКПМ-60 (катіонна модифікована повільнорозпадна емульсія).

Було вивчено можливість одержання та застосування ЛЕМС на основі вищевказаних бітумних емульсій. Встановлено доцільність застосування ЛЕМС на основі в'язучого, модифікованого ФіКС-Ф. Ефективність таких ЛЕМС підтверджується показником втрати матеріалу при вологому абразивному зносі, який є набагато нижчим, аніж у ЛЕМС на основі вихідного (немодифікованого) бітуму БНД 60/90. Також БЕ на основі модифікованого в'язучого дозволяє отримати ЛЕМС, які володіють відмінними адгезійними властивостями шару зносу і, відповідно, хорошою довговічністю покрить.

Вивчено можливість одержання та застосування асфальтобетонних сумішей на основі бітумів, модифікованих ФіКС-Ф. Встановлено, що введення в кількості 1 % мас. смоли до бітуму знижує показник водонасичення в два рази та збільшує коефіцієнт довготривалої водостійкості асфальтобетону після 15 та 30 діб. Асфальтобетонам з добавкою ФіКС-Ф притаманні вищі показники границі міцності при стиску за температури 20 °С та 50 °С.

Досліджено можливий потенційний вплив бітумів, модифікованих ФіКС-Ф, які будуть застосовуватися у дорожньому покритті, на поверхневій воді навколишньої місцевості. Встановлено, що запропоновані смоли можуть використовуватися для виробництва дорожніх покриттів як компоненти в'язучих сполук і не спричинювати при цьому понаднормового забруднення довкілля.

На основі результатів досліджень була запропонована принципова технологічна схема одержання модифікованих ФіКС-Ф бітумів і показана доцільність застосування останніх у дорожньому виробництві.

**Ключові слова:** бітум, модифіковані бітуми, адгезійна добавка, фенольна фракція, феноло-крезол-формальдегідна смола.

## SUMMARY

***Demchuk Yu. Ya. Bitumen modified by resins obtained from phenolic fraction of coal tar. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.***

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 161 – chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation research solved an important scientific and practical problem – the production of high-quality road bitumen modified with resins obtained from the phenolic fraction of coal-tar pitch (CTP).

The experience of Ukraine and the world experience in the application on an industrial scale and the development of new various modifiers of road bitumen are analyzed. Based on a review of scientific and patent literature, the direction of research has been proposed.

The standard and modern research methods for bitumen, its modifiers, bitumen based products, polymer modified bitumen (PMB), bituminous emulsions (BE), slurry surfacing mixes (SSM) and pavement have been examined. The main characteristics and composition of raw materials were determined: distilled petroleum bitumen BD 60/90; oxidized petroleum bitumen BND 60/90; wide phenolic fraction (WPhF); narrow fractions distilled from WPhF (initial boiling point–185 °C and 185 °C–final boiling point). The methods of obtaining phenol-cresol-formaldehyde resins from WPhF, narrow fractions and distilled from them concentrates of phenol and/or its derivatives ("raw" phenols), PMB, BE, SSM were examined and improved.

Novolac phenol-cresol-formaldehyde resins (PhCR-F) were obtained *via* polycondensation of formaldehyde with WPhF, initial boiling point–185 °C and 185 °C–final boiling point fractions, as well as "raw" phenols. When using concentrated phenols ("raw" phenols) in the synthesis, the resin yield relative to the reactor load and the initial fraction was found to be increased, so it is advisable to synthesize PhCR-F using "raw" phenols rather than using WPhF or narrow fractions. It is impractical to divide WPhF into two narrower fractions (initial boiling point–185 °C and 185 °C–final boiling point) and/or to use as raw materials the "raw" phenols produced from them.

In order to obtain PhCR-F, which will be further used as a bitumen modifier, it is more appropriate to use a HCl catalyst, because the bitumen modified with novolac PhCR-F, in comparison with resol PhCR-F, has a higher softening temperature, adhesion and homogeneity.

The influence of factors ("raw" phenols/formalin weight ratio, catalyst (concentrated hydrochloric acid) content, temperature and duration) on the process of PhCR-F obtaining has been studied. The method of mathematical modelling was used to determine the optimal conditions for obtaining PhCR-F, that allow to achieve the maximum resin yield and required softening temperature. The kinetic regularities of obtaining PhCR-F were investigated and the average value of the activation energy was found to be 21 kJ/mol at 60–100 °C for 20–60 minutes.

The efficiency of PhCR-F was compared with industrial modifiers of road bitumen. It was determined that the introduction in the bitumen composition of both SBS industrial polymer (Calprene 501M) and PhCR-F leads to an increase in the softening temperature and adhesion to the glass surface; the introduction of an industrial adhesive additive (Wetfix BE) and the resulting PhCR-F can significantly improve the adhesion of bitumen to the glass surface and gravel.

It was found that PhCR-F exhibits good adhesion properties to mineral materials (gravel/glass) and significantly improves the adhesive properties of road bitumen. Moreover, PMB with 1 wt.% of PhCR-F meets the requirements for commercial bitumen BNDA 60/90.

It was also proved that the introduction of a complex additive (PhCR-F, SBS and tar) into bitumen allows to achieve the values of softening temperature, penetration and elasticity for the resulting bitumen-polymer composition, which meet the requirements of regulations to the brand BMKA 60/90-55.

Using the original and PhCR-F modified bitumen, the monophasic bitumen emulsions were created: BE 1 and BE 2, BE 2a, respectively. The resulting BE comply with current regulations, in particular, BE 1 belongs to the brand EKP-60 (cationic slow-dissolving emulsion); BE 2 and BE 2a – to EKPM-60 (cationic modified slow-dissolving emulsion).

The possibility of obtaining and using SSM based on the above bitumen emulsions has been studied. The expediency of using SSM based on PhCR-F modified bitumen was established. The efficiency of such SSM was confirmed by the rate of material loss during wet abrasive wear, which was found to be much lower than those for SSM based on the original (unmodified) bitumen BND 60/90. Moreover, SSM based on PhCR-F modified bitumen have excellent adhesive properties and, accordingly, good durability of thin-layer coatings.

The possibility of obtaining and using asphalt concrete mixtures based on PhCR-F modified bitumen has been studied. It was established that the introduction of 1 wt.% of resin to bitumen reduces the water saturation index twice and increases the coefficient of long-term water resistance after 15 and 30 days. Asphalt concrete with PhCR-F, there are typically higher indexes of compression tensile strength at 20 °C and 50 °C.

The possible effect of PhCR-F modified bitumen, which will be used for pavement, on the surface water of the surrounding area has been investigated. It was found that the proposed resins can be used for the production of pavements as the binder components which do not cause excessive pollution.

Based on the results of research, a basic technological scheme for obtaining PhCR-F modified bitumen was proposed and the feasibility of its using in road production was shown.

**Keywords:** bitumen, modified bitumen, adhesion promoter, phenolic fraction, phenol-cresol-formaldehyde resin.